



HAL
open science

Fluctuations quantiques dans des systèmes de spins et de charges en interaction

Karim Ferhat

► **To cite this version:**

| Karim Ferhat. Fluctuations quantiques dans des systèmes de spins et de charges en interaction. Autre [cond-mat.other]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAY087 . tel-01799669

HAL Id: tel-01799669

<https://theses.hal.science/tel-01799669>

Submitted on 25 May 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE la Communauté UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique théorique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Karim Ferhat

Thèse dirigée par **Laurence Magaud**
et codirigée par **Franck Balestro**

préparée au sein de **l'Institut Néel, CNRS**
et de **l'École Doctorale de Physique, Grenoble**

Fluctuations quantiques dans des systèmes de spins et de charges en interaction

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

Mr. Benjamin Canals

Directeur de recherche, Institut Néel, CNRS (France), Président

Mr. Andreas Honecker

Professeur, Université de Cergy-Pontoise (France), Rapporteur

Mr. Marco Affronte

Professeur, Université de Modène (Italie), Rapporteur

Mme. Marie-Bernadette Lepetit

Directrice de recherche, Institut Néel, CNRS, Institut Laue Langevin (France),
Examinatrice



*Aux jeunes esprits qui forgeront les idées de demain.
À Aydan, Yan, et Zacharie.*

Remerciements

Ce manuscrit étant l'aboutissement de quatre années de travail, il perdrait de son sens s'il ne permettait pas d'entrevoir la contribution des nombreuses personnes qui se cachent derrière l'accomplissement de cette belle expérience. À cet égard, je souhaite ici remercier tous les acteurs de ces quatre années de thèse, où j'ai pu exprimer on ne peut plus pleinement ma passion pour la physique.

Merci aux membres de mon jury de thèse...

Merci aux rapporteurs pour leur rapports détaillés, et à chacun d'entre eux d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit. Je vous remercie aussi de m'avoir autorisé à défendre mes travaux de thèse, et de m'avoir accordé le titre de Docteur. Enfin, merci à **Benjamin** d'avoir accepté de présider le jury.

Merci à mes collègues de travail...

Ces remerciements s'adressent à chacune des personnes de l'Institut Néel et autres laboratoires que j'ai pu côtoyer durant de longues discussions scientifiques, ou encore tout simplement au travers de "bonjour" accueillants et souriants dans un couloir.

Merci aux membres de l'équipe "**PhyStat**" au sein de laquelle j'ai travaillé sans frustration aucune sur la physique des systèmes frustrés. Merci à **Arnaud** de m'avoir fait découvrir cet univers passionnant pendant mes années de Master.

Merci aux membres de l'équipe "**Systèmes hybrides**" de m'avoir permis de découvrir ces structures à base de graphène, qui sont aussi amusantes à regarder qu'à étudier. Je remercie ma directrice de thèse **Laurence** de m'avoir permis de prétendre au titre de Docteur.

Merci à l'ensemble des membres de l'équipe "**NanoSpin**" d'avoir offert au jeune théoricien que j'étais une place au sein de leur groupe d'expérimentateurs chevronnés. Merci à **Franck** de nous avoir permis à **Clément** et moi-même d'apporter au cours d'une belle histoire d'amitié, notre modeste contribution au domaine de l'information quantique.

Je remercie aussi et particulièrement l'ensemble des **ITs de Néel**, mais aussi le personnel de l'école / du **collège doctoral** sans qui nous ne pourrions faire ce travail qui nous passionne au quotidien.

Merci à ces mentors, ces enseignants et ces chercheurs qui m'ont inspiré...

Béatrice Grenier, merci d'être une enseignante aussi dévouée,

Et merci pour ta pédagogie des plus soignées.

Frank Hekking, merci pour vos précieux enseignements de physique quantique avancée.

Ils sont et ont été irremplaçables pour le jeune physicien en herbe que je suis.

Frédéric Faure, merci pour ces enseignements novateurs de la physique mathématique,

Et d'avoir su si bien ramené ces précieux concepts dans notre univers de physicien.

Jean-Paul Berland, merci de m'avoir transmis votre goût pour la physique,

Et montré que cette dernière est une source de divertissement et d'épanouissement sans limite.

Laetitia Marty, merci de nous avoir invité à organiser les RJP 2016.

Merci aussi à l'ensemble des membres de la **Société Française de Physique**.

Pierre Molho, merci de faire de la cafétéria du bâtiment K un lieu de vie et d'échange.

Lieu où nombre d'idées prennent naissance, et nombre de nouvelles rencontres se font.

Rafik Ballou, c'est un privilège d'avoir pu échanger avec un scientifique des plus accomplis.

Merci pour ces voyages dans tes différents univers, toujours contés avec finesse et pédagogie.

Virginie Simonet, merci pour ta joie de vivre communicatrice et tes sourires expansifs.

Merci d'insuffler ta dynamique participant à faire du labo un environnement riche en échanges.

Merci à mes amis physiciens...

Merci en premier lieu à l'ensemble de mes amis de l'Institut Néel, du CEA, de l'ILL et autres laboratoires d'avoir offert une dimension supplémentaire à ces réjouissantes années de thèse.

Alex et Gogo, merci pour toutes ces conversations passionnées et passionnantes.

Alex, merci à toi pour ton sens de la répartie unique dont on se délecte toujours insatiablement.

Gogo, merci à toi pour tes galettes confectionnées par tes habiles mains bretonnes.

Alexis, au plaisir d'avoir pu partager la webteam, les RJP, et autres beaux moments avec toi.

C'est tout autant un plaisir que tu aies partagé tes délicieux "cooki-lexis" avec nous.

Chloé et Piou, merci pour ces vacances à Esparron pleine de soleil et de bonne humeur.

Je suis heureux que de fil en aiguille, nos chemins aient pu se rencontrer.

Émile, merci d'avoir été une super cobureau, collègue, et surtout amie.

Ioan, merci d'avoir été un ami formidable ainsi que le grand-frère de thèse rêvé.

Merci à vous deux pour tous ces petits moments de folie inoubliables entre cobureraux.

Je repense avec nostalgie à tous ces heureux souvenirs qui résonnent sûrement encore en K223.

Élie, merci pour toutes nos discussions toujours plus enrichissantes les unes que les autres, Où j'ai pris plaisir à dessiner avec toi des réseaux kagome sur l'ensemble des tableaux du labo.

Laure, j'admire pleinement la joyeuse physicienne aussi humble qu'étourdissante que tu es. Merci d'avoir employé ton talent à la construction de ce fabuleux labyrinthe pour José-Ioan.

Matt, j'aime inlassablement partager mon envie de comprendre et d'apprendre avec toi. Je te remercie d'avoir très largement contribué à renforcer ma passion pour la physique.

Mawine, merci d'être cette personne avec qui il est si facile de passer un agréable moment. Merci pour cette collocation de fortune qui restera un souvenir des plus sympathiques.

Olivier, j'apprécie beaucoup ce talentueux physicien expérimentateur et théoricien que tu es. Ta passion pour la belle physique fait de toi un médiateur et orateur des plus agréables à écouter.

Sylvain, merci pour ta bonne humeur inconditionnelle. Merci pour ton humour sarcastique des plus savoureux.

Yannou, on prend naturellement et systématiquement plaisir à passer du temps avec toi. Merci pour ton incroyable cadeau de thèse devant lequel je ne finirai jamais de m'émerveiller. Il me laisse une trace indélébile de ta minutie et ton ingéniosité sans limites.

Nadejda, merci enfin à toi pour ton soutien et tes conseils toujours empreints de sagesse. Dans le monde de la recherche où tout reste encore à découvrir, il est exaltant de voir de grands esprits tels que le tien penché sur ce passionnant défi.

Je souhaite enfin remercier ma famille et amis de longue date...

À ma famille, merci de m'avoir apporté les moyens et le soutien nécessaires à la réalisation de mes ambitions.

À mes parents, merci de m'avoir donné cette éducation qui m'a permis de m'épanouir pleinement dans mes relations humaines et professionnelles. Merci à vous de m'avoir accordé la confiance et la liberté qui m'ont amené à emprunter cette voie dans laquelle je me suis tout autant épanoui. Et enfin, merci d'avoir éveillé dès mon plus jeune âge ma curiosité pour la compréhension des mécanismes du monde qui nous entoure.

Hop, Jim, Laz, et Tom, je ne vous remercierai jamais assez pour cette amitié idyllique qui nous unit, et d'avoir construit ce lien fraternel et si précieux qui me rattache à vous. Le bonheur et la plénitude que vous m'apportez au quotidien ont un côté rassurant, qui renforce cet état d'esprit qui me donne envie de toujours avancer dans la bonne humeur et la sérénité, en prenant soin de me donner jusqu'au bout les moyens de mes ambitions.

Ketty alias $|i\rangle$, je ne peux conclure qu'en te remerciant. Voilà maintenant sept belles années que nous faisons route commune, et je m'étonne encore de découvrir au quotidien la liste interminable des qualités que tu possèdes. Merci à toi de m'avoir apporté au cours de cette

thèse comme dans la vie, plus que je n'aurais pu demander, espérer, voire même imaginer. Je ferme aujourd'hui la dernière page d'une très belle histoire, et j'ai hâte d'en écrire une nouvelle à tes côtés. Chaque vie est précieuse et unique, alors merci à toi de me faire l'honneur de partager la tienne avec moi.

Introduction générale

Avant le 20^{ème} siècle, la physique reposait exclusivement sur les lois de la mécanique classique, lesquelles se sont avérées insuffisantes pour décrire grand nombre de phénomènes fondamentaux. Le besoin de théories allant au-delà de notre perception intuitive du monde qui nous entoure se manifeste particulièrement lorsque l'on étudie certains phénomènes à l'échelle microscopique. En effet, les principes de la physique classique tels que la localisation d'une unique particule insécable par exemple, sont mis en défaut à cette échelle. La description de phénomènes microscopiques se formalise par l'étude de degrés de libertés élémentaires, tels que par exemple la position d'une particule ou encore l'orientation d'un nano-aimant constitué d'une molécule unique. Il existe alors des fluctuations quantiques, se traduisant par la possibilité pour un degré liberté d'être simultanément dans plusieurs configurations incompatibles les unes avec les autres. Un tel degré de liberté est alors dit cohérent, et dans le cas de la position d'une particule, cette cohérence dite quantique consiste en un "don d'ubiquité" lui permettant d'être en plusieurs points de l'espace simultanément. Ces phénomènes quantiques en contradiction avec notre manière classique (c'est-à-dire non quantique) de percevoir intuitivement l'univers ont permis de comprendre de nombreux phénomènes naturels, mais aussi d'élaborer de nouvelles technologies jusqu'alors non envisageables. La raison pour laquelle l'univers nous semble régi par les lois de la mécanique classique, est que la cohérence quantique d'un degré de liberté est à notre échelle détruite par ses interactions avec son environnement thermiquement actif. En plus d'accroître notre compréhension de la nature telle que nous l'expérimentons quotidiennement, les fluctuations quantiques permettent dans des conditions adéquates (de basse température notamment), de mettre en avant de nouveaux phénomènes inattendus et intéressants tant sur le plan fondamental que sur celui des applications envisageables.

On présente dans ce manuscrit deux projets totalement indépendants, dont le premier explore de nouveaux états quantiques de la matière, alors que le second s'intéresse à la réalisation d'un algorithme quantique.

De même que l'on peut dresser un diagramme de phase en fonction de deux paramètres qui sont la pression et la température pour l'eau, on établit dans la première partie de cette thèse le diagramme de phase d'électrons en interactions coulombiennes, dans un cristal bidimensionnel de géométrie particulière appelée *kagome*. Ce diagramme est dressé en fonction de deux paramètres étant des interactions coulombiennes entre électrons : sur un même atome pour le premier, et sur des atomes voisins pour le second. Les énergies caractéristiques de ces deux interactions sont quantifiées par rapport à une énergie de référence, étant l'énergie caractéristique des effets quantiques. On met alors en avant quatre phases : deux sont nouvelles alors que les deux autres font le lien avec la littérature déjà existante, et sont en accord avec cette dernière. La première des deux nouvelles phases consiste en des chaînes d'électrons antiferromagnétiquement ordonnées. Une des propriétés remarquables est qu'alors que de telles structures sont habituellement stabilisées par des interactions dites de super-échange entre les moments magnétiques des électrons, ces interactions d'échange ont ici la propriété surprenante d'impliquer aussi la charge des électrons. La seconde phase consiste quant à elle en un cristal aimanté formé par la moitié des électrons. À l'intérieur de ce cristal sont piégées ce qui s'apparente à des bulles électroniques unidimensionnelles et inversement aimantées. Ces bulles sont de fait formées par l'autre moitié des électrons du système. Une bulle de savon est stabilisée par la tension de surface de la pellicule d'eau, combinée aux interactions surfaciques entre les molécules d'eau et de savon. Dans notre cas, les bulles électroniques sont elles stabilisées par les effets quantiques en leur sein, combinés aux interactions magnétiques entre les électrons des bulles et les électrons du cristal.

Dans le second projet abordé dans ce manuscrit, on s'intéresse à la réalisation d'un algorithme dit quantique. En informatique classique, l'information est encodée sous forme de degrés de liberté appelés *bits* et qui consistent en des micro-domaines pouvant s'orienter magnétiquement de haut en bas, ou de bas en haut. Ces deux configurations encodent alors les valeurs 0 et 1 du système binaire. Dans notre cas, nous nous intéressons à un aimant élémentaire (que l'on nomme *spin*), porté par le noyau d'une molécule appelée Terbium Double-Decker. Ce spin nucléaire possède deux particularités qui le distinguent d'un *bit* classique : la première est qu'il possède non pas deux mais quatre états d'aimantation indépendants, la seconde étant les effets quantiques que l'on peut induire expérimentalement sur le spin, afin de le manipuler au-delà de la limite classique. Il est ainsi possible de créer un état quantique appelé superposition parfaite d'états où le spin se retrouve simultanément dans ses quatre états indépendants, ce qui est contre-intuitif et interdit par les lois de la physique classique. Ce dernier état sert donc de

pont quantique permettant de passer plus efficacement d'un des quatre états classiques à un autre, ce qui permet d'outrepasser la vitesse limite des algorithmes classiques de recherche d'un élément dans une base de données.

Table des matières

I	Systèmes frustrés	9
1	Motivation et résumé	11
1.1	Motivation	11
1.2	Résumé des chapitres	12
2	Introduction au phénomène de frustration	15
2.1	Coloriage de réseaux frustrant et non frustrant	15
2.1.1	Définition de la frustration	15
2.1.2	Contrainte locale et désordre	16
2.1.3	Entropie extensive et dénombrement des configurations	20
2.2	Propriétés des systèmes frustrés	29
2.2.1	Champ de boucles	30
2.2.2	Facteur de structure du champ de boucles	34
2.3	Conclusion	40
3	La frustration de charges	41
3.1	Quelques mots sur la notion de fluctuations	41
3.1.1	Les différentes énergies en jeu	41
3.1.2	Les fluctuations thermiques	42
3.1.3	Les fluctuations quantiques	44
3.1.4	Conclusion et ouverture sur la suite	45
3.2	Émergence d'une frustration entre des degrés de liberté de charge	46
3.2.1	Modélisation des interactions coulombiennes	46
3.2.2	Le potentiel chimique	49
3.3	Lien avec les systèmes de spins	52
3.3.1	Émergence d'un degré de liberté de spin orbitalaire	52

3.3.2	Spin Ising perpendiculaire au plan du réseau kagome	55
3.3.3	<i>Spin Ice 1</i> et 2 revisitées	56
4	Modèle et méthode	63
4.1	Le modèle de Hubbard étendu	63
4.1.1	Isolants de bandes et isolants de Mott	67
4.1.2	Structure de bandes sur le réseau kagome	69
4.1.3	Contrainte locale et gaps de Mott	76
4.2	L'approximation Hartree-Fock non restreinte	78
4.2.1	Définition et conséquences	78
4.2.2	Relation d'auto cohérence	81
4.2.3	Conclusion	84
5	Conclusion	87
A	Diagramme de phase du modèle de Hubbard étendu sur le réseau kagome $\frac{1}{3}$-rempli	89
II	Étude d'un aimant moléculaire	99
6	Motivation et résumé	101
6.1	Motivation	101
6.2	Modèle et approche	103
6.2.1	Nature des fluctuations quantiques	103
6.2.2	De l'Hamiltonien exact à celui de champ moyen	104
6.2.3	Lien entre le modèle et les expériences	105
6.3	Résumé des chapitres	106
7	Le spin électronique de l'ion Tb^{3+}	109
7.1	Les différentes interactions en jeu	109
7.1.1	Cortège électronique de l'ion terbium	109
7.1.2	Rôle des ligands	110
7.1.3	Rôle du noyau	111
7.1.4	Rôle de l'expérimentateur	112
7.2	Origine du degré de liberté de spin électronique	112
7.2.1	Effet du potentiel coulombien	112
7.2.2	Les nombres quantiques	113

7.2.3	Corrélations entre les électrons	115
7.2.4	Conclusion	117
7.3	Champ des ligands : brisure de la symétrie sphérique	117
7.3.1	Symétries et choix d'un axe de quantification	118
7.3.2	Le champ de ligand	118
7.4	Interaction Zeeman : brisure de la symétrie de renversement du temps	121
7.4.1	Interaction Zeeman avec un champ extérieur	121
7.4.2	Dynamique du spin électronique	123
7.4.3	Interaction Zeeman avec le spin nucléaire	127
8	Lecture électrique d'un spin électronique unique	131
8.1	Les ligands et leur rôle de boîte quantique	131
8.1.1	Transistor à électron unique	131
8.2	Interaction Zeeman	137
8.2.1	Interaction entre les spins électronique et de la boîte quantique	137
8.2.2	Conclusion	140
B	Lecture d'un spin électronique unique par l'intermédiaire de son couplage à un puit quantique	143
9	Réalisation d'un algorithme quantique sur un spin nucléaire	151
9.1	Manipulation du spin nucléaire	152
9.1.1	Description de l' Hamiltonien d'interaction	152
9.1.2	Hamiltonien et contraintes expérimentales	153
9.2	Recherche d'un élément dans une base de données	156
9.2.1	Définition de la base de données	156
9.2.2	Définition du problème	157
9.2.3	Le rôle du spin nucléaire	158
9.2.4	Recherche par un algorithme quantique	158
9.3	Évolution et mesure d'un état quantique	161
9.3.1	Évolution d'un état quantique	161
9.3.2	Mesure d'un état quantique	164
9.4	Réalisation d'une porte de Hadamard	170
9.4.1	Porte d'Hadamard pour un qubit	170
9.4.2	Porte de Hadamard pour un qudit	174
9.4.3	Trajectoire du spin nucléaire durant l'algorithme de Grover	175
9.4.4	Conclusion	175

10 Conclusion	179
C Mise en œuvre d'un algorithme de Grover par manipulation d'un aimant moléculaire unique	181
Bibliographie	189
Annexe A Facteur de structure	193
Annexe B Description effective du champ de ligands	195

Partie I

Systemes frustrés

Motivation et résumé

1.1 Motivation

Lorsque l'on observe un ensemble quelconque d'objets arrangés de manière raisonnée et logique les uns par rapport aux autres, on peut proposer comme définition de l'ordre une disposition régulière de ces objets dans l'espace. Il en est de même pour les degrés de liberté de la matière. En effet, si on considère un ensemble d'électrons qui doivent se placer sur un nombre plus grand d'orbitales atomiques (degrés de liberté de position), ces derniers peuvent se disposer de manière ordonnée les uns par rapport aux autres (corrélations), dès lors qu'il existe une logique permettant de placer chacun d'entre eux régulièrement par rapport aux autres (interactions). Une telle interrelation entre les degrés de liberté de position des électrons peut avoir pour origine la répulsion coulombienne entre leurs charges. Des orbitales atomiques ordonnées à longue portée¹ forment ce que l'on appelle un cristal. Il existe une grande variété de géométries de cristaux, dont chacune est un arrangement ordonné possible des atomes et donc de leurs orbitales. La géométrie du cristal combinée à la forme des interactions entre les électrons va alors déterminer la manière dont ces derniers vont se disposer sur les orbitales atomiques. Lorsqu'il existe des interactions de paires et que toutes celles-ci sont simultanément satisfaites au mieux, les électrons vont alors se positionner sur les orbitales suivant un ordre à longue portée. Néanmoins, il existe des géométries où ces derniers ne peuvent pas satisfaire simultanément toutes leurs interactions de paires, et on parle alors de frustration. La conséquence est donc qu'en dépit de l'existence d'une logique stricte d'arrangement des électrons les uns par rapport aux autres, le système peut ne pas parvenir à s'ordonner à longue portée, mais seulement à courte portée (tel que c'est le cas pour un liquide). C'est ce deuxième cas qui va nous intéresser dans cette thèse,

¹On parle d'ordre à longue portée dès lors que la position d'une orbitale est strictement corrélée à la position de n'importe quelle autre arbitrairement éloignée de la première.

ainsi qu'une autre propriété des électrons appelée fluctuations quantiques. En effet, un électron n'est pas soumis aux lois de la mécanique classique, du fait qu'il existe des fluctuations dites quantiques de la position de l'électron. Des fluctuations thermiques se traduiraient par des déplacements des électrons d'une position à une autre, du fait que ces derniers peuvent prélever ou céder de l'énergie à un bain thermique (thermostat). Les fluctuations quantiques ont quant à elles un effet différent et contre-intuitif, qui n'est autre que la capacité pour un électron d'être simultanément en plusieurs points de l'espace (sur plusieurs orbitales atomiques dans notre cas). Ce dernier n'est donc plus décrit classiquement par un point dans l'espace, mais par ce que l'on appelle une fonction d'onde. Cette dernière décrit donc une particule élémentaire se trouvant simultanément dans plusieurs états associés à son degré de liberté de position, ou de n'importe quel autre degré de liberté. De telles fluctuations interviennent spontanément du fait qu'elles permettent au système d'abaisser son énergie au-delà de la limite classique. Finalement, bien que les interactions conduisent à un arrangement désordonné des électrons, les fluctuations quantiques de leur position peuvent contre-intuitivement induire un ordre à longue portée. Cette propriété remarquable des fluctuations à faire émerger un ordre à partir du désordre est, de fait, appelée *ordre par le désordre* [1]. L'objet de cette partie est de montrer que pour une géométrie bidimensionnelle particulière appelée kagome, ce mécanisme conduit à l'émergence d'états électroniques aux propriétés inhabituelles.

1.2 Résumé des chapitres

Cette partie se décompose en trois chapitres, suivis d'une publication. Les trois chapitres 2, 3, et 4, introduisent des concepts et résultats préliminaires propres aux systèmes frustrés dans un cadre général, alors que la publication A établit un diagramme de phase relatif à un système frustré particulier. Le premier de ces trois chapitres vise à introduire la frustration de manière simple et détachée d'un système physique particulier, et ce par le biais d'un problème de coloriage de réseaux de disques. Cette approche permet de se concentrer sur l'origine des règles d'arrangement qui peuvent conduire à de la frustration pour certaines géométries. On s'intéressera de plus aux propriétés induites par le phénomène de frustration, notamment l'absence d'un ordre à longue portée en dépit de l'existence d'une logique de coloriage bien définie. Dans le chapitre 3, on se rapprochera du système physique qui nous intéressera dans la publication A. On expliquera comment les interactions coulombiennes entre des électrons peuvent mener à de la frustration telle qu'elle a été introduite dans le chapitre 2. On fera de plus le lien avec les modèles de spins frustrés qui représentent la grande majorité de la littérature concernant les systèmes frustrés. Enfin, dans le chapitre 4, on définira brique par brique le modèle qui sera étudié dans la publication A. Alors que c'est la charge de l'électron

qui joue un rôle dans la frustration telle qu'elle a été introduite dans les chapitres 2 et 3, on introduira le degré de liberté de spin intrinsèque de l'électron en précisant ce qu'il implique du point de vue des interactions coulombiennes. Enfin, on introduira les fluctuations quantiques électroniques, lesquelles sont en compétition avec les interactions coulombiennes de paires. Une fois le modèle établi, on s'intéressera dans ce même chapitre à la méthodologie utilisée pour étudier ce dernier dans la publication A. En ce qui concerne la publication A en elle-même, elle se focalise sur l'étude numérique du modèle de Hubbard étendu. Un diagramme de phase présentant quatre phases dont deux nouvelles est présenté. Cette publication décrit de plus les mécanismes physiques qui permettent d'expliquer la stabilité des différentes phases en présence, et ce grâce à des modèles effectifs (issus de théories de perturbation) et de fonctions d'onde d'essai. Ces deux derniers permettent de décrire l'état fondamental dans différents régimes de très forte répulsion coulombienne devant les fluctuations quantiques.

Introduction au phénomène de frustration

2.1 Coloriage de réseaux frustrant et non frustrant

2.1.1 Définition de la frustration

Dans ce premier chapitre, nous nous intéresserons au phénomène de frustration. Afin de comprendre ce dernier, il n'est pas nécessaire d'introduire un contexte physique particulier. J'introduis donc dans ce premier chapitre un *jeu* géométrique simple qui permet dans un premier temps de définir le phénomène de frustration, et dans un second temps d'étudier les propriétés relatives à ce dernier. En effet, on considère un réseau de nœuds (représentés par des disques), où les nœuds plus proches voisins sont reliés par des liens (représentés par des traits). On souhaite alors colorier chaque disque en blanc ou en noir. Dans ce but, on introduit alors deux règles qui se doivent d'être respectées (si possible), et ce d'après un ordre de préférence étant celui dans lequel elles sont énoncées.

- *Règle 1* : les disques voisins ne doivent pas être de la même couleur. Ainsi, si un disque est blanc on préférera colorier son voisin en noir, et réciproquement.
- *Règle 2* : on préférera colorier un disque en noir plutôt qu'en blanc.

On remarquera alors que la première règle introduit une interrelation particulière entre deux disques voisins (appelée interaction en physique), et que la deuxième joue un rôle différent consistant à rendre les disques blancs et noirs non équivalents (elle joue le rôle d'un potentiel thermodynamique dit chimique en physique). Le but de ce chapitre est donc de décrire le coloriage des deux réseaux, illustré sur la figure 2.1. De plus, on étudiera les propriétés qui en découlent en fonction des deux géométries des réseaux. Le premier réseau 2.1-a est appelé

réseau carré alors que le second est quant à lui appelé réseau kagome ¹. Comme nous allons le voir par la suite, un système est dit frustré dès lors que les interactions entre les disques (décrites par la première règle) ne peuvent pas être toutes satisfaites simultanément ². En revanche, l'absence de frustration se traduit au contraire par la capacité à satisfaire au mieux et simultanément toutes les interactions.

2.1.2 Contrainte locale et désordre

Notion de contrainte locale

Une notion clef permettant d'appréhender ce problème de coloriage est la notion de contrainte locale. Cette contrainte locale est mise en évidence lorsque l'on essaye de simplifier notre problème en découpant notre réseau en plusieurs briques élémentaires équivalentes et de plus petite taille possible. Dans le cas du réseau carré (figure 2.1-a), ces briques sont en fait des carrés de quatre disques (figure 2.2-a). Dans le cas du réseau kagome (figure 2.1-b), ces briques sont alors des triangles de trois disques (figure 2.2-b). Dans le premier cas, les disques de la brique carrée peuvent être coloriés en respectant parfaitement la première règle puisque tous les disques voisins sont de couleurs différentes (voir figure 2.2-a). On remarque de plus que la seconde règle ne joue pas de rôle dans ce cas puisque la première prioritaire est suffisante pour colorier les disques du carré sans ambiguïté. En revanche dans le second cas, il est impossible de respecter parfaitement la première règle puisqu'au mieux, deux disques voisins d'une des trois paires seront de la même couleur. On parle alors de frustration au sens où il est impossible de satisfaire au mieux toutes les interactions simultanément [2, 3]. On qualifie cette dernière de frustration géométrique [4, 5], puisqu'elle est induite pour les règles de coloriage énoncées précédemment par la géométrie du triangle. La seconde règle joue alors ici un rôle fondamental puisqu'elle a pour effet de privilégier une solution avec deux disques voisins noirs et le troisième blanc, plutôt qu'une solution avec deux disques blancs et un noir. On constate alors qu'elle induit partiellement de l'ordre puisqu'elle lève une ambiguïté. Le choix restant concerne alors, quelle interaction ne pas satisfaire (cette dernière est représentée par un lien rouge sur la figure 2.2-b) au profit des deux autres du triangle. Ainsi on a pu mettre en évidence pour une brique élémentaire du réseau, les solutions qui respectent au mieux nos règles de coloriage (voir figure 2.2). Autrement dit, on a pu montrer quelle est la manifestation locale (sur une brique élémentaire du réseau) de ces règles :

¹Ce dernier est appelé ainsi en référence à des paniers japonais dont le tissage est exécuté de manière à produire un motif dont la forme est celle décrite par les liens du réseau.

²C'est-à-dire que toutes les paires de disques voisins ne peuvent pas être de couleur différente.

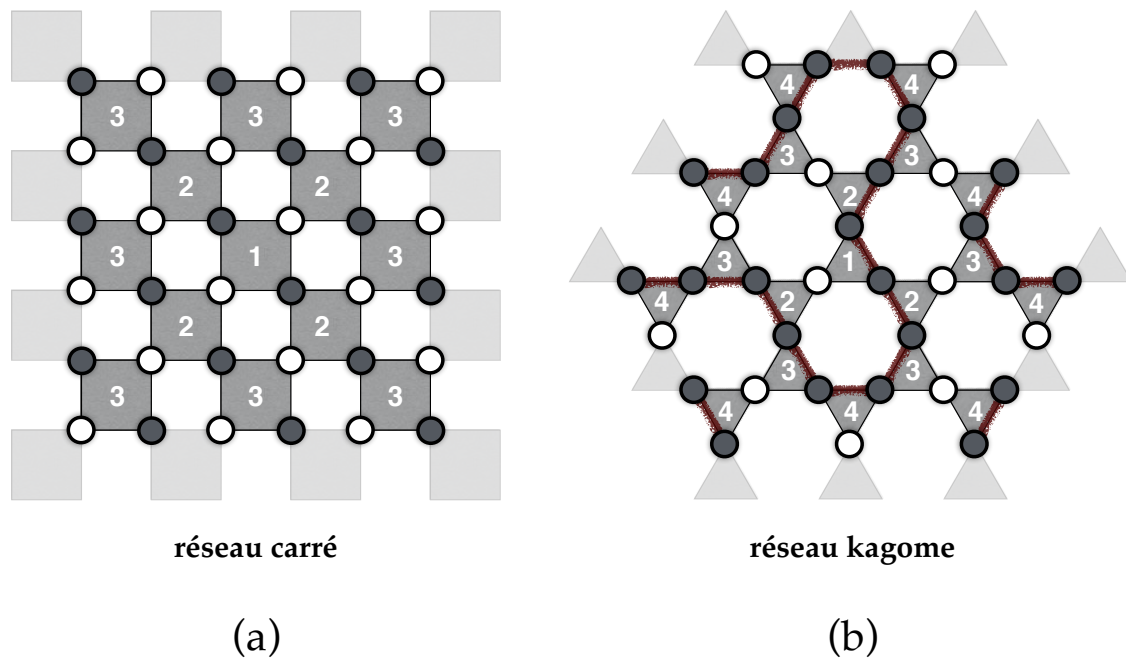


Figure 2.1: On illustre ici le coloriage des disques sur deux réseaux (a) et (b). La numérotation des carrés (respectivement des triangles) fournit un ordre possible de coloriage de disques se trouvant sur ces derniers. (a) Représentation du coloriage des disques se trouvant sur les nœuds d'un réseau carré conformément aux règles décrites dans le texte. Une fois les disques du premier carré (numéroté par un 1) coloriés, les autres disques ne peuvent être coloriés que d'une seule manière afin de respecter les deux règles de coloriage. On voit donc apparaître un ordre à longue portée, qui correspond à un coloriage en damier des disques du réseau. (b) Représentation du coloriage sur un réseau kagome. Contrairement au cas précédent, il arrive que plusieurs possibilités équivalentes permettent de respecter au mieux les règles de coloriage. Pour que nos choix n'aient pas d'influence sur la solution que l'on obtient, on choisira aléatoirement une possibilité parmi celles qui sont possibles. Ces processus stochastiques conduisent donc à un coloriage désordonné sur ce réseau.

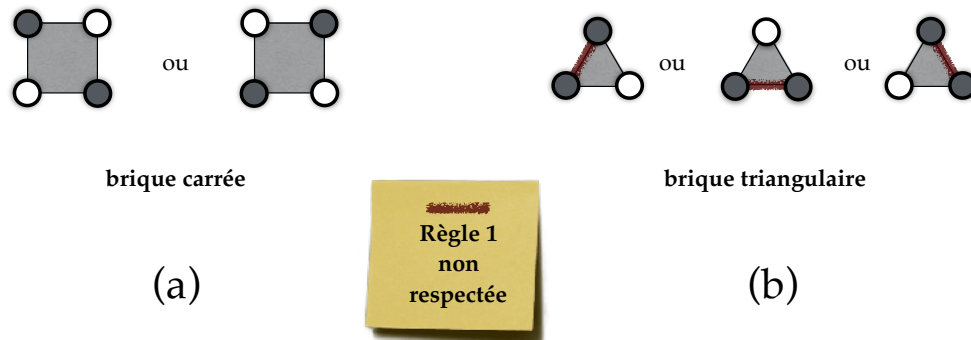


Figure 2.2: Cette figure s'intéresse au coloriage sur une brique carrée élémentaire du réseau carré (a) à gauche, et une brique élémentaire triangulaire du réseau kagome (b) à droite. (a) Il existe deux manières équivalentes de colorier les disques du carré de façon à respecter parfaitement la première règle de coloriage (chaque disque possède un voisin de couleur différente). (b) On remarque en coloriant un triangle qu'il est impossible de satisfaire parfaitement la première règle puisqu'au mieux, on aura une paire de disques voisins de la même couleur tel que l'illustre le lien rouge entre les deux disques. La deuxième règle de coloriage a pour effet ici de privilégier les triangles à deux disques noirs plutôt que ceux à deux disques blancs.

- un carré est contraint de posséder deux disques noirs et deux disques blancs (coloriés selon un motif de damier).
- un triangle est contraint de posséder deux disques noirs et un disque blanc.

Cette contrainte qui s'applique à nos briques élémentaires est de fait appelée contrainte locale. Bien que l'on puisse penser que le premier cas est similaire au second puisqu'il existe deux manières de colorier un carré, ce n'est pas le cas puisqu'il faut tenir compte du fait que les plaquettes élémentaires ne sont pas indépendantes les unes des autres, mais au contraire connectées par leurs sommets comme on peut le voir sur la figure 2.1. En effet, le choix d'un des deux coloriages d'un carré va alors prédéterminer le choix du coloriage de tous les autres comme nous allons le voir ensuite. Cependant, ce n'est pas le cas pour le deuxième réseau où la connexion entre les triangles ne suffit pas à sélectionner une unique solution, et ce du fait de la frustration. Autrement dit, le double choix initial pour le réseau carré ne présume pas d'un désordre, mais d'une invariance globale par permutation de tous les disques blancs avec tous les disques noirs (cette invariance correspond souvent à une symétrie de renversement du temps en physique).

Émergence d'un désordre dû à la frustration

Maintenant que l'on sait comment se manifestent nos règles de coloriage localement, il est nécessaire de comprendre comment elles vont se répercuter à plus grande échelle. Plus précisément, ce que l'on souhaite savoir ici est : quelle est la conséquence de la frustration à l'échelle du réseau entier ? Pour ce faire, on peut par exemple colorier les disques de tout notre réseau en procédant brique par brique dans l'ordre indiqué par les chiffres sur la figure 2.1. Pour colorier le premier carré (respectivement triangle), il suffit de choisir une brique autorisée par notre contrainte locale, lesquelles sont illustrées sur la figure 2.2-a (respectivement 2.2-b). Ensuite, on propage alors cette contrainte locale sur une brique voisine qui est connectée à la première par un sommet (elles ont donc un disque en commun). De fait, cela contraint le nombre de choix possibles pour propager notre contrainte locale :

- Dans le cas non frustré : nous ne pourrions faire qu'un seul choix possible puisque le disque en commun avec le premier carré va imposer le coloriage de tous les autres disques du second carré.
- Dans le cas frustré : il est possible que plusieurs choix s'offrent à nous, puisque sur chaque triangle il y aura à faire le choix d'une interaction à ne pas satisfaire. Ce choix doit alors être fait *aléatoirement*³, puisque la personne coloriant le réseau ne doit pas avoir d'influence sur la solution finalement obtenue : ceci n'aurait en effet pas de sens physique⁴.

Comme l'illustre donc la figure 2.1, en coloriant le réseau carré, on constate alors l'émergence d'un coloriage très particulier en damier où il y a autant de disques blancs que noirs du fait de la prédominance de la première règle⁵. Le coloriage de ce réseau est donc parfaitement ordonné à longue portée du fait que dès lors que la première brique a été coloriée, le coloriage de toutes les autres est alors prédéterminé. En revanche, pour le deuxième cas illustré par le coloriage du réseau kagome de la figure 2.1-b, on constate alors que contrairement au réseau non frustrant, aucun ordre particulier de coloriage n'apparaît [6] (article page 99). En effet, bien qu'il existe une relation entre les disques voisins qui dans le premier cas se propage de proche en proche suivant un arrangement relatif ordonné des disques à une distance arbitrairement grande les uns des autres (on parlera de corrélation à longue portée entre les degrés de liberté, c'est-à-dire entre les couleurs des disques), cette corrélation semble (pour décrire cela de manière qualitative)

³Le terme aléatoire est très important ici puisqu'il fait référence à la maximisation spontanée pour un système physique de son entropie. En effet, dès lors que deux configurations sont de même énergie, la probabilité d'observer l'une est strictement la même que celle d'observer l'autre.

⁴En anticipant sur la suite du manuscrit, il serait possible de montrer que toute décision extérieure et non aléatoire, va tendre à induire de l'ordre au sein de ce système (et donc à diminuer son entropie).

⁵Cette dernière est suffisante pour colorier tout le réseau, brique par brique, et ce sans ambiguïté.

s'atténuer dans la deuxième géométrie en fonction de la distance, puisque des choix aléatoires interviennent durant le processus de coloriage. C'est ce que l'on se propose de décrire plus rigoureusement dans ce qui suit.

2.1.3 Entropie extensive et dénombrement des configurations

Le fait que dans le second cas il soit nécessaire de faire des choix aléatoires tout au long du coloriage fait que le nombre de solutions finales possibles croît de manière (qualitativement) exponentielle⁶ en fonction du nombre de disques du réseau. Cette propriété est fondamentale et reliée à une grandeur physique appelée entropie. L'entropie est une grandeur thermodynamique (macroscopique) qui est une sonde du nombre de configurations accessibles au système. C'est cette première propriété physique des systèmes frustrés qui va nous intéresser ici.

Propagation déterministe ou non de la contrainte locale

Une petite parenthèse nécessaire pour justifier le choix qui va être fait ensuite est de remarquer qu'il n'est pas trivial de colorier aléatoirement un réseau bidimensionnel à géométrie frustrante, et ce en respectant au mieux les règles du jeu de coloriage. En effet dès lors que l'on essaye de le faire en coloriant les triangles de proche en proche comme illustré sur la figure 2.3, on peut aboutir à des situations où l'on ne peut plus satisfaire au mieux les règles de coloriage pour un triangle, c'est-à-dire suivant une des trois solutions de la figure 2.2-b. La probabilité d'aboutir à une telle situation croît qualitativement exponentiellement avec la taille du réseau, et c'est pourquoi il est difficile de dénombrer exactement toutes les configurations sans défauts accessibles lorsque la taille d'un système est "trop" importante. Si l'on essaye de le faire, la plupart des solutions que l'on mettra en évidence seront des solutions comportant donc un nombre moyen de défauts qui croît avec le nombre de triangles du réseau. La probabilité de construire une solution respectant la contrainte locale sur chaque triangle va-t-elle devenir négligeable devant celle de tirer malencontreusement une solution avec des défauts, et ce au fur et à mesure que la taille du réseau que l'on souhaite colorier augmente ? Pour remédier à ce problème, bien que ce qui nous intéresse dans ce manuscrit soit un système bidimensionnel, on va illustrer le concept d'entropie extensive en coloriant des systèmes unidimensionnels plutôt que des réseaux bidimensionnels. En plus de résoudre le problème précédent, cela simplifie sa formulation sans pour autant perdre en généralité quant au comportement de l'entropie et des corrélations entre les disques. On va donc colorier deux types de réseaux unidimensionnels qui sont ceux des figures 2.5 (dont les briques sont des bâtonnets) et 2.6 (dont les briques sont

⁶Il faut imaginer fabriquer un arbre où à chaque nouvelle étape de coloriage on rajoute différentes branches relatives aux différents choix que l'on peut faire. Le nombre de branches en fin de l'arbre va alors croître exponentiellement en fonction du nombre d'étapes.

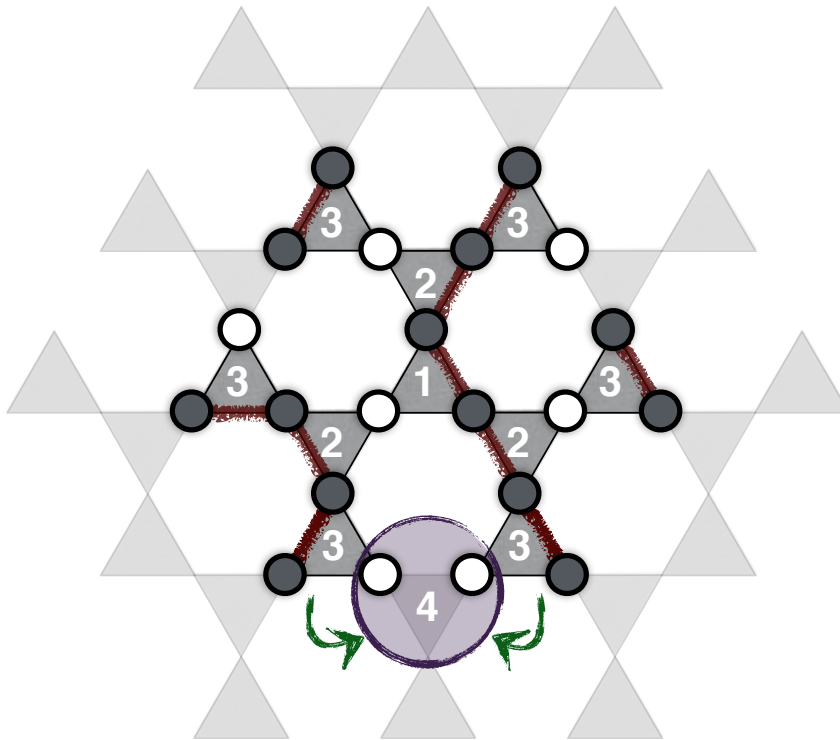


Figure 2.3: Cette figure illustre le fait qu'en coloriant un réseau kagome frustrant, on est parfois contraint de connecter un triangle à deux autres simultanément. Or, il se peut qu'il soit impossible de trouver une configuration de triangle pouvant se connecter aux deux autres, en respectant au mieux les règles de coloriage (c'est-à-dire la contrainte locale sur le premier triangle). Ainsi, il est très difficile de déterminer tous les coloriages possibles sur un réseau frustré de grande taille puisque la probabilité d'aboutir à un "blocage" lors du coloriage croît exponentiellement avec la taille du réseau.

des triangles). Pour ce faire, on définit les tables de vérité de la figure 2.4⁷ indiquant, pour un coloriage de brique correspondant à une ligne de la table, quel coloriage associé à une colonne de cette table peut être imbriqué à sa droite. Ainsi l'effet de la frustration se constate très simplement par le fait que pour certaines lignes de la table de la figure 9.4-b, il existe plusieurs imbrications possibles. En coloriant de proche en proche le premier réseau de bâtonnets comme illustré sur la figure 2.5, on se rend compte conformément à la discussion précédente qu'un seul choix est possible dès lors que l'on a colorié la première paire de disques voisins. Ainsi la corrélation (même couleur ou non) entre deux disques ne dépend pas de la distance qui les sépare, mais tout simplement de la parité du nombre de disques qui les séparent. C'est ce que l'on appelle un ordre à longue portée. En coloriant cette fois-ci un réseau de triangles comme illustré sur la figure 2.6, on constate que deux fois sur trois en moyenne (celles où un disque noir se trouve en bout de réseau, à droite)⁸, un double choix s'offre à nous. En faisant ce dernier aléatoirement, on aboutit "rapidement" à un coloriage aléatoire du dernier site (à droite) par rapport au premier colorié (à gauche). Les degrés de liberté de coloriage des disques sont donc décorrélés à très longue portée.

Dénombrement des différents coloriages possibles

En recommençant cette fois-ci la même procédure, mais en représentant tous les choix possibles pour une longueur de réseau donnée, ce qui se traduit par un diagramme en forme d'arbre où chaque double choix est représenté par une bifurcation comme illustré sur la figure 2.7, on constate deux choses : la première est que le nombre de configurations croît de manière extensive⁹. Cette croissance du nombre de configurations est décrite par une somme d'exponentielles, fonctions de la longueur du réseau (nombre de triangles sur ce dernier)¹⁰. Cette propriété correspond dans un système physique à la notion d'entropie extensive¹¹. C'est pourquoi la probabilité de mesurer un système frustré ordonné à longue portée (y compris à température

⁷L'intérêt de ces tables ne se limite pas à celle décrite ici puisqu'elles sont une première étape de la construction de matrice de transfert permettant de déterminer toutes les propriétés souhaitées d'un système unidimensionnel fluctuant thermiquement. Dans ces dernières matrices, les éléments ne sont plus des booléens, mais des poids de Boltzmann qui correspondent physiquement à la probabilité qu'une configuration s'ajoute à la suite d'une autre, ce en fonction du coût en énergie pour le faire

⁸Il faudrait colorier un réseau beaucoup plus long pour commencer à se rendre compte de ce ratio. Il est tout simplement dû au fait que les trois coloriages d'une brique triangulaire sont équiprobables, et que l'on a donc deux chances sur trois d'obtenir un disque noir en bout de réseau (à droite).

⁹C'est-à-dire que plus la chaîne est longue, plus il existe de configurations accessibles.

¹⁰En effet, le fait d'aligner n triangles correspond algébriquement à élever notre table de vérité à la puissance n . Finalement, chaque élément de la nouvelle table obtenue donne le nombre de chemins qui partant du triangle initial (indexée par la ligne), amènent au triangle final (indexé par la colonne).

¹¹En effet l'entropie étant proportionnelle au logarithme du nombre total de configurations, on comprend alors que ce dernier croissant exponentiellement, l'entropie va quant à elle croître linéairement en fonction de la taille du système.

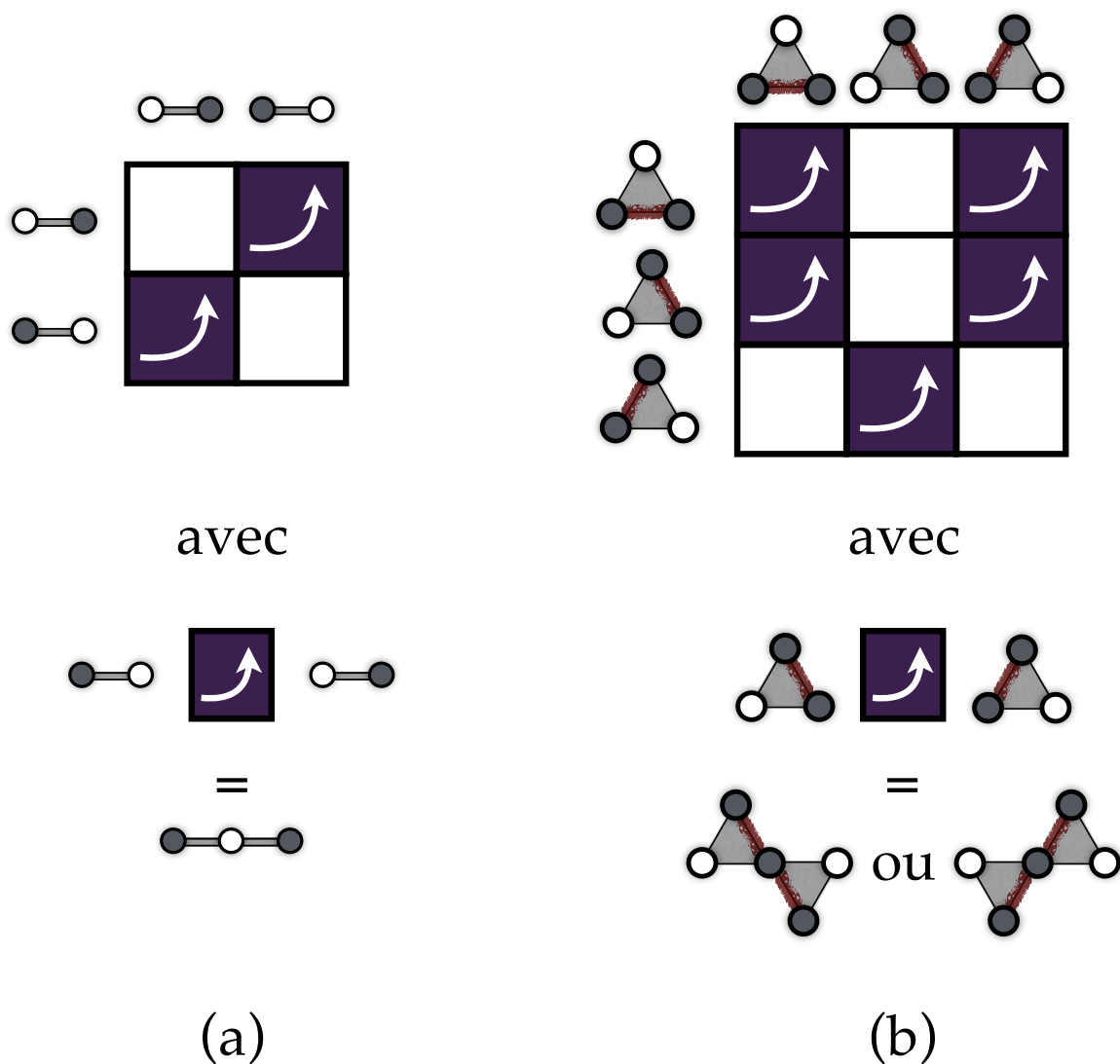


Figure 2.4: Les tables de vérité représentées (en haut) indiquent comment deux briques élémentaires peuvent se connecter l'une à l'autre. Les cases remplies par des flèches signifient qu'il est possible de connecter à une première brique (au départ de la flèche) une seconde brique (pointée par la flèche) puisqu'elles sont imbriquées en fusionnant des disques de même couleur. Notons que les triangles pointant vers le haut : \triangle sont systématiquement connectés à des triangles pointant vers le bas : ∇ , et réciproquement. Il est sous-entendu dans la table de vérité que l'on doit connecter un triangle pointant vers le haut à droite d'un triangle pointant vers le bas, et réciproquement. (a) Pour la géométrie non frustrante, il n'existe qu'une seule solution de brique à ajouter pour chaque ligne. (b) Pour la géométrie frustrante, il existe pour certaines lignes, plusieurs solutions. Ceci va expliquer la perte de corrélation à grande distance entre les couleurs des disques.

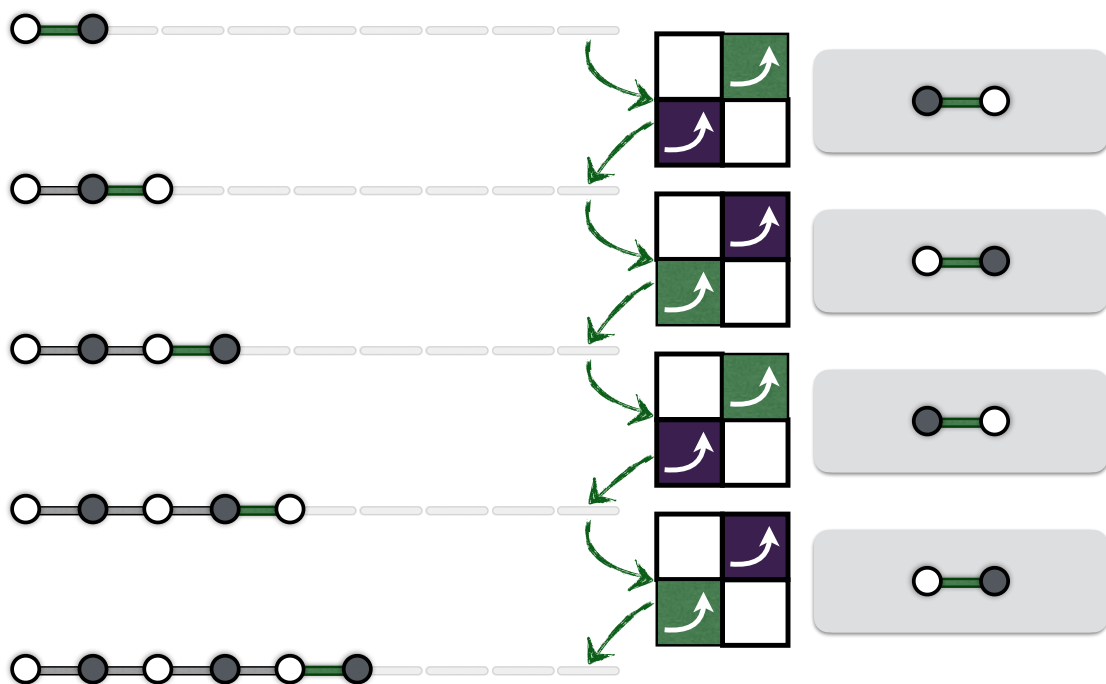


Figure 2.5: On représente ici le coloriage d'un réseau non frustrant de bâtonnets, et on constate qu'il n'existe qu'une seule manière de colorier ce dernier en imbriquant des bâtonnets de deux disques de couleurs différentes bout à bout. La couleur verte sur les bâtonnets et les cases des tables de vérité indiquent le seul choix possible qui est fait durant l'étape de coloriage.

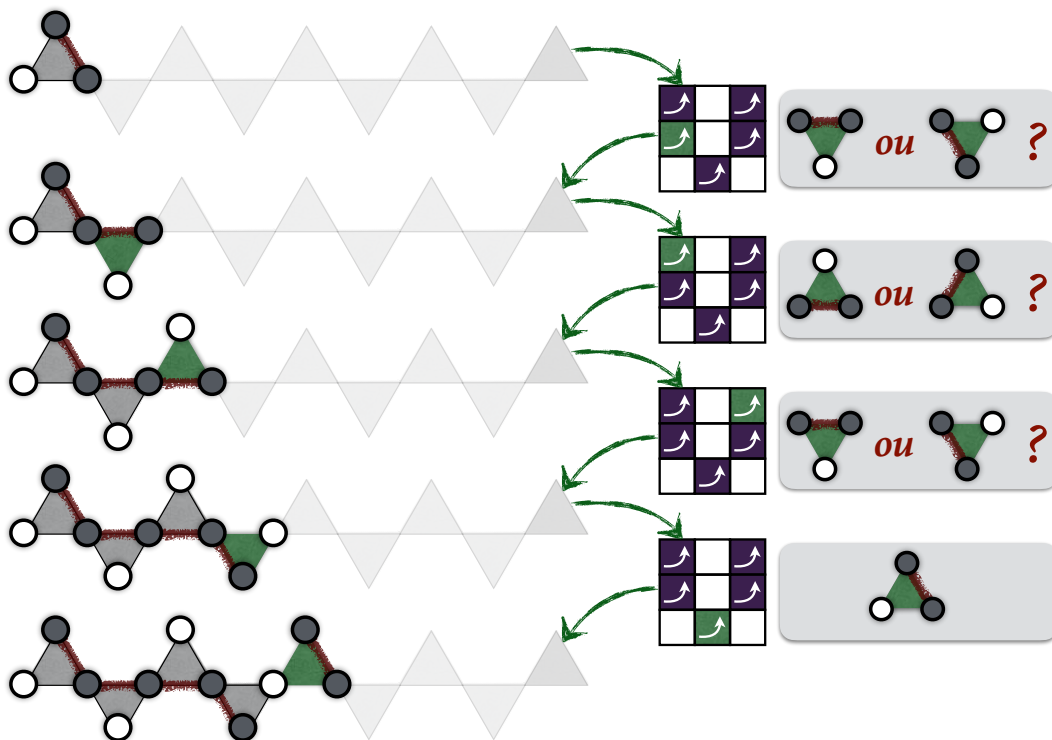


Figure 2.6: On représente ici le coloriage d'un réseau frustrant de triangles pour lequel le coloriage est non trivial puisqu'il amène régulièrement (deux fois sur trois en moyenne) à choisir aléatoirement une configuration de triangle parmi deux. La couleur verte sur les triangles et les cases des tables de vérité indiquent le choix aléatoire qui est fait durant l'étape de coloriage.

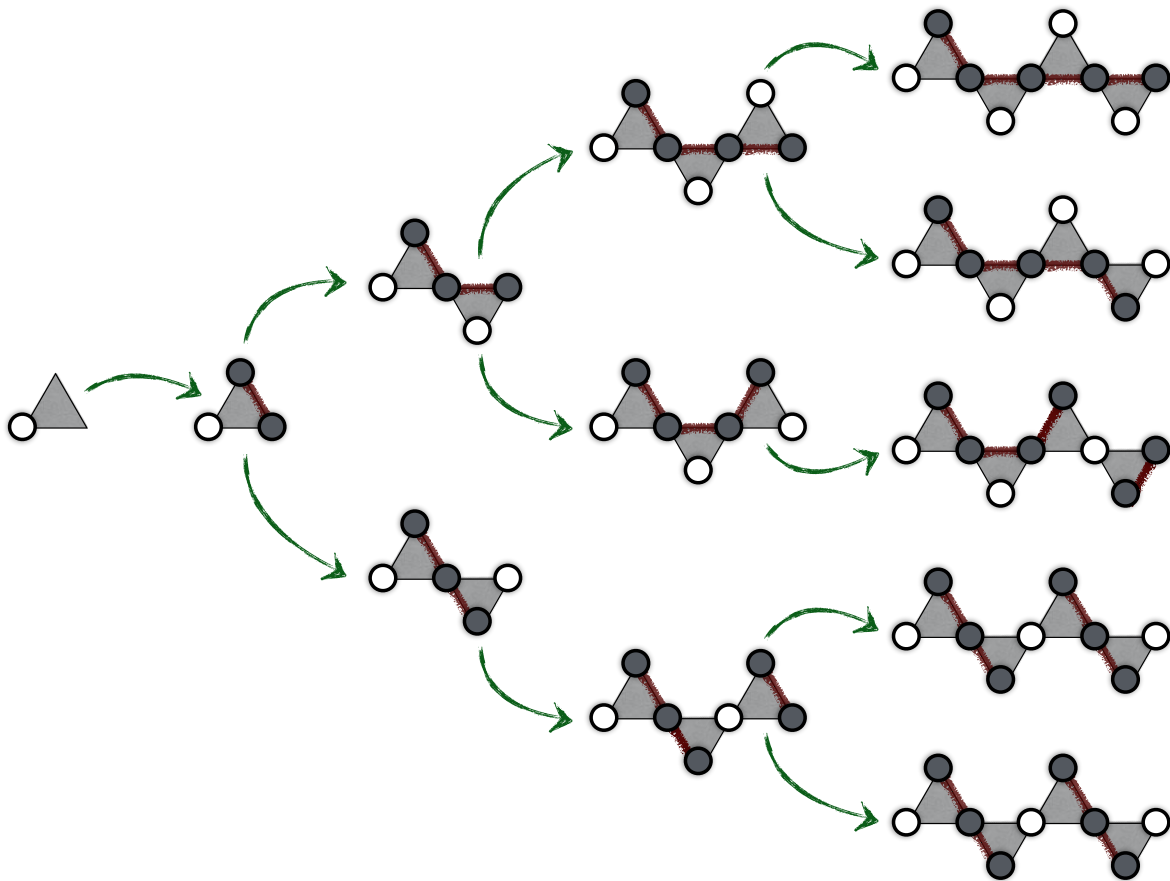


Figure 2.7: Représentation d'un arbre montrant tous les coloriages possibles d'une chaîne de triangles en fonction de la taille de cette dernière. Cet arbre met en évidence la croissance extensive du nombre de coloriages possibles en fonction de la taille de la chaîne.

arbitrairement basse et à l'équilibre thermodynamique) tend très rapidement vers zéro à la limite thermodynamique (c'est-à-dire quand la taille du système tend vers l'infini). En effet, le nombre de configurations ordonnées à longue portée est fini et dépend du nombre de symétries du réseau, alors que le nombre total de configurations diverge quant à lui dès lors que l'on tend vers la limite thermodynamique.

Corrélations entre les couleurs des disques

On note

$$\mathcal{T}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

la représentation en termes de matrice de la table de vérité de la figure 2.4-a et

$$\mathcal{T}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

celle de la table de vérité de la figure 2.4-b. Les cases vides ont ici été remplacées par des 0 (aucune imbrication possible), alors que les cases occupées par des flèches ont été remplacées par des 1 (une imbrication possible). Pour connaître les corrélations entre les couleurs des disques en fonction de leur distance donnée par le nombre entier n de briques qui les séparent, il suffit dans le cas du réseau de bâtonnets d'appliquer la relation :

$$\mathcal{C}_{\circ\bullet}^{(n)} = \begin{pmatrix} \circ\bullet & \bullet\circ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n \cdot \begin{pmatrix} \circ\bullet \\ \bullet\circ \end{pmatrix}$$

Cette expression exprime en fonction de la couleur du disque de droite du premier bâtonnet (exprimé par le vecteur ligne à gauche), et en imbriquant n bâtonnets (exprimé par la table de vérité à la puissance n au centre), quelle sera la couleur relative du dernier disque se trouvant tout à droite (exprimé par le vecteur colonne à droite). Autrement dit, la table de vérité à la puissance n décrit tous les coloriages possibles que l'on peut obtenir en imbriquant n briques élémentaires. C'est donc la formalisation algébrique des n étapes de construction d'un arbre tel que celui de la figure 2.7. On obtient en développant cette expression :

- Si n est **impair** : $\mathcal{C}_{\circ\bullet}^{(n)} = \circ\bullet 1 \bullet\circ + \bullet\circ 1 \circ\bullet = 2 \times (\circ\bullet 50\% \bullet\circ + \bullet\circ 50\% \circ\bullet)$.
On obtient donc la même couleur à l'arrivée qu'au départ.
- Si n est **pair** : $\mathcal{C}_{\circ\bullet}^{(n)} = \circ\bullet 1 \circ\bullet + \bullet\circ 1 \bullet\circ = 2 \times (\circ\bullet 50\% \circ\bullet + \bullet\circ 50\% \bullet\circ)$.
On obtient donc à l'arrivée, une couleur différente de celle de départ.

Deux choses nous intéressent ici :

- la première est le nombre de solutions qu'il existe pour colorier le réseau. Dans le cas précédent, ce nombre est indépendant de n et est égal à deux.
- la seconde est de savoir pour une couleur de départ, quelle est la probabilité d'obtenir la même couleur ou non à l'arrivée. Dans ce dernier cas, cette probabilité dépend de la parité de n , ce qui est cohérent avec le fait que l'on doit alternativement colorier les disques d'une couleur puis de l'autre.

Lorsque l'on fait exactement de même avec la chaîne de triangles, on obtient asymptotiquement le résultat suivant :

$$C_{\bullet\bullet}^{(n)} = \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \nabla \\ \bullet \end{array} \quad \begin{array}{c} \circ \\ \nabla \\ \bullet \end{array} \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \nabla \\ \circ \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^n \cdot \begin{pmatrix} \bullet \\ \nabla \\ \bullet \\ \circ \\ \nabla \\ \bullet \\ \bullet \\ \nabla \\ \circ \end{pmatrix}$$

La première chose qui apparaît ici et sur les figures 2.6 et 2.4, est que la couleur du disque se trouvant au sommet (inférieur ou supérieur) du triangle (respectivement orienté vers le bas ou vers le haut) ne joue pas de rôle dans la propagation de la contrainte locale. On remarque que dans l'expression précédente les triangles ont arbitrairement été dessinés vers le bas, mais que les deux types de triangles jouent des rôles rigoureusement équivalents. En développant cette expression, on aboutit finalement à :

$$C_{\bullet\bullet}^{(n)} = 3.1 \left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)^n \times (\circ_{\nabla} 16\%_{\nabla\circ} + \bullet_{\nabla} 23\%_{\nabla\circ} + \circ_{\nabla} 23\%_{\nabla\bullet} + \bullet_{\nabla} 38\%_{\nabla\bullet})$$

Cette expression renferme plusieurs informations fondamentales et relatives à la nature frustrée de notre système. La première est le facteur exponentiel qui décrit le nombre de branches d'un arbre après n étape de construction. Ce nombre est directement relié à l'entropie extensive (proportionnelle à n) du système : $S = n \log \left(\frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)$. Plus précisément, ce facteur exprime le fait qu'un triangle a en moyenne accès à $\frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,6$ différentes configurations de coloriage ¹². La seconde information concerne les corrélations et réside dans le terme qui suit, lequel nous décrit le fait qu'il y a :

- 15% de chance que deux disques séparés par n briques (à la limite thermodynamique : lorsque n est très grand) soient tous les deux blancs.

¹²On remarquera que ce nombre tient compte des corrélations d'un triangle avec tous les autres, et c'est pourquoi le nombre de configurations qui est de 3 pour un triangle isolé est réduit à 1,6 du fait des corrélations avec les autres triangles.

- 38% de chance que les deux disques soient tous les deux noirs.
- 47% de chance d'avoir un disque noir et un disque blanc.

La non-équivalence entre les disques blancs et noirs est la signature de la seconde règle de coloriage. Bien que l'illustration que j'ai pu faire précédemment ne soit pas applicable à un système bidimensionnel, elle contient les éléments clefs qui m'ont inspiré pour pouvoir construire les configurations du réseau kagome bidimensionnel, et ainsi en déduire les propriétés que j'ai pu calculer et que je présente dans la suite de ce chapitre. L'idée centrale pour pouvoir générer les configurations du réseau kagome respectant la contrainte locale est de trouver une procédure qui permet de propager la contrainte induite par les règles de coloriage suivant une seule et unique direction. En partant des configurations que j'ai construites pour un réseau bidimensionnel, nous pouvons donc maintenant nous intéresser aux propriétés du réseau kagome.

Quelques mots sur l'état de l'art de l'entropie extensive

Dans un système frustré ayant accès à un nombre extensif de configurations, le nombre moyen de configurations par degré de liberté demeure, comme nous venons de le constater, fini à température arbitrairement basse. Ceci fut constaté pour la première fois pour une glace de l'eau où l'entropie dite résiduelle d'une mole d'eau fut estimée à $S_0 = R \ln(3) = 0.81 \text{ Cal/deg.mol}$ [7]¹³. Dans ce dernier système, la contrainte locale concerne le fait qu'il existe plusieurs solutions de plus basse énergie en moyenne et par proton, pour satisfaire ses liaisons chimiques avec les atomes voisins (voir [8]). L'existence d'une entropie résiduelle à très basse température fut constatée pour un grand nombre de systèmes physiques [9] et fut plus particulièrement prédite théoriquement plus tard dans le cadre du magnétisme pour un système de spins en interactions [10–13]

2.2 Propriétés des systèmes frustrés

Tout l'intérêt des propriétés que je présente par la suite, et que j'ai pu calculer en étudiant des échantillons statistiques de l'ordre de 200 000 configurations respectant au mieux la contrainte locale, est qu'elles ne sont pas spécifiques à un système physique particulier, mais générique à n'importe quel système soumis à une contrainte locale équivalente à celle induite par nos règles de coloriage. C'est seulement à partir du chapitre suivant que je présenterai des systèmes physiques particuliers qui sont soumis à une contrainte locale, exceptée une très brève allusion aux systèmes de spins qui sera faite en fin de chapitre.

¹³ R est ici la constante de Boltzmann rapportée à une mole.

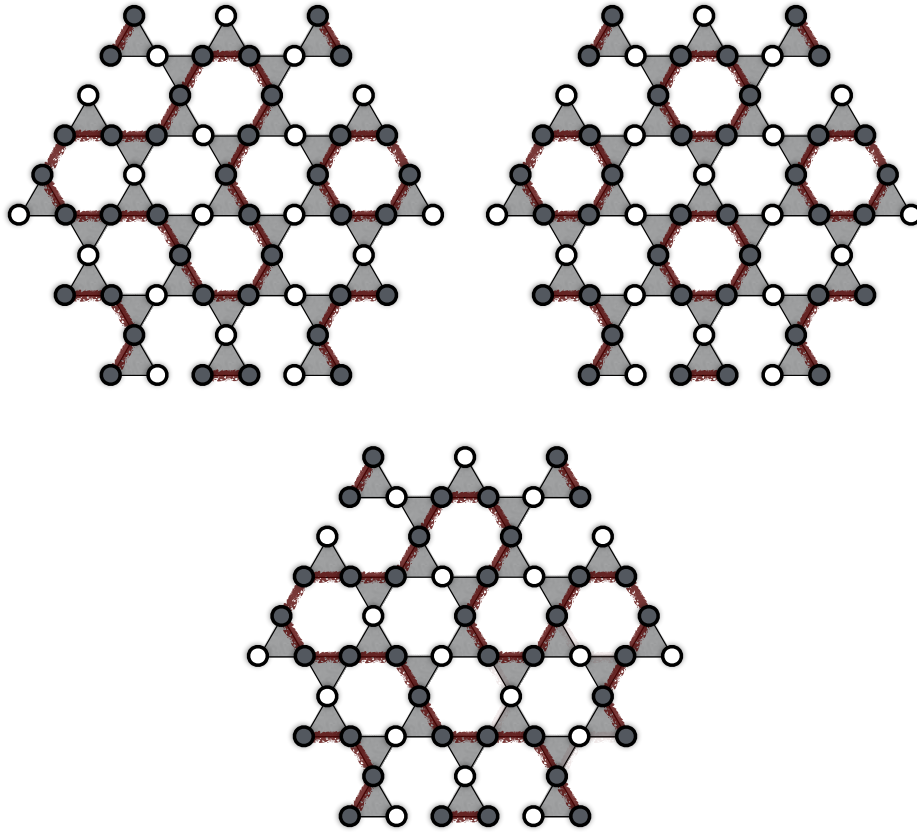


Figure 2.8: On représente ici trois différentes solutions possibles de coloriage sur un réseau kagome. Ces trois solutions sont à bords ouverts, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune contrainte venant des bords.

2.2.1 Champ de boucles

On rappelle que le système est soumis à une contrainte locale imposant à chacun des triangles du réseau d'être strictement occupé par deux disques noirs et un disque blanc, comme illustré sur la figure 2.8 pour trois exemples de coloriage possibles pour des réseaux kagome bidimensionnels. L'effet de la seconde règle est ici d'éliminer les solutions à deux disques blancs et un disque noir. Cette propriété est appelée incompressibilité en physique au sens où la couleur moyenne d'un triangle est fixée par la seconde règle et ne peut donc plus fluctuer (prendre différentes valeurs). L'objectif étant dans l'idéal pour le physicien de décrire le comportement d'un système à la limite thermodynamique, il est nécessaire de s'affranchir des effets de bords. En effet pour un système de petite taille, la géométrie de découpage des bords a une influence très grande sur les propriétés du système, ce qui est un artéfact n'ayant pas de sens physique. Pour s'affranchir le mieux possible de cet artéfact, notons qu'un réseau à la limite thermodynamique est invariant

par des vecteurs de translation discrets ^{14 15} (discrets puisque l'on a affaire à un réseau étant par essence discret lui aussi). On peut alors déterminer deux vecteurs de translation de tailles minimales pour un réseau bidimensionnel, qui permettent de générer tous les autres vecteurs. Afin de conférer cette propriété d'invariance par translation à un système de taille fini, on lui attribue des conditions aux bords particulières appelées conditions aux bords périodiques ¹⁶. Ainsi, un système bidimensionnel aux bords périodiques n'est pas une surface ouverte sur les bords, mais une surface fermée équivalente à un tore. Le lien entre le tore et notre réseau est illustré sur la figure 2.9. L'effet de notre contrainte locale sur un réseau kagome à bords périodiques est alors illustré pour une configuration arbitraire représentée sur la figure 2.10. En traçant nos traits rouges entre les deux disques noirs de chaque triangle qui partage ses trois sommets avec trois triangles voisins différents, il est alors possible de dessiner des boucles (rouges) fermées ¹⁷, et séparées les unes des autres par les disques blancs (qui sont des "trous en suspension" dans le champ de boucles). Cette propriété est respectée par chacune des configurations accessibles au système du fait de la contrainte locale. Il est alors possible de distinguer essentiellement deux types de boucles.

- *Type 1* : celles qui s'enroulent le long d'une direction du tore ¹⁸ et qui correspondraient pour un système à la limite thermodynamique à des boucles ouvertes, et de taille tendant vers l'infini ¹⁹.
- *Type 2* : celles qui ne s'enroulent pas le long du tore, mais qui s'enroulent autour d'une surface finie du tore ²⁰.

La présence des boucles de type 1 peut avoir une influence sur les propriétés entropiques du système physique comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre. Afin d'étiqueter l'ensemble des configurations accessibles, il est possible de dénombrer les boucles sur l'ensemble d'entre elles ²¹. Il est d'abord possible pour un réseau de taille donnée (18×18 dans notre cas) de dénombrer les configurations en fonction du nombre de boucles $N_{boucles}$ que contient

¹⁴Plus précisément, un réseau à la limite thermodynamique se comporte comme un réseau de taille infinie et est donc caractérisé par une invariance par translation suivant les vecteurs discrets du réseau de Bravais.

¹⁵Notons que le fait que le réseau soit invariant par translation n'implique nullement que les configurations le soient elles aussi. De plus, l'invariance par translation d'une configuration si elle existe, n'est pas nécessairement identique à celle du réseau, mais se doit d'être plus "faible" que cette dernière. En effet, les configurations peuvent au mieux hériter des invariances du réseau.

¹⁶On peut se représenter ceci avec une feuille de papier en l'enroulant suivant les deux directions du plan de manière à fusionner les bords parallèles et former ainsi un tore.

¹⁷Ce qui assure que nos boucles sont fermées est ici la condition aux bords périodiques.

¹⁸Dans le cas de notre feuille de papier précédente, elles correspondraient à des boucles traversant la feuille d'un côté à l'autre parallèle au premier.

¹⁹Dans un système réel, ces boucles sont ouvertes et ont une taille caractéristique qui est celle du système.

²⁰Dans un système réel, ces boucles seraient fermées et de tailles finies.

²¹Ou à défaut sur un échantillon statistique de configurations représentatif de l'ensemble d'entre elles.

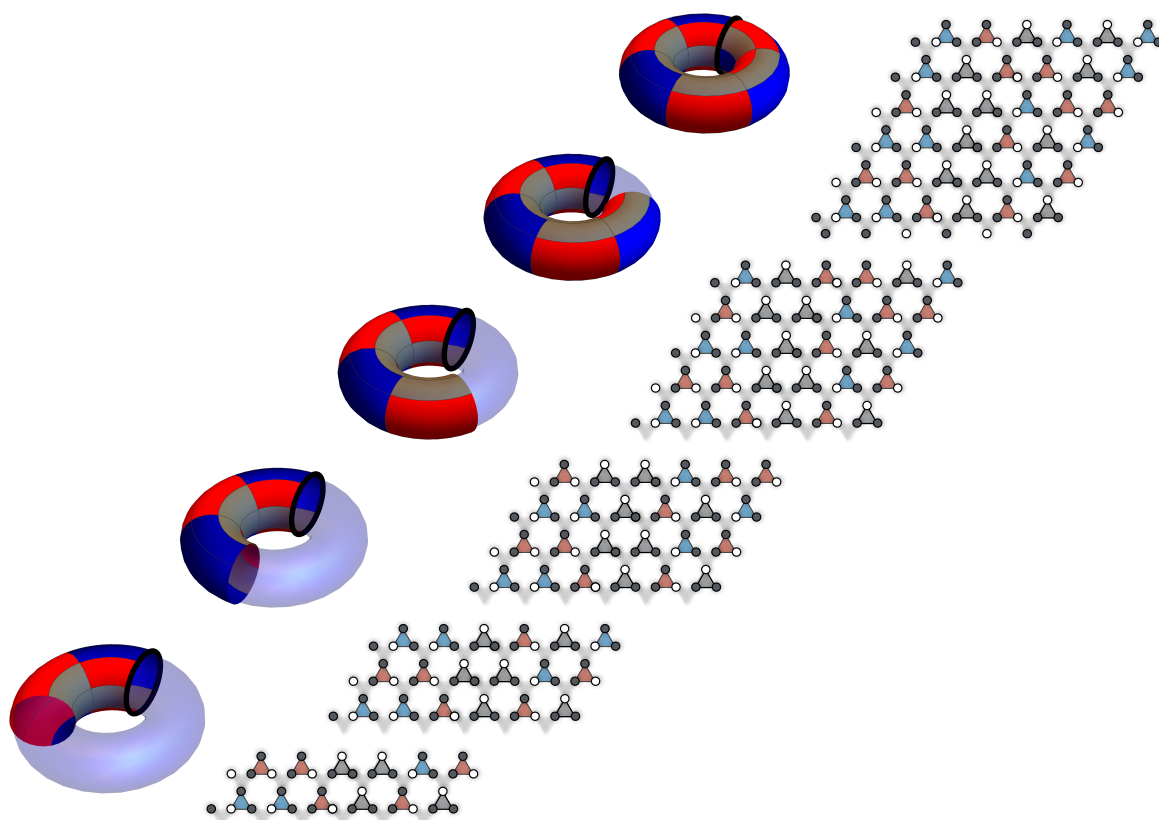


Figure 2.9: Pour faire apparaître clairement le lien entre le tore et le réseau dont on colorie les disques, j'ai utilisé une couleur pour chacune des trois configurations de triangles respectant la contrainte locale. Ainsi lorsque l'on colorie une ligne de six triangles sur le réseau, cela revient à colorier une rangée de six briques sur le tore. On peut donc remarquer par cette analogie que notre réseau est bel et bien fermé puisque le dernier triangle d'une ligne est adjacent au premier triangle de cette ligne, ce qui apparaît immédiatement sur le tore.

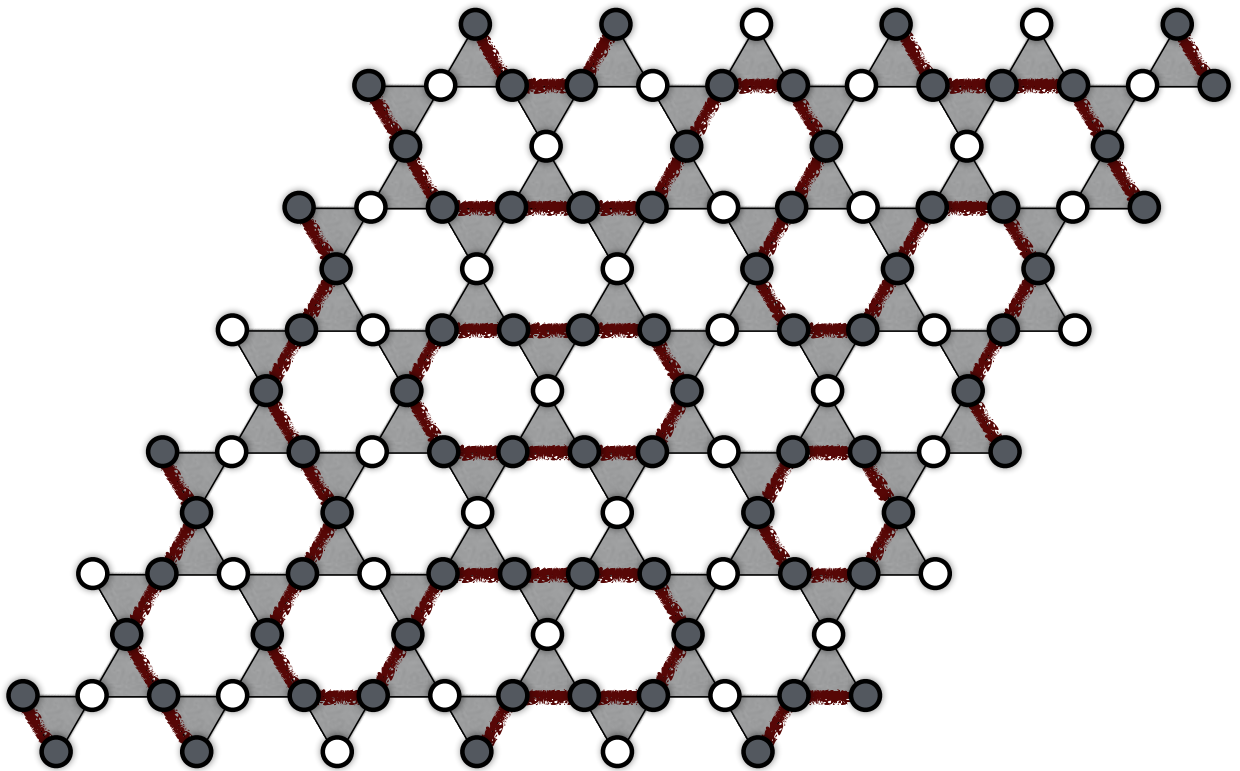


Figure 2.10: Représentation d'une configuration arbitraire respectant au mieux les règles de coloriage. Contrairement aux trois solutions de la figure précédente, on applique ici des conditions aux bords périodiques, ce qui conduit à une configuration qui est un champ de boucles rouges fermées. Ces dernières sont séparées les unes des autres par les disques blancs, et le champ de boucles traverse une seule et unique fois chaque triangle du réseau. Cette dernière propriété n'est autre que la manifestation de la contrainte locale consistant à avoir strictement deux disques noirs par triangle du réseau.

chacune d'entre elles, ce qui est représenté sur la figure 2.11-a. $\Omega_{N_{boucles}}$ est alors le nombre de configurations possédant strictement $N_{boucles}$ boucles. De plus, il est possible de se demander quelle est la taille moyenne \bar{L} des $N_{boucles}$ boucles d'une configuration ²². Cette manière de procéder n'est néanmoins pas la plus commode au premier abord puisqu'elle ne permet pas de quantifier simplement la notion d'ordre dans notre système. Un autre défaut est que ces dernières observables ne sont pas invariantes par changement d'échelle. En effet si l'on observe un réseau plus grand, on observerait une déformation des courbes précédentes et c'est pourquoi il serait nécessaire pour être rigoureux d'étudier quelles sont les lois d'invariance d'échelle que respectent ces courbes.

2.2.2 Facteur de structure du champ de boucles

Afin de quantifier le désordre dans notre système, il est possible d'étudier non pas le champ de boucles qui décrit le système dans l'espace directe des positions, mais plutôt sa transformée de Fourier. Cette approche est rigoureusement équivalente au fait pour une source de lumière, de préférer s'intéresser à son spectre ²³, plutôt que d'en dessiner les oscillations complexes du champ électromagnétique dans l'espace direct. Dans le cas de notre champ de boucles, il est possible de constater qu'il peut être représenté soit par :

- son champ de boucles lui-même : ce qui est adapté dans l'espace direct puisque cela nous permet de caractériser une configuration en comptant les boucles et en dénombrant leurs tailles.
- l'ensemble des disques blancs : puisque les disques blancs se trouvent sur les sites par lesquels les boucles ne passent pas.

Ainsi, ces deux derniers fournissent une information rigoureusement équivalente. La transformée de Fourier $S_{oo}(\vec{q})$ des disques blancs donne donc une information complète sur le système, mais dans un espace dit réciproque. J'ai établi dans l'annexe A l'expression du facteur de structure $S_{oo}(\vec{q})$, mais je m'intéresse dans le corps du manuscrit qu'à la manière dont celui-ci nous permet de sonder les propriétés d'ordre ou de désordre de notre système soumis à sa contrainte locale. Dans le cas de notre système, c'est le nombre $|\vec{q}|$ qui joue le rôle d'une longueur d'onde (couleur) du spectre de la source lumineuse, et $S_{oo}(\vec{q})$ qui est équivalent à l'intensité de cette couleur dans le spectre. Le facteur de structure que j'ai calculé pour un système de 18 par 18 triangles, et un échantillon statistique de l'ordre de 200 000 configurations

²²Afin de savoir si les corrélations tendent à favoriser des boucles de petites tailles, de grandes tailles, ou de tailles intermédiaires. Ceci peut être intéressant dans le cas où la taille de ces boucles joue un rôle sur les propriétés physiques d'un système.

²³C'est-à-dire l'ensemble des couleurs qui le composent et l'intensité associée à chaque couleur.

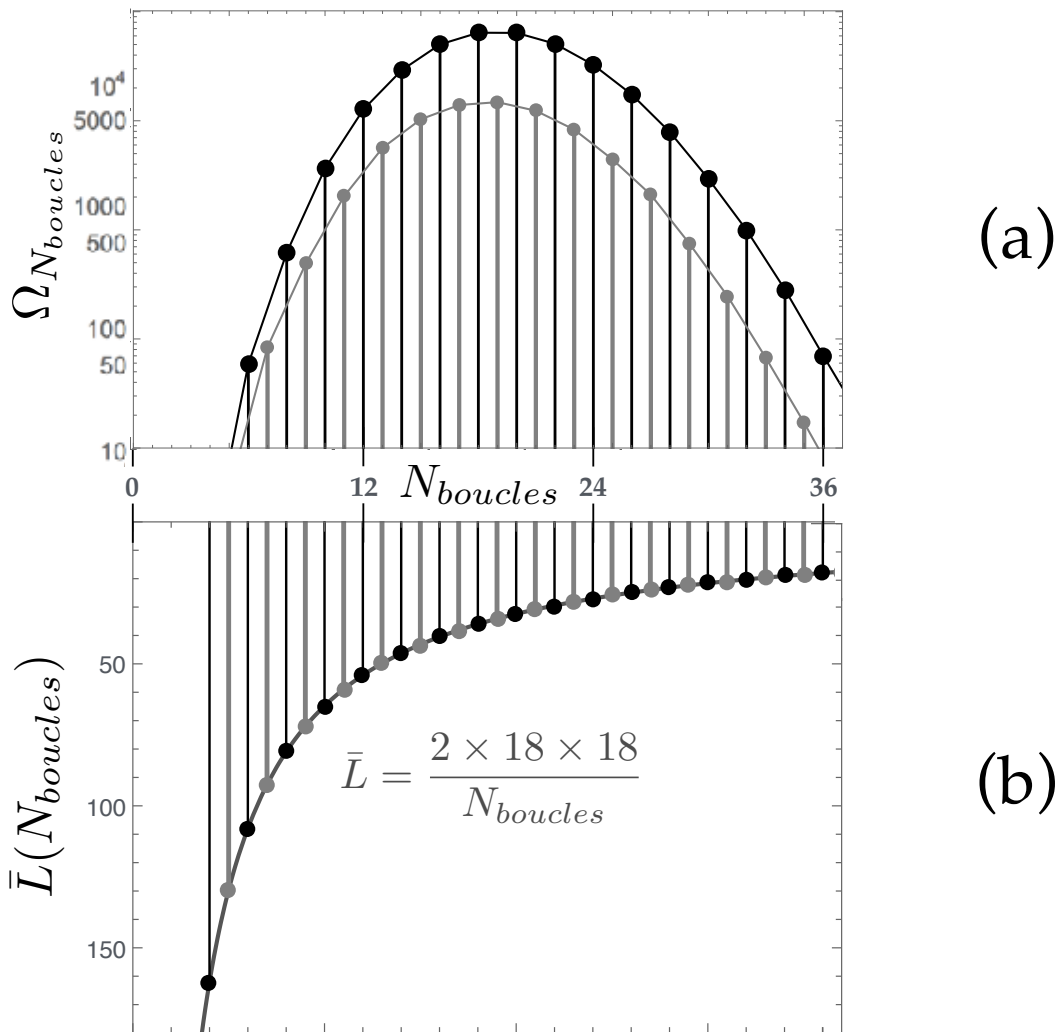


Figure 2.11: Je trace pour mon échantillon statistique de l'ordre de 200 000 configurations : (a) le nombre de configurations $\Omega_{N_{boucles}}$ (en ordonnée) possédant un nombre $N_{boucles}$ (en abscisse) de boucles, (b) la longueur moyenne \bar{L} (en ordonnée) des boucles des configurations possédant un nombre $N_{boucles}$ (en abscisse) de boucles. On se rend compte sur le graphe (a) de la présence de deux tendances différentes en fonction de la parité du nombre de boucles $\Omega_{N_{boucles}}$. La raison à cela n'est pas triviale. L'idée est néanmoins que la parité du nombre de boucles de type 1 est égale à la parité du nombre total de boucles. De plus, il est possible par une déformation locale de séparer une boucle de type 2 en deux boucles de type 1. Cependant, il est impossible par une déformation locale de séparer une boucle de type 1 en deux boucles de type 2. Ainsi, on dit qu'une boucle de type 1 isolée est un défaut topologique (qui ne peut être supprimé par une déformation locale du système). Ce défaut topologique particulier est de plus défavorable entropiquement, c'est-à-dire qu'il réduit considérablement le nombre de configurations que l'on peut créer en sa présence, d'où une deuxième tendance de courbe avec un nombre de configurations bien plus faible.

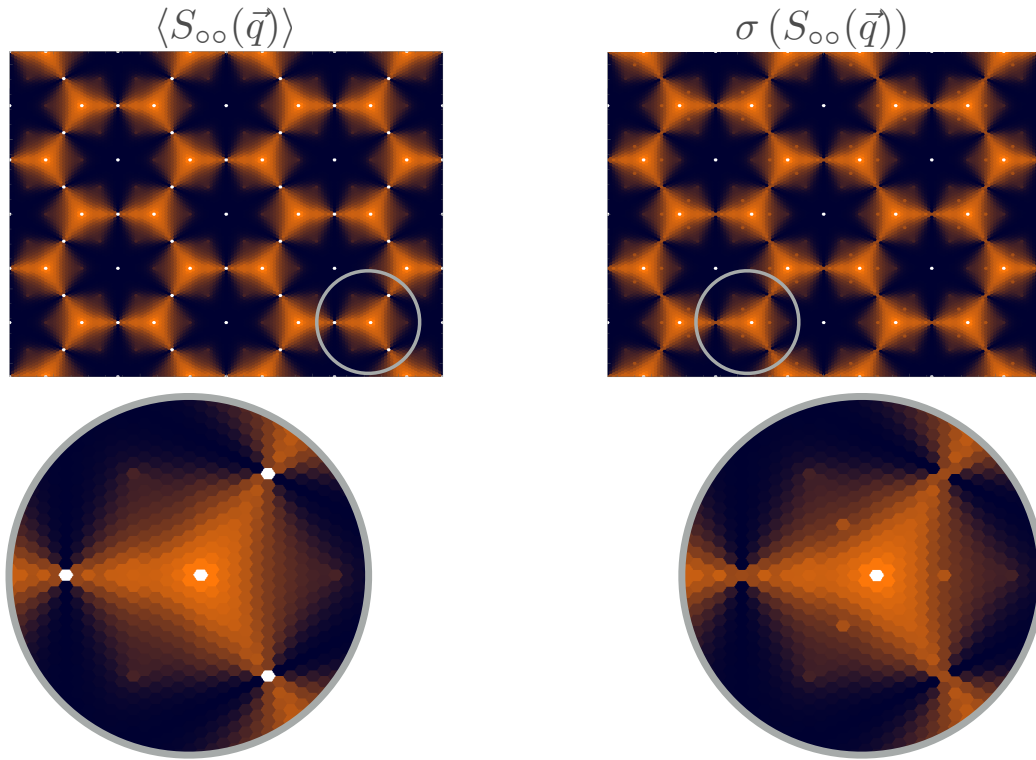


Figure 2.12: À l'aide du même échantillon statistique que celui de la figure précédente, j'ai calculé à gauche la valeur moyenne du facteur de structure sur l'ensemble des configurations, et à droite l'écart type traduisant les fluctuations autour de cette valeur moyenne.

est représenté sur la figure 2.12. En regardant cette figure de très près, on peut remarquer que l'image est constituée de plusieurs hexagones faisant office de pixels. Chaque pixel représente alors une longueur d'onde (vecteur d'onde plus rigoureusement) \vec{q} , et l'échelle colorimétrique représente quant à elle l'intensité $S_{oo}(\mathbf{q})$ associée (de plus en plus intense au fur et à mesure que l'on va du noir vers le blanc). Le fait qu'il existe un nombre fini de pixels (et donc de vecteurs d'onde) est dû ici au fait que l'on ait étudié un réseau de taille finie de 18×18 triangles. Pour un spectre lumineux, une longueur d'onde correspond à une répétition des oscillations dans l'espace, ce que notre œil perçoit lui par une couleur pour le cas d'une source lumineuse tel qu'un laser. Dans le cas de notre champ de boucles, ce rôle est joué par \vec{q} (inversement proportionnel dimensionnellement à une longueur d'onde) qui nous indique si un motif dans le champ de boucle est répété périodiquement dans la direction de \vec{q} et suivant un espacement entre les motifs de $2\pi/q$. Cette dernière information correspond précisément à la notion d'ordre et c'est pourquoi l'espace réciproque est un outil très performant pour quantifier précisément l'ordre dans un système. On peut s'attendre à trois formes caractéristiques de facteurs de structure :

- une première avec une intensité uniforme. Cette dernière est caractéristique de degrés de liberté complètement décorrélés les uns des autres. Notre système serait alors l'équivalent d'un gaz (discret) de disques blancs.
- un réseau discret de pixels de même intensité (appelés pics de Bragg) alors que tous les autres pixels sont éteints (intensité nulle). Ceci correspond à un ordre à longue portée et donc au cas où les disques blancs formeraient un cristal (état solide). Un pic de Bragg en un point \vec{q}_0 qui traduit donc la répétition d'un même motif périodiquement par rapport à ce dernier vecteur.
- une intensité non uniforme, mais évoluant continument. Ce dernier cas est typique de fortes corrélations à courte portée dans notre cas, mais qui décroissent en fonction de la distance. Notre système serait donc l'équivalent d'un liquide (discret) de disques blancs. Ainsi, bien qu'un motif tende à vouloir se répéter périodiquement du fait de la contrainte locale, il n'y parvient que sur une distance caractéristique relativement courte du fait de la frustration.

Cette analogie par des phases gazeuse, liquide, et solide de notre distribution de disques blancs est intéressante puisque l'on constate les signatures simultanées d'un liquide et d'un solide sur notre facteur de structure. Ce point est abordé dans ce qui suit.

Origine de la structure liquide

Pour commencer, notons que l'absence de la signature d'un gaz au profit de celle d'un liquide peut être aisément comprise en regardant une configuration de boucles. En fait, l'effet de la contrainte locale à l'échelle du système pris dans sa globalité, est la présence d'un champ de boucles fermées passant strictement par deux sites de chaque triangle du réseau. Ainsi, les disques blancs ne sont pas répartis de manière aléatoire (comme dans un gaz), mais sont en suspension dans ce champ de boucles. Ainsi il existe des corrélations entre les disques blancs et il se trouve que celles-ci décroissent algébriquement avec la distance. Dans le cas particulier d'un système de spins, on appelle ceci une phase de Coulomb [14]. On observe de plus des points de pincement (*pinch points*) caractéristiques de ce liquide. Ces points de pincement correspondent à ceux observés théoriquement (par simulations Monte Carlo) et expérimentalement (par diffusion de neutrons) pour une glace de spins tridimensionnelle (voir la figure 2.13), et sont quant à eux une signature de la forme algébrique particulière des corrélations dans le système. De même qu'un pic de Bragg est un point (singulier) qui traduit une invariance (parfaite) par translation, le point de pincement est un point (singulier suivant une direction) qui traduit une contrainte locale (parfaitement) respectée par chacun des triangles du système.

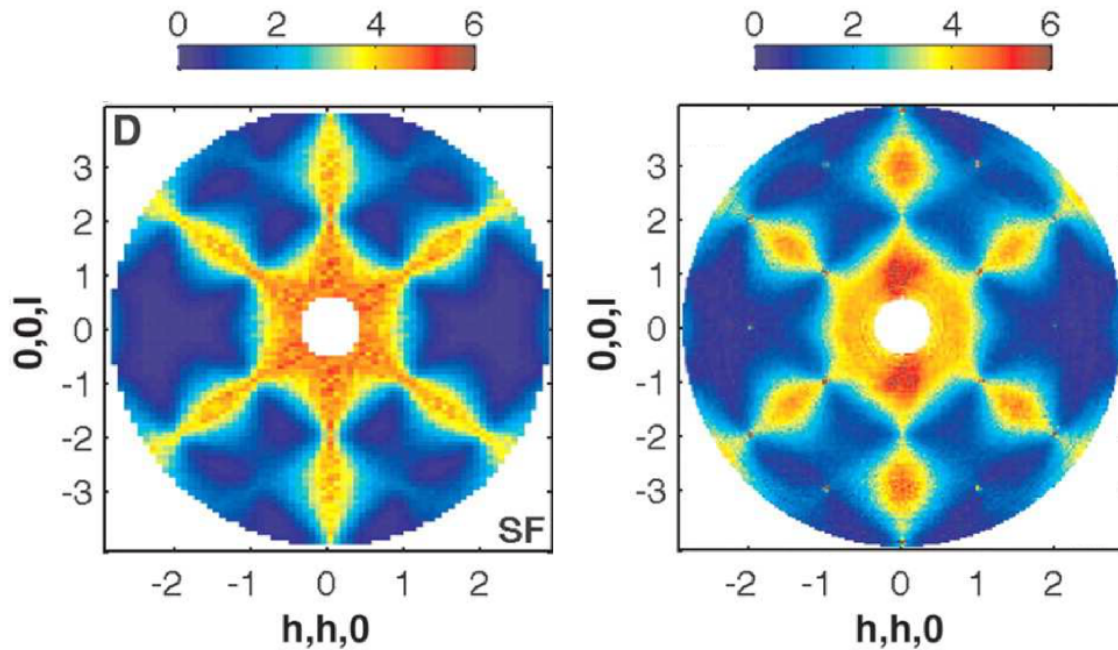


Figure 2.13: Cette figure est tirée de [15] et représente le facteur de structure théorique (à gauche) et expérimental (à droite) de $Ho_2Ti_2O_7$

Phénomène de fragmentation

La présence simultanée d'une signature liquide et solide est l'analogie du phénomène de fragmentation [16] dans les systèmes de spins (voir figure 2.14). J'établis cette analogie dans le chapitre suivant après avoir introduit des exemples de frustration propres à des systèmes physiques. Le phénomène de fragmentation traduit le fait que la distribution de degrés de liberté (de disques blancs) se comporte simultanément comme un liquide et un solide. La subtilité de cette propriété réside dans le fait qu'en regardant une configuration particulière, il est impossible de séparer les disques blancs en un sous-ensemble contribuant au liquide, et un autre sous-ensemble contribuant au solide. Ainsi, ceci signifie que du fait des corrélations particulières avec les autres disques blancs, chacun d'entre eux contribue simultanément au solide et au liquide. Ma proposition d'interprétation quant au phénomène de fragmentation dans le cadre du système de disques coloriés que j'ai introduit est qu'elle est due à la brisure de symétrie induite par la seconde règle de coloriage. En effet, cette règle joue le rôle d'un potentiel chimique en physique comme défini dans le chapitre suivant. Un potentiel chimique est un potentiel thermodynamique qui agit donc de manière macroscopique (à l'échelle globale du système) en fixant le nombre total de disques blancs dans le système. Qui plus est, cette contrainte globale du potentiel chimique est associée à un invariant topologique de type *winding number* (du fait de la contrainte locale et de l'incompressibilité du système définie par la suite). Mon

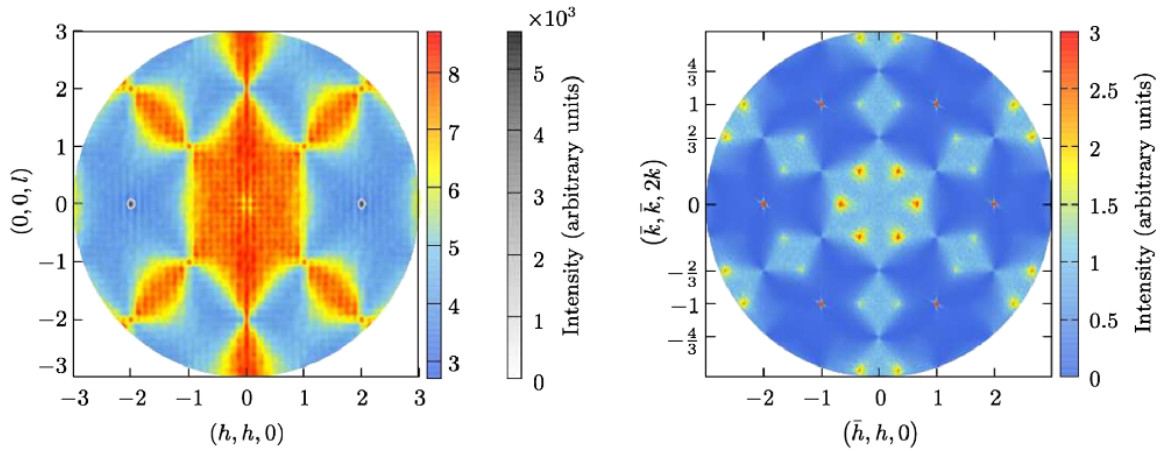


Figure 2.14: Cette figure est tirée de [16]. Les deux figures représentent le facteur de structure prédit numériquement pour une glace tridimensionnelle de spin à géométrie pyrochlore à gauche, et pour un plan kagome de cette dernière à droite. Les données utilisées pour la figure de droite sont tirées de [17].

interprétation est donc que bien que l'on n'ait pas d'invariance par translation des configurations à l'origine de la présence de pics de Bragg, il existe une invariance topologique qui traduit l'effet du potentiel chimique en présence d'une contrainte locale.

Facteur de structure magnétique

Une explication plus détaillée de l'analogie avec les systèmes de spins est donnée dans le chapitre suivant. Notons pour le moment que dans le cas de spins dont le facteur de structure est mesuré par diffusion de neutrons non polarisés, on parle de facteur de structure magnétique. C'est bien ce facteur de structure magnétique qui est représenté sur les figures 2.13 et 2.14. La forme du facteur de structure dépend alors bien sûr de la configuration des degrés de liberté, mais aussi de l'interaction de ces derniers avec le rayonnement (interaction des spins avec le rayonnement de neutrons par exemple). Ainsi à corrélations intrinsèquement équivalentes, on peut obtenir des facteurs de structure différents. Concrètement, dans le cas de la figure 2.12, en remplaçant les disques coloriés par des spins Ising conformément à la relation d'équivalence décrite dans le chapitre suivant, j'aurais pu calculer (et il serait intéressant de le faire) un facteur de structure magnétique ressemblant à celui de la figure 2.14 (celle de gauche). Ainsi ces deux facteurs de structure, bien que différents en apparence, décrivent intrinsèquement les mêmes corrélations.

2.3 Conclusion

Dans un système physique soumis à une contrainte locale équivalente à celle de coloriage décrite dans ce chapitre, les signatures que j'ai pu établir précédemment décriraient un système à haute température, et donc soumis à des fluctuations thermiques devant lesquelles des fluctuations quantiques, auxquelles nous allons nous intéresser par la suite, seraient négligeables. On parle alors de comportement entropique du système, ce qui signifie que toutes les configurations respectant la contrainte locale sont équiprobables et que la probabilité d'en observer une est la même que celle d'observer n'importe quelle autre. À travers le jeu de coloriage que j'ai introduit dans ce chapitre, je souhaite insister sur le fait que pour établir ces dernières propriétés, je n'ai nullement eu besoin de préciser la nature du système physique que j'étudie. Ceci permet donc de mettre en avant des propriétés qui reflètent l'essence du phénomène de frustration, et non pas sa manifestation dans un contexte particulier. Le but des chapitres qui suivent est maintenant de répondre à une nouvelle question qui est la suivante. Lorsque les fluctuations quantiques dominent cette fois-ci par rapport aux fluctuations thermiques, comment ce comportement stochastique et désordonné laisse place à un ordre qui émerge à partir du désordre ? On s'intéressera dès le chapitre 3 suivant au cas de charges électroniques en interactions coulombiennes. On verra que ces interactions, dans le cadre du modèle qui nous intéressera, se manifestent de manière rigoureusement équivalente aux règles de coloriage. Enfin, une particularité de ces charges est les fluctuations quantiques des positions des électrons. Elles sont discutées brièvement dans le chapitre 3, et introduite plus précisément dans le chapitre 4. Comme on le verra dans la publication [A](#), de telles fluctuations conduisent le système à s'ordonner en stabilisant des phases aux propriétés physiques remarquables.

La frustration de charges

3.1 Quelques mots sur la notion de fluctuations

L'objet de cette sous-partie est de faire le lien entre les résultats du chapitre précédent, et la suite du manuscrit. En effet, elle introduit les notions clefs qui vont nous permettre de nous intéresser à la frustration dans le contexte, non plus d'un "jeu" de coloriage, mais bien d'un système physique.

3.1.1 Les différentes énergies en jeu

La notion de fluctuations, qui fait référence à la possibilité pour un degré de liberté (la couleur d'un disque par exemple) de fluctuer (changer de couleur) est étroitement liée en physique à celle d'énergie. En effet, on peut distinguer deux types d'énergies caractéristiques qui vont être essentielles par la suite :

- l'énergie d'interaction entre deux corps (disques). Celle-ci fait précisément référence au fait que lorsque l'on parle d'interaction entre deux corps, cette dernière est rigoureusement décrite et quantifiée par une énergie qui dépend des configurations relatives des deux corps interagissant. Ainsi, une interaction satisfaite entre deux degrés de liberté fait référence au fait que l'énergie d'interaction entre ces deux corps est minimale (la plus favorable possible). C'est donc exclusivement cette dernière qui va induire par la suite l'équivalent de la première règle de coloriage que l'on a introduite dans le chapitre 2.
- l'énergie potentielle d'un seul corps (disque). Cette dernière est une énergie dépendant uniquement de la configuration du degré de liberté concerné (couleur du disque concerné par exemple), et ce indépendamment de tous les autres. En général, elle fait référence à une interaction entre un degré de liberté du système (un disque) avec un(des) autre(s)

objet(s) non fluctuant et extérieur(s) au système considéré. De fait, on ignore l'objet extérieur en tant que degré de liberté, et on ne décrit que son action en termes d'une énergie potentielle. C'est le cas par exemple de l'énergie potentielle de pesanteur d'un corps en chute libre, laquelle décrit en réalité l'énergie d'interaction entre ce dernier et la Terre (laquelle est statique dans un référentiel judicieusement choisi).

C'est cette première énergie d'interaction de paires de degrés de liberté qui rend l'étude des systèmes à plusieurs corps complexe. En effet, le fait qu'ils soient tous reliés les uns aux autres par les liens du réseau (qui décriront les interactions de paires) de manière à ne former qu'un seul bloc rend tous les degrés de liberté indissociables les uns des autres. Cela se manifeste concrètement par le fait qu'il devient impossible, même si tous les corps sont équivalents et indissociables les uns des autres, de construire une solution exacte décrivant n'importe lequel d'entre eux pour reconstruire à partir de là une solution décrivant l'ensemble des degrés de liberté. Cette dernière discussion nous amène donc à définir pour chaque configuration (coloriage des disques du réseau) notée \mathcal{S} , une énergie $E(\mathcal{S})$ étant la somme des énergies d'interactions de paires et des contributions individuelles (énergies potentielles). C'est cette énergie d'une configuration prise dans son ensemble qui a du sens dans un système à plusieurs corps corrélés. Ainsi la différence entre un système frustré et non frustré se manifeste énergétiquement par le fait qu'il n'existe qu'un nombre fini de configurations de plus basse énergie pour un système non frustré, alors qu'il en existe un nombre extensif pour un système frustré.

3.1.2 Les fluctuations thermiques

Lorsque l'on parle de fluctuations thermiques, on parle très précisément de fluctuations d'énergie. En effet, un système physique à l'équilibre possède une énergie qui est fixée en moyenne, mais qui fluctue constamment. Ceci est dû au fait que ce dernier est capable de céder ou prélever de l'énergie à son environnement appelé bain thermique. La manière dont se déroulent ces processus d'échange d'énergie est stochastique et c'est pour cela que les fluctuations thermiques sont à l'origine du désordre dans un système. Les hypothèses que l'énergie moyenne du système est fixée (bien qu'elle fluctue), et que des configurations de même énergie ont la même probabilité d'être observées, permettent de définir la notion de température en physique statistique. Ces deux dernières hypothèses sont vérifiées lorsqu'un système se trouve à l'équilibre thermodynamique, équilibre vers lequel il relaxe naturellement au bout d'un certain temps lorsqu'on ne le perturbe pas. La température décrit donc la "facilité" qu'a le système à échanger de l'énergie pour élever momentanément cette dernière et être ainsi capable d'explorer plus de configurations (on parle de maximisation spontanée de l'entropie).

Ainsi la température correspond qualitativement à l'énergie caractéristique $k_B T$ que le système peut échanger avec son bain thermique, où k_B est une constante fondamentale (issue de la physique statistique et introduite par Boltzmann) alors que T est la température du système. Ainsi la probabilité d'observer une configuration possédant une énergie E_S est précisément

$$p_S = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right)$$

où Z est une constante de normalisation appelée fonction de partition et dépendant elle-même de la température :

$$Z = \sum_S \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right)$$

où S court ici sur l'ensemble des configurations. On remarque alors que ce sont les configurations de plus basse énergie qui sont les plus probables. Le système pouvant échanger une énergie de l'ordre de $k_B T$, il ne pourra pas prélever une énergie beaucoup plus grande que cette dernière au bain thermique et c'est pourquoi il ne pourra pas avoir accès aux configurations bien plus hautes en énergie que les configurations fondamentales (c'est-à-dire de plus basse énergie) par rapport à $k_B T$. Notons cependant que cet argument est insuffisant puisqu'il faut tenir compte du nombre de configurations par unité d'énergie accessibles au système (entropie par unité d'énergie). La grandeur pertinente pour connaître les énergies les plus probables dans un système est donc l'énergie libre qui tient compte des effets entropiques. Si l'on résonne cette fois-ci non pas sur les configurations, mais sur les niveaux d'énergie indexés par m , on peut écrire la fonction de partition comme :

$$Z = \sum_m \Omega_m \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) = \sum_m \exp\left(-\frac{E_m - k_B T \ln \Omega_m}{k_B T}\right),$$

où Ω_m est le nombre de configurations sur le m -ième niveau d'énergie. Ainsi on constate que la grandeur pertinente pour décrire la probabilité d'observer le système dans sa m -ème couche d'énergie est

$$p_m = \exp\left(-\frac{E_m - T k_B \ln \Omega_m}{k_B T}\right),$$

ce qui fait apparaître une grandeur appelée énergie libre :

$$F_m = E_m - T k_B \ln \Omega_m$$

Un système physique à l'équilibre tend spontanément à minimiser cette énergie libre, et celle-ci tient compte de la compétition entre l'énergie E_m et l'entropie $S_m = k_B \ln \Omega_m$. En effet, le premier terme est celui de minimisation de l'énergie (intuitivement associé à la mise en

ordre du système) alors que le second d'origine entropique "pousse" le système à explorer de manière stochastique un maximum de configurations (ce qui est intuitivement associé à l'émergence du désordre). C'est la température qui quantifie la compétition entre ces deux termes : en favorisant le terme entropique par rapport au terme énergétique lorsqu'elle est élevée, et réciproquement. Ainsi un système frustré possède la particularité d'avoir accès à un nombre extensif Ω_0 de configurations dans la couche de plus basse énergie E_0 . On parle de dégénérescence macroscopique du fondamental à la limite thermodynamique. De fait, une température même arbitrairement basse, sera suffisante pour que le système fluctue aléatoirement entre le nombre extensif de configurations de plus basse énergie.

3.1.3 Les fluctuations quantiques

Toute la subtilité de ce qui suit est que l'on va s'intéresser aux particules élémentaires et insécables que sont les électrons. Ces dernières ne sont donc pas soumises aux lois de la mécanique classique puisqu'elles subissent des fluctuations dites quantiques. L'effet de ces dernières est de mettre en défaut le principe de localisation d'une particule élémentaire en lui permettant, contre-intuitivement, d'avoir accès simultanément à plusieurs états indépendants. Dans le cas d'un électron, c'est sa position qui peut fluctuer, ce qui lui permettra d'être dans ce que l'on appelle une superposition d'états de position. Les fluctuations quantiques vont permettre à un électron de se délocaliser dans le système, ce qu'il va faire spontanément puisque cela va lui permettre d'abaisser son énergie au-delà de la limite classique. Le nombre de superpositions propres aux fluctuations quantiques dans le système accessible à un électron, est précisément le même que le nombre de positions classiques accessibles. Deux remarques sont alors importantes :

- les différentes superpositions propres d'états possèdent chacune une énergie propre, et ces énergies sont à priori différentes les unes des autres.
- au même titre qu'il est impossible de placer deux électrons sur une même position ¹, il est aussi impossible de placer deux électrons dans la même superposition d'états.

Ainsi les électrons vont spontanément, à température arbitrairement basse, remplir les différentes superpositions d'états en partant de la plus basse en énergie. Les différentes positions étant équivalentes classiquement, il est impossible de privilégier des positions par rapport à d'autres, ce qui signifie que les électrons seront répartis aléatoirement sur ces dernières et donc désordonnés à priori. Cependant, du fait qu'il existe en présence de fluctuations quantiques une logique énergétique permettant de placer les électrons sur les différentes superpositions propres

¹du fait de la nature fermionique des électrons

d'états, on comprend intuitivement que ces fluctuations peuvent amener le système à s'ordonner. Là est donc tout l'intérêt du rôle que vont jouer les fluctuations quantiques dans les systèmes frustrés. Toute la complexité vient quant à elle du fait que comme on a pu s'en rendre compte dans le paragraphe qui précède, les fluctuations quantiques sont intrinsèquement individuelles². En revanche, comme discuté précédemment, les interactions rendent indissociables les degrés de liberté les uns des autres. De fait, tenir compte simultanément des interactions et des fluctuations quantiques est difficile tant sur le plan technique que sur le plan conceptuel, mais c'est aussi ce qui fait la richesse de ces systèmes de par leur capacité à faire émerger des propriétés inattendues notamment. Une manière d'aborder de tels problèmes lorsque les fluctuations quantiques sont faibles devant les interactions, et ce en présence de frustration, est de se représenter le problème de la manière qui suit. Du fait des corrélations entre les électrons, ils ne peuvent fluctuer indépendamment les uns des autres, et tout se passe comme si les électrons fluctuaient de manière collective. C'est-à-dire que des groupes d'électrons fluctueraient simultanément les uns avec les autres, et ce de manière à le faire en satisfaisant au mieux leurs interactions de paires. Ainsi cela permettrait de minimiser l'énergie totale du système en sélectionnant une superposition quantique entre les différentes configurations de plus basse énergie respectant la contrainte locale. Ainsi sous l'effet des fluctuations quantiques, le système peut sélectionner une superposition particulière entre des configurations ordonnées (ou presque), plutôt que de fluctuer aléatoirement entre toutes les configurations classiques du fondamental. C'est comme cela que les fluctuations quantiques peuvent induire de l'ordre à partir du désordre induit par la frustration. On peut résumer cela de manière qualitative par le fait que plutôt que de devoir choisir à chaque instant une configuration parmi toutes celles possibles, les fluctuations quantiques permettent de sélectionner de la manière la plus favorable énergétiquement possible, plusieurs d'entre elles simultanément.

3.1.4 Conclusion et ouverture sur la suite

On peut maintenant comprendre qu'il existe une compétition entre les fluctuations quantiques qui tendent à abaisser l'énergie en favorisant une mise en ordre, et les fluctuations thermiques qui tendent à l'augmenter en moyenne pour explorer un maximum de configurations (ce qui induit du désordre). Ainsi, si la température est arbitrairement basse par rapport aux fluctuations quantiques, les fluctuations thermiques deviennent alors négligeables et le système va être confiné dans son fondamental quantique qui peut être ordonné. C'est ce cas de figure, dans le cadre précis d'un modèle que l'on va développer, qui va nous intéresser dans le chapitre 4 et la publication A. En revanche, dès lors que la température augmente de manière à ce que le

²En effet, nous avons défini les superpositions d'états comme les différents états quantiques accessibles à un électron. Ainsi il suffit pour des électrons indépendants de les répartir sur les différentes superpositions d'états.

système fluctue aléatoirement entre toutes les superpositions d'états, on observe alors une perte de cohérence qui se manifeste concrètement par le fait que toutes les configurations redeviennent équiprobables et que le système se comporte classiquement en bonne approximation. Ceci correspond au cas de figure étudié dans le chapitre 2 précédent. Ainsi les résultats établis dans le chapitre 2 sont complémentaires par rapport à ceux de la publication A. En effet, chacun correspond en fait à un régime particulier :

- régime de haute température devant les fluctuations quantiques pour le chapitre 2.
- régime de basse température devant les fluctuations thermiques pour le chapitre A.

3.2 Émergence d'une frustration entre des degrés de liberté de charge

3.2.1 Modélisation des interactions coulombiennes

Le modèle que l'on va étudier dans la suite du manuscrit et commencer à introduire ici n'a pas pour vocation de décrire un ou des composés particuliers, mais plutôt de se concentrer sur un modèle fondamental ayant vocation à introduire le moins d'hypothèses possibles quant à la nature du système étudié. En effet, l'étude d'un tel modèle apparaît comme une étape naturelle pour pouvoir s'intéresser ensuite à des modèles plus complexes. De plus, ce dernier modèle nous permettra de mettre en avant des phases aux propriétés encore absentes de la littérature, du moins à l'heure de la publication (voir publication A). La question que soulève le modèle que nous allons introduire concerne ce que serait l'effet de fluctuations quantiques de charges électroniques, dans le cas où leurs interactions coulombiennes seraient frustrantes. On s'intéressera bien sûr au cas particulier de la géométrie kagome introduite précédemment. L'exemple de frustration introduit précédemment est un des exemples les plus élémentaires imaginables puisqu'il ne s'intéresse qu'à un degré de liberté pouvant prendre deux valeurs (bi coloriage). Il correspond en termes d'électrons à ne s'intéresser qu'à une seule couche d'orbitales atomiques, où chaque orbitale est donc schématisée par un disque noir si elle est occupée par un électron, et par un disque blanc si elle est au contraire vide. Cette couche orbitalaire est celle qui va fluctuer ³, alors que les orbitales éventuelles de plus basses énergies seront supposées non fluctuantes, car toujours toutes occupées, et celles de plus hautes énergies toujours toutes vides. Ces autres orbitales font donc partie de l'environnement non fluctuant du système. On peut imaginer notre système d'orbitales comme une mer d'électrons où toutes les

³C'est-à-dire avoir la possibilité de retirer des électrons d'une orbitale, ou au contraire d'en ajouter.

altitudes (ici les énergies) les plus basses sont systématiquement occupées alors que celle les plus hautes sont systématiquement vides. Ainsi seule la surface fluctue et on souhaite donc décrire cette dernière de la manière la plus simple possible, c'est-à-dire en s'affranchissant du reste idéalement. La différence avec une mer au sens premier du terme est la quantification des niveaux d'énergie. Ainsi, lorsque ces niveaux sont remplis jusqu'à l'un d'entre eux, qui l'est quant à lui partiellement, et que ce dernier est séparé du précédent et du suivant par deux énergies grandes devant celle des fluctuations, seules les occupations des orbitales de ce niveau fluctueront alors que celles des deux autres niveaux resteront respectivement toutes pleines et toutes vides. Le fait que ces niveaux ne fluctuent pas ne suffit pas à s'en affranchir totalement puisqu'ils peuvent exercer une action sur la couche fluctuante. Cette action peut néanmoins être simplement décrite par une énergie potentielle, plutôt que par des interactions comme cela aurait été le cas si toutes les couches fluctuaient. Dans le cas le plus simple que l'on puisse imaginer, les interactions en jeu dans le système sont d'origine coulombienne et l'énergie totale de ce dernier est donnée par un Hamiltonien défini par :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} V \hat{n}_i \hat{n}_j + \sum_i \sum_{\alpha} V_{i,\alpha} n_{\alpha} \hat{n}_i + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} \quad (3.1)$$

Les indices i et j courent ici sur l'ensemble des sites du réseau. La notation $\langle i, j \rangle$ signifie que la somme court elle sur l'ensemble des paires de sites plus proches voisins sur le réseau. Les variables sans dimension \hat{n}_i et \hat{n}_j comptent le nombre d'électrons sur un site et peuvent donc prendre deux valeurs :

- 1 lorsque l'orbitale est occupée
- 0 lorsque l'orbitale est vacante

Les électrons étant des fermions, ils sont soumis au principe de Pauli et une orbitale ne peut être doublement occupée du fait que la fonction d'onde globale du système se doit d'être antisymétrique⁴. Le chapeau signifie que ce nombre d'électrons peut fluctuer (l'origine des fluctuations étant quantique, on parle alors d'opérateurs nombre de particule). n_{α} est une densité de charge issue de l'environnement non fluctuant (absence de chapeau). L'indice α court donc par exemple sur les charges des autres orbitales non fluctuantes, sur les charges des ions, ainsi que sur toute autre charge non fluctuante que l'on pourrait envisager. V , V_{α} , $V_{\alpha,\beta}$ sont des énergies caractéristiques d'interactions coulombiennes. L'importance ici n'est pas tant la nature des interactions ou la forme précise de l'Hamiltonien, mais plutôt de constater que les interactions ont été décomposées en trois termes ayant des rôles très différents :

⁴on introduira par la suite le degré de liberté de spin qui permet à une orbitale d'être occupée par deux électrons de spins opposés.

- le premier est un terme d'interaction entre deux densités de charge fluctuantes. On l'appelle terme à deux corps puisque c'est lui qui est responsable du comportement à plusieurs corps corrélés dans le système, et c'est aussi lui qui va induire l'équivalent de la première règle de coloriage introduite en début de manuscrit.
- le second terme est un terme faisant intervenir une seule densité électronique fluctuante. On peut donc le décrire en termes d'une énergie potentielle $\sum_{\alpha} V_{i,\alpha} n_{\alpha}$ agissant sur un degré de liberté \hat{n}_i , plutôt que par des énergies d'interaction $V_{i,\alpha}$ entre deux degrés de liberté n_{α} et \hat{n}_i . Il est donc appelé terme à un corps et sera responsable de l'émergence de l'équivalent de la seconde règle de coloriage.
- le dernier terme ne faisant intervenir que des densités de charges non fluctuantes est une constante du problème qui ne jouera aucun rôle sur la physique et que l'on pourra donc omettre.

En posant

$$\tilde{\mu}_i = - \sum_{\alpha} V_{i,\alpha} n_{\alpha},$$

on définit un potentiel thermodynamique appelé potentiel chimique qui peut briser la symétrie de renversement du temps consistant à permuter toutes les charges ($\hat{n}_i = 1$) du système avec des trous ($\hat{n}_i = 0$). On supposera dans notre cas que chaque atome voit le même environnement, et que le potentiel chimique est uniforme et donc noté $\tilde{\mu}$. On aboutit donc au Hamiltonien

$$H = V \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j - \tilde{\mu} \sum_i \hat{n}_i \quad (3.2)$$

Remarquons que le choix d'un opérateur \hat{n}_i qui compte le nombre d'électrons (plutôt que le nombre de trous, ou tout autre choix) n'est pas anodin ici. En effet, on a mentionné précédemment que c'est la position des électrons qui est soumise aux fluctuations quantiques. On remarquera donc en définissant par la suite les fluctuations quantiques que c'est cet opérateur qui est relié aux opérateurs qui décrivent les fluctuations quantiques. En factorisant l'expression précédente suivant la relation $\sum_{\langle i,j \rangle} = 2 \sum_i$ (il y a deux liens par site sur le réseau kagome), on aboutit à la forme suivante :

$$H = V \underbrace{\sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{n}_i - 1/2) (\hat{n}_j - 1/2)}_{\text{règle 1 de coloriage}} - (\tilde{\mu} + 2V) \underbrace{\sum_i (\hat{n}_i - 1/2)}_{\text{règle 2 de coloriage}} \quad (3.3)$$

Cette réécriture est très commode⁵ puisqu'elle permet de définir séparément nos deux règles de coloriage en prenant les conventions suivantes :

- on colorie un disque en blanc lorsqu'il correspond à une orbitale vide ($n_i = 0$).
- on colorie un disque en noir lorsqu'il correspond à une orbitale occupée ($n_i = 1$).

Ainsi c'est l'énergie de répulsion coulombienne V qui induit la première règle puisqu'elle correspond à une énergie d'interaction valant $-V/4$ lorsque les disques ne sont pas de la même couleur et $+V/4$ sinon. On a représenté sur la figure 3.1 ces deux cas de figure. Quant au second terme, il est quant à lui responsable de la seconde règle rendant non équivalents les trous et les électrons (brisure de la symétrie de renversement du temps : invariance par la transformation $n_i = 1 \leftrightarrow n_i = 0$ ⁶). Lorsque $\mu = \tilde{\mu} + 2V > 0$, il est plus avantageux pour une orbitale d'être occupée plutôt que vide.

3.2.2 Le potentiel chimique

On vient donc d'écrire l'Hamiltonien de manière à ce que :

- le premier terme, correspondant à la règle 1, préserve la symétrie de renversement du temps : $n_i \rightarrow 1 - n_i$.
- le second soit à l'origine de cette brisure de symétrie dès lors que $\mu \neq 0$.

Le potentiel chimique μ a donc pour effet de briser la symétrie de renversement du temps en levant la dégénérescence entre les configurations de plaquettes triangulaires possédant un électron, et celles possédant deux électrons. Cette levée de dégénérescence est illustrée sur la figure 3.3, où

- un potentiel chimique positif va favoriser les électrons par rapport aux trous.
- un potentiel chimique négatif va favoriser les trous par rapport aux électrons.

L'effet du potentiel chimique est donc de rendre le système incompressible puisqu'il empêche le nombre de charges de fluctuer sur un triangle, puisque cela coûterait de l'énergie. Par analogie avec la température qui est elle aussi un potentiel thermodynamique qui fixe l'énergie totale du système en moyenne, notons que le potentiel chimique μ fixe quant à lui le nombre moyen

⁵ On remarquera que les termes ne fluctuant pas ne jouent aucun rôle dans le modèle. Elles ont donc été omises. Plus précisément, il est toujours possible de choisir une référence en énergie arbitraire, et donc d'intégrer les constantes à cette référence.

⁶C'est-à-dire que les trous deviennent des électrons, et réciproquement.

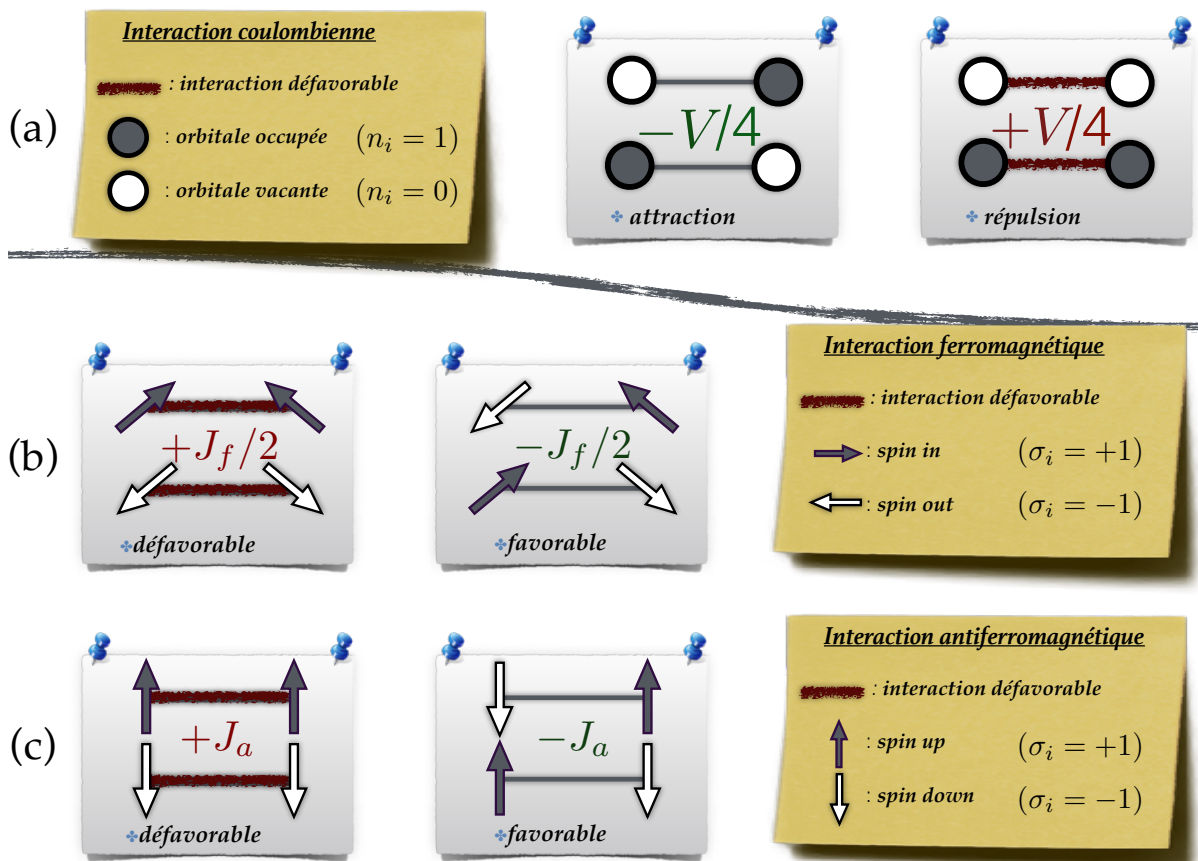


Figure 3.1: On montre ici les énergies d'interaction de paire entre (a) deux charges en répulsion coulombienne, (b) deux spins en interaction ferromagnétique, et (c) deux spins en interaction antiferromagnétique. On aboutit à des énergies qui sont les plus basses pour des degrés de liberté voisins de couleurs différentes. Les deux schémas d'interaction du dessous font référence à l'analogie avec les modèles de spins qui seront discutés ensuite.

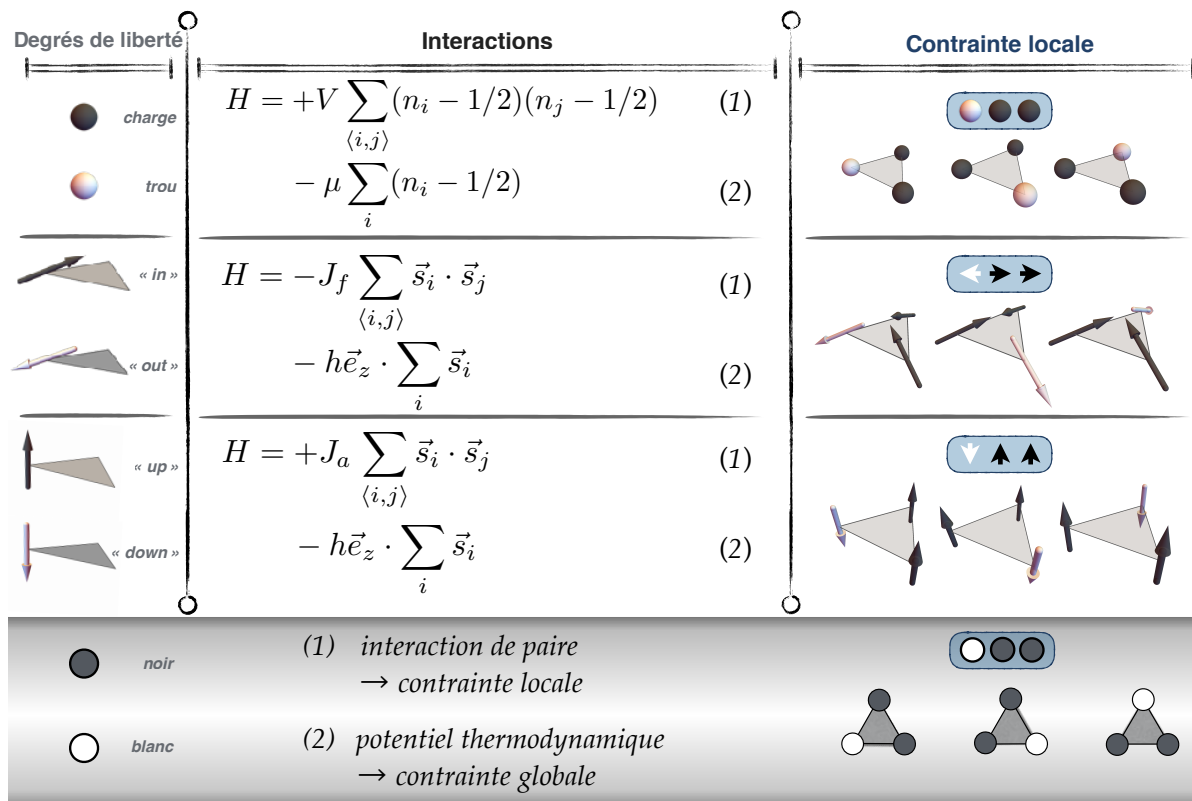


Figure 3.2: Cette figure résume dans le cas des trois systèmes de la figure précédente les différentes interactions de paire et potentiels en jeu. Elle montre en plus pour chacune d'entre elles quelle est la contrainte effective sur les trois degrés de liberté d'un triangle. Enfin, elle met en avant le fait que ces trois contraintes locales sont rigoureusement équivalentes et décrites en termes d'une contrainte locale à deux couleurs qui est celle du chapitre 2. Notons que la différence entre le second exemple (interaction ferromagnétique d'énergie J_f), et le troisième exemple (interaction antiferromagnétique d'énergie J_a) vient de l'énergie d'anisotropie induite par l'environnement. Dans le troisième exemple, les spins sont colinéaires du fait que l'environnement oriente ces derniers perpendiculairement au plan du réseau. En revanche, dans le second exemple, l'environnement tend à faire basculer les spins dans le plan (partiellement du moins comme représenté ci-dessus). Finalement, du point de vue des interactions entre spins plus proches voisins, ces deux modèles sont rigoureusement équivalents puisqu'en basculant un spin *up* (noir : troisième système) dans le plan, il se transforme en spin *in* (noir : second système). De même, en basculant un spin *down* : troisième système (blanc) dans le plan, il se transforme en spin *out* : second système (blanc). Du point de vue des interactions entre les spins, il faut imaginer qu'elle est satisfaite lorsqu'un ligne de champ peut entrer par un spin blanc (respectivement noir), puis ressortir par un spin noir (respectivement blanc).

d'électrons dans le système à l'équilibre. Les fluctuations quantiques du nombre d'électrons dans le système sont reliées aux propriétés supraconductrices d'un matériau. Dans le modèle que l'on considérera par la suite, on ne s'intéressera pas à ces dernières et on supposera donc que le nombre total d'électrons dans le système est un invariant du problème, ce dernier étant strictement fixé à deux électrons par triangle. Ceci correspond donc à supposer que le potentiel chimique est positif comme illustré sur la figure 3.3. Pour formaliser la notion d'incompressibilité, on trace en fonction de la valeur du potentiel chimique, les énergies correspondant aux différents remplissages en électrons possibles pour un triangle (voir figure 3.4). Du fait de la contrainte locale associée à un remplissage, ce dernier est donc nécessairement le même pour tous les triangles du réseau de manière à minimiser l'énergie totale du système. Il existe alors des valeurs particulières de μ (dont $\mu = 0$) qui sont des points de croisement (entourés par des cercles verts) et pour lesquels la charge totale peut fluctuer sans que cela ne coûte d'énergie au système : on dit alors que le système est compressible (en termes du nombre d'électrons). En revanche, toutes les autres valeurs de μ se trouvant strictement entre ces points correspondent à des cas où le nombre de charges ne peut fluctuer sans que cela ait un coup fini en énergie : on parle alors d'incompressibilité du système. L'énergie à payer pour ajouter ou retirer une charge sur un triangle est appelée gap d'incompressibilité.

3.3 Lien avec les systèmes de spins

3.3.1 Émergence d'un degré de liberté de spin orbitalaire

Le mécanisme que l'on décrit qualitativement ici sera précisément discuté dans la partie 2 du manuscrit, et ce dans le cadre de l'étude d'une molécule unique. Lorsque le remplissage des couches atomiques est tel que la charge électronique soit la même sur chaque atome, et que celle-ci ne puisse plus fluctuer, le degré de liberté pertinent dans le système n'est alors plus celui de charge. Du fait des fluctuations quantiques, l'électron n'est pas décrit par un point en orbite autour de l'atome, mais consiste en un nuage quantique dans lequel l'électron est délocalisé⁷. Ainsi le degré de liberté pertinent n'est plus la charge du nuage formé par tous les électrons autour de l'atome qui est un invariant du problème, mais la forme de ce nuage. De même que précédemment, chaque forme de nuage accessible, est une superposition d'états propre à la compétition entre les interactions et les fluctuations quantiques des électrons de l'atome. Il arrive, du fait du potentiel coulombien induit par les autres atomes environnants, que ce nuage n'ait pas spontanément la forme d'une sphère (qui est la plus symétrique existante), mais qu'il s'étire pour prendre celle d'une patate, ou au contraire qu'il

⁷L'électron occupe simultanément l'infinité des points de ce nuage.

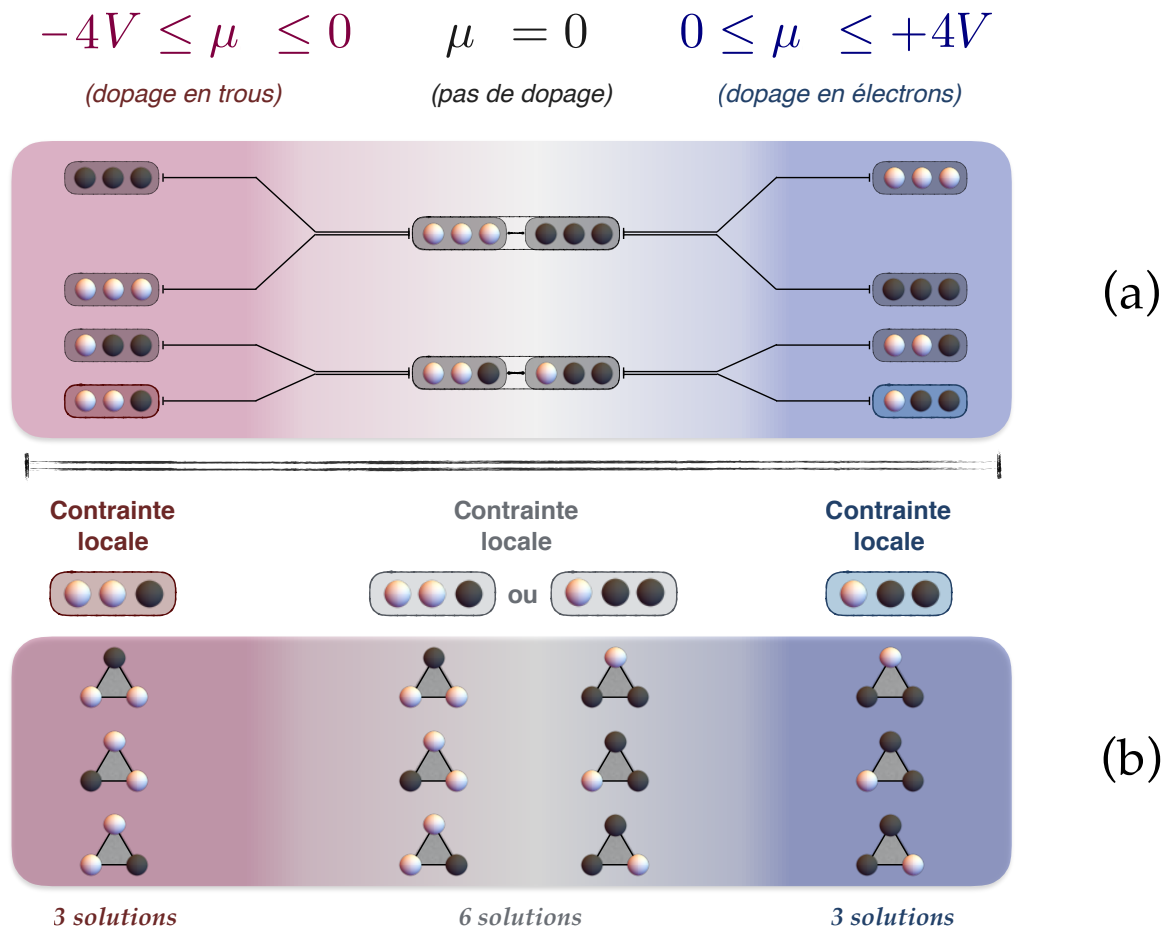


Figure 3.3: On montre grâce à ce diagramme l'effet d'un potentiel chimique (associé à la deuxième règle de coloriage) sur la contrainte locale. Dès lors que le potentiel est non nul, une contrainte locale plus forte s'exerce sur le système, ce qui réduit le nombre de configurations accessibles à un triangle. La frustration est donc "moins forte" en présence d'un potentiel chimique non nul.

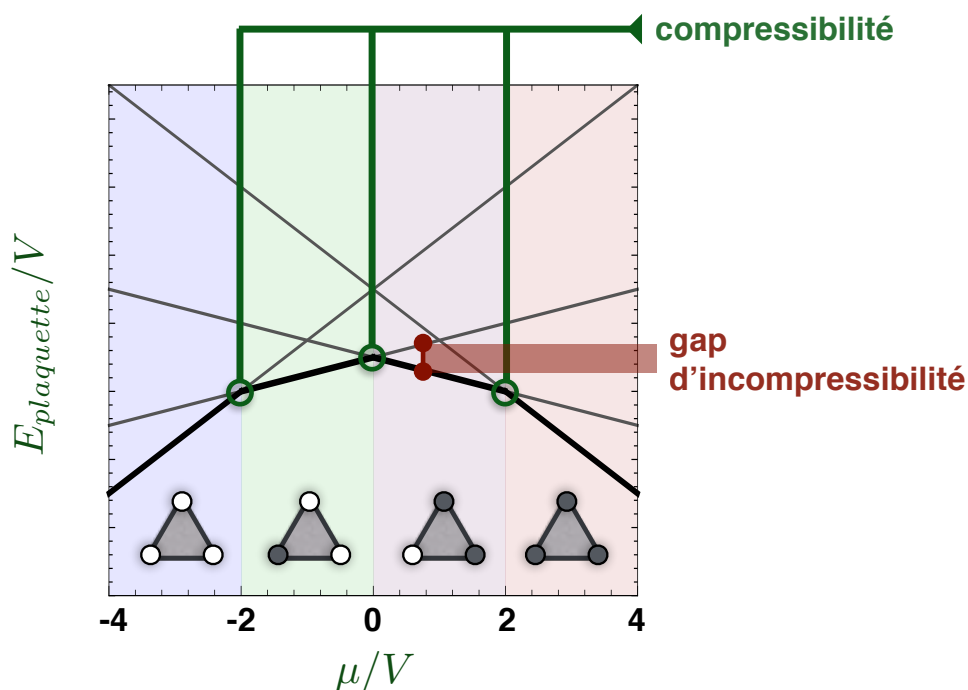


Figure 3.4: On représente cette fois-ci la configuration la plus basse en énergie pour un triangle en fonction de la valeur du potentiel chimique. On remarque que lorsque ce dernier est suffisamment important, la frustration ne joue plus de rôle du fait que le système tend à être saturé en disques blancs ou noirs suivant le signe du potentiel chimique. Les cercles verts indiquent des phases compressibles en charge, puisque la charge totale d'un triangle peut y fluctuer entre deux valeurs sans que cela ne coûte d'énergie. En dehors de ces points, le système est dans un état incompressible puisqu'il faut payer une énergie appelée gap d'incompressibilité pour faire fluctuer la charge d'un triangle.

s'aplatisse. Cette déformation permet de minimiser l'énergie potentielle coulombienne due aux atomes environnants. Le facteur de forme traduisant l'aplatissement d'un nuage est ce qui correspond en mécanique classique à la taille de l'orbite de l'électron. Ce ratio est donc décrit par un nombre quantique que l'on note L , et l'ensemble des superpositions d'états propres est décrit par des états : $| -L \rangle_z, | 1 - L \rangle_z, \dots, | L - 1 \rangle_z, | +L \rangle_z$ appelés spins. La valeur de L dépend notamment du nombre d'électrons et de la nature de leurs corrélations, et z fait ici référence à l'axe noté $(0z)$ suivant lequel le nuage est déformé. Lorsque le potentiel coulombien tend à aplatir le nuage électronique, alors ce sont les états de plus haut spin en valeur absolue : $| -L \rangle_z$ et $| +L \rangle_z$ qui sont les plus favorables en énergie ⁸. Finalement, il ne reste qu'à discuter du signe \pm qui intervient dans nos deux états. Ce dernier est relié à une autre propriété quantique que l'on appelle phase. Cette phase est un degré de liberté de rotation intrinsèquement quantique au sens où il n'a aucun équivalent classique. Cette dernière définie en chaque point évolue en fonction du temps et tourne dans le sens des aiguilles d'une montre dans l'état $| -L \rangle_z$ et dans le sens inverse dans l'état $| +L \rangle_z$. Ainsi, favoriser un des deux états plutôt que l'autre revient à briser une symétrie dite de renversement du temps, et qui comme son nom l'indique correspond à favoriser un sens de rotation de la phase au même titre que la précession de l'aiguille d'une montre en fonction du temps.

3.3.2 Spin Ising perpendiculaire au plan du réseau kagome

Ainsi la brisure de symétrie de renversement du temps discutée précédemment est précisément l'ingrédient final à l'origine du magnétisme dans la matière. Il correspond classiquement au fait qu'un électron en précession sur son orbite dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (sens direct) est dans l'état de spin $| +L \rangle_z$, porte un moment magnétique de spin $\vec{s} = +\vec{e}_z$. Au contraire, une précession dans le sens indirecte correspond à l'état de spin $| -L \rangle_z$ et à un moment magnétique de spin $\vec{s} = -\vec{e}_z$. Tout l'objet de ce qui suit concerne, au même titre que l'on s'intéressait précédemment aux interactions coulombiennes entre les charges, les interactions magnétiques entre les spins. Deux spins sont en interaction antiferromagnétique dès lors que l'un souhaite s'orienter dans le sens contraire de l'autre. On suppose ici que l'axe $(0z)$ est perpendiculaire au plan du réseau kagome. L'interaction antiferromagnétique entre deux spins du réseau est alors modélisée par un terme de la forme :

$$J_a \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = J_a (\sigma_i \vec{e}_z) \cdot (\sigma_j \vec{e}_z) = J_a \sigma_i \sigma_j,$$

où $J_a > 0$ est l'énergie d'échange antiferromagnétique, $\sigma_i = \pm 1$ (respectivement $\sigma_j = \pm 1$) le degré de liberté du i -ième (respectivement j -ième) spin dans l'état $| \sigma_i L \rangle_z$ (respectivement

⁸Les états de plus haut spin correspondent classiquement aux orbites autour de $(0z)$ de plus grandes tailles.

$|\sigma_j L\rangle_z$). Les schémas d'interactions sont représentés sur la figure 3.1. Lorsque l'on applique un champ extérieur perpendiculaire à l'axe $(0z)$, chaque spin est alors soumis à un potentiel d'interaction caractérisé par une énergie Zeeman h . L'interaction Zeeman du spin avec le champ est satisfaite dès lors qu'ils sont alignés et dans le même sens. Lorsque les interactions antiferromagnétiques se font entre spins plus proches voisins, on obtient l'expression de l'Hamiltonien suivante :

$$H = J_a \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$

[18, 19]. Finalement, on peut donc constater que ce Hamiltonien de spin est rigoureusement équivalent à celui qui décrivait précédemment les charges des électrons, et cette équivalence est donnée par les règles de substitution suivantes :

$$n_i - 1/2 \leftrightarrow \sigma_i \quad (3.4)$$

$$V/4 \leftrightarrow J_a \quad (3.5)$$

$$\mu \leftrightarrow h \quad (3.6)$$

Ces deux systèmes équivalents sont donc soumis aux mêmes contraintes locales à deux couleurs introduites dans le premier chapitre. En l'absence d'un champ magnétique, l'aimantation moyenne du système se doit d'être nulle, mais peut néanmoins fluctuer de manière analogue à la charge dans une phase compressible. Dès lors qu'un champ non nul est présent, le système est alors polarisé (aimantation moyenne non nulle) et toute fluctuation de l'aimantation ne peut se faire sans coût en énergie et donc sans fluctuations (quantiques ou thermiques)⁹. Du point de vue entropique, le champ magnétique a ici pour effet d'abaisser l'entropie du fondamental puisqu'il renforce la contrainte locale et réduit le nombre moyen de configurations accessibles pour un spin, comme illustré sur la figure 3.3 dans le cas du potentiel chimique pour des charges.

3.3.3 *Spin Ice 1 et 2 revisitées*

Hamiltonien dipolaire

On souhaite maintenant faire le rapprochement entre la contrainte locale à deux couleurs étudiée jusqu'à présent et le cas particulier de la contrainte locale émergeant dans une glace de spins (*Spin Ice* en anglais) à basse température. Un tel système correspond à des spins Ising n'étant plus colinéaires, mais coplanaires¹⁰ et confinés sur les bissectrices des triangles

⁹Excepté en des points particuliers analogues aux point de compressibilité pour les systèmes de charges en interaction.

¹⁰Ils sont dans le plan du réseau kagome.

du réseau kagome¹¹. Comme le montre la figure 3.2 (deuxième système) que les spins ne soit pas totalement coplanaires. Comme expliqué en légende de cette dernière figure, on peut passer d'un modèle de spins coplanaires à colinéaires en basculant les spins noirs de *in* à *up*, et les spins blancs de *out* à *down*. Ce que je souhaite montré ici, est que même si les spins sont complètement coplanaires et en l'absence totale d'un champ extérieur, les spins peuvent être soumis à un champ magnétique effectif prenant la forme du terme (2) dans le deuxième modèle de la figure 3.2. Comme je vais le montrer dans cette partie, l'origine de ce champ magnétique effectif vient de l'interaction dipolaire entre les spins. D'après C. Castelnovo et ses collaborateurs, [20], l'interaction dipolaire portant portant au-delà des couples de spins plus proches voisins peuvent être décrites par des interactions coulombiennes effectives entre des particules émergentes appelées monopoles magnétiques. Ce que cela signifie, c'est qu'il est possible de définir une grandeur scalaire associée à chaque triangle et donnée par la différence entre le nombre de spins pointant vers l'intérieur du triangle et pointant vers l'extérieur du triangle. Ce qu'ont montré C.Castelnovo et ses collaborateurs, c'est que cette grandeur n'est pas qu'une simple construction algébrique, mais qu'elle a bel et bien un sens physique puisque c'est elle qui permet notamment de comprendre l'origine du phénomène de fragmentation des spins. Des phases mettant en exergue de telles particules sont appelées phases de Coulomb. En effet, les contributions de l'interaction dipolaire allant au-delà des paires de spins plus proches voisins, peuvent être décrite en termes de répulsion coulombiennes entre les monopoles. Je souhaite donc ici établir un lien entre un tel modèle de spins et le "jeu" de coloriage du chapitre 2 afin de montrer qu'il existe une équivalence entre les deux d'une part, et qu'il est possible de proposer une interprétation du phénomène de fragmentation de spins allant au-delà du contexte très particulier des glaces de spins. On part ici de l'Hamiltonien similaire à celui donné par [21] et reformulé comme :

$$H_{\text{dip}} = -J_f \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j + \tilde{\kappa} \sum_{\langle \Delta_u, \nabla_v \rangle} Q_{\Delta_u} Q_{\nabla_v}$$

$J_f > 0$ est l'énergie d'interaction ferromagnétique entre le i -ième et le j -ième spin. L'angle entre l'orientation de deux spins voisins étant constant, le produit scalaire peut être réécrit comme : $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = -(1/2)\sigma_i\sigma_j$ où σ_i (respectivement σ_j) est positif lorsque le spin pointe vers l'intérieur d'un triangle pointant vers le haut : Δ , et négatif lorsqu'il pointe vers l'extérieur d'un même triangle. Ainsi, de même que pour l'Hamiltonien électronique précédent, les couleurs blanche et noire sur la figure 3.1 correspondent à la valeur ± 1 d'un degré de liberté

¹¹ Ce confinement est du à une énergie d'anisotropie induite par le champ cristallin. Cette dernière est une énergie potentielle d'interaction coulombienne qui déforme les nuages électroniques. Elle est étudiée dans la seconde partie du manuscrit dans le cas d'un spin électronique unique. La différence sera que cette anisotropie ne sera pas due aux autres atomes du cristal, mais à deux molécules appelées ligands.

σ_i . Le second terme est similaire à une interaction coulombienne d'énergie caractéristique κ entre les charges $Q_{\Delta_u}, Q_{\nabla_v} \in \{-3, -1, +1, +3\}$ des monopoles plus proches voisins. Elle est donc satisfaite lorsque les charges sont de signe contraire. À partir de là, toute la suite repose sur l'hypothèse que la contrainte locale dans le système peut être énoncée suivant deux règles faisant chacune référence à un des deux termes de l'Hamiltonien. Notons que l'interaction dipolaire entre les spins plus proches voisins ($J_f > 0$), domine par rapport aux termes à plus longues portées décrit par l'énergie d'interaction κ . Ces deux règles doivent donc être respectées dans l'ordre de priorité où elles sont énoncées :

- *Règles 1* : les spins voisins doivent être de couleurs différentes (interaction ferromagnétique). La conséquence est alors que la charge sur un triangle est contrainte d'être égale à $+1$ (deux *spins in* et un *spin out*) ou à -1 (un *spin in* et deux *spins out*) (voir figure 3.1 et 3.2).
- *Règles 2* : les charges voisines doivent être de signes différents pour satisfaire l'interaction entre les charges. Du fait de la première règle prioritaire, on aura donc des couples de charges voisines $+1$ et -1 ou réciproquement ¹².

Comme on peut l'imaginer, le but de ce qui suit est de faire le lien entre ces deux nouvelles règles et celles de coloriage introduites en début de manuscrit. Commençons par faire remarquer qu'une glace de spins respectant seulement la première règle énoncée ci-dessous, est dans la littérature qualifiée de *Spin Ice 1* (SI1). Une glace respectant en plus la seconde règle de coloriage est quant à elle qualifiée de *Spin Ice 2* (SI2). Ainsi, ces notions de *Spin Ice 1* et *Spin Ice 2* propres aux glaces de spins, ont un sens intrinsèquement "géométrique" qui peut être traduit par les deux règles de coloriage introduites en début de manuscrit.

Spin Ice 2 revisitée

Pour faire le lien entre nos deux règles de coloriage du chapitre 2 et les deux dernières, nous allons devoir transformer la deuxième interaction de paire entre les charges en un potentiel d'interaction agissant sur une charge. À cet égard, remarquons qu'un u -ième triangle Δ_u pointant vers le haut possède trois voisins pointant vers le bas que l'on indexe par u_1, u_2 , et u_3 . De même, un triangle ∇_v possède trois voisins indexés par v_1, v_2 , et v_3 . En tenant compte de

¹² On pourra remarquer que la deuxième interaction ne peut pas être satisfaite au mieux : couples de charges $+3$ et -3 du fait de la première règle prioritaire. Ainsi on a ici un exemple de frustration qui n'induit pas de désordre du fait d'une hiérarchie établie pour l'ordre de satisfaction des deux règles de la contrainte locale.

ces remarques, nous pouvons réécrire l'Hamiltonien comme

$$H_{\text{dip}} = -J_f \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j + \frac{\tilde{\kappa}}{2} \left[\sum_{\Delta_u} Q_{\Delta_u} (Q_{\nabla_{u_1}} + Q_{\nabla_{u_2}} + Q_{\nabla_{u_3}}) + \sum_{\nabla_v} Q_{\nabla_v} (Q_{\Delta_{v_1}} + Q_{\Delta_{v_2}} + Q_{\Delta_{v_3}}) \right]$$

Notons que le facteur $1/2$ est ici dû au double comptage des interactions charge-charge, du fait que l'on tient compte de l'interaction des triangles pointant vers le bas sur ceux pointant vers le haut, et réciproquement. Sur le diagramme de phase en température présenté dans [21], on constate que la phase *Spin Ice 2* consiste en un arrangement de Néel des charges sur le sous-réseau hexagonal dual¹³. Dès lors que l'on considère que les charges ne peuvent prendre que les valeurs ± 1 du fait de la première règle de la contrainte, alors l'interaction entre ces dernières n'est plus frustrée du fait que chacune satisfait au mieux (dans le contexte de la première règle de la contrainte locale) ses interactions avec ses trois charges voisines. Sous l'effet de la contrainte locale *SI2*, il est donc possible de réécrire l'Hamiltonien de charges en champ moyen sans faire aucune approximation, dans la limite où cet ordre de Néel ne fluctue pas (du fait qu'on suppose $\tilde{\kappa} \gg k_B T$). L'absence de fluctuations de cet ordre de Néel est une propriété analogue à celle d'incompressibilité étudiée précédemment, ce que l'on va préciser par la suite. On note $+\bar{Q}$ la charge positive sur chaque triangle pointant vers le haut et $-\bar{Q}$ la charge négative sur chaque triangle pointant vers le bas. On aboutit donc à l'Hamiltonien :

$$H_{\text{dip}} = \frac{J_f}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \frac{3\tilde{\kappa}}{2} \bar{Q} \left[\sum_{\Delta_u} Q_{\Delta_u} - \sum_{\nabla_v} Q_{\nabla_v} \right]$$

Les deux sommes entre les crochets sont égales en valeur absolue, mais de signes opposés : $\sum_{\Delta_u} Q_{\Delta_u} = \sum_i \sigma_i$ et $\sum_{\nabla_v} Q_{\nabla_v} = -\sum_i \sigma_i$. On obtient donc finalement l'expression suivante de l'Hamiltonien :

$$H_{\text{dip}} = \frac{J_f}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - 3\tilde{\kappa} \bar{Q} \sum_i \sigma_i$$

Une fois de plus, on peut constater que cet Hamiltonien de glace de spins est rigoureusement équivalent à celui qui décrivait nos électrons en interaction coulombienne, et cette équivalence

¹³Un tel réseau peut être dessiné en traçant des liens qui relient les centres des triangles voisins du réseau kagome.

est donnée par les règles de substitutions suivantes :

$$n_i - 1/2 \leftrightarrow \sigma_i \leftrightarrow \bar{\sigma}_i \quad (3.7)$$

$$V/4 \leftrightarrow J_a \leftrightarrow J_f/2 \quad (3.8)$$

$$\mu \leftrightarrow h \leftrightarrow 3\tilde{\kappa}\tilde{Q} \quad (3.9)$$

On a donc introduit une énergie potentielle de type Zeeman $h = 3\tilde{\kappa}\tilde{Q}$ agissant sur chacun des spins du réseau, et dont l'amplitude est constante, mais l'orientation varie sur le réseau du fait que les spins ne voient pas tous le même environnement de spins alentour. Les interactions ferromagnétiques de paires entre les spins sont décrites dans sur la figure 3.1 alors que le schéma de levée de dégénérescence et ses conséquences en termes de contrainte locale est décrit dans la figure 3.5. Le phénomène de fragmentation [16] induit par les interactions coulombiennes entre les charges émergentes est donc l'équivalent de l'effet d'un potentiel chimique rendant la charge d'un triangle incompressible, ou encore la conséquence géométrique de la seconde règle de coloriage introduite en début de manuscrit. Finalement, on constate que les spins subissent l'effet d'un potentiel induit par leurs interactions de paire elles-mêmes, en présence de la contrainte locale SI2.

***Spin Ice 1* revisitée**

Finalement, de notre point de vue, on aboutit à la contrainte locale de la glace de spin *Spin Ice 1* (SI1) présentée dans [21], en relâchant la contrainte supplémentaire imposée par le potentiel chimique. Du point de vue de la glace dipolaire, cela correspond à relâcher la contrainte imposée sur un triangle par le champ environnant rayonné par les trois triangles alentours, ce qui arrive lorsque les fluctuations thermiques dominent par rapport à ces dernières interactions.

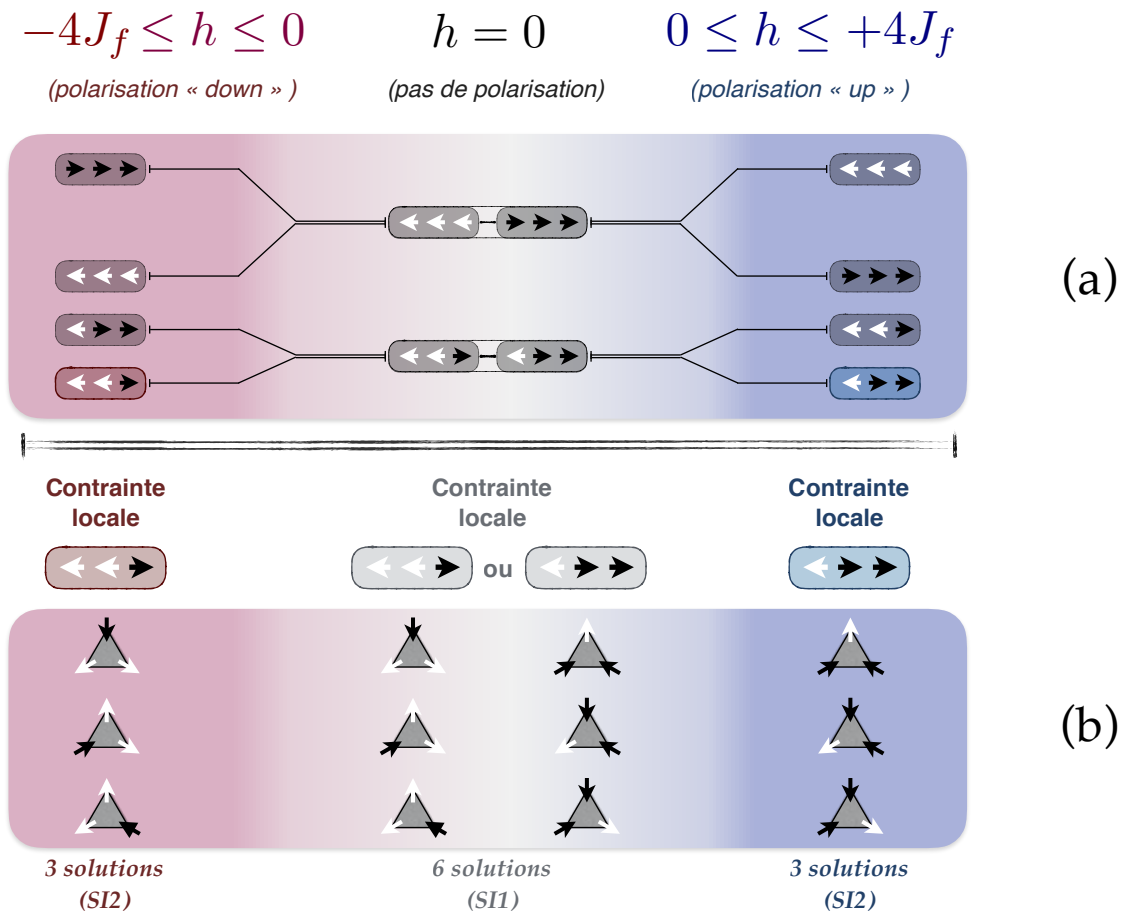


Figure 3.5: Cette figure est l'équivalent pour une glace kagome de spins en interaction ferromagnétique, de la figure 3.3.

Modèle et méthode

4.1 Le modèle de Hubbard étendu

Comme on l'a mentionné précédemment, on suppose maintenant que le système est dans une phase parfaitement incompressible (le nombre total d'électrons ne peut pas fluctuer). Ainsi le potentiel chimique et autres termes à un corps sont des constantes du problème qui ne joueront plus de rôle dans les fluctuations du système. Afin de décrire les fluctuations quantiques, il est donc plus commode de séparer les grandeurs qui fluctuent (nombre d'électrons n_i)¹ de celles qui ne le font pas. Ainsi, on développe l'Hamiltonien de manière à obtenir :

$$H = V \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - (\mu + V) \underbrace{\sum_i n_i}_{\text{invariant}} \quad (4.1)$$

Avant de décrire l'effet des fluctuations quantiques dans le système, il est essentiel de rappeler qu'un électron possède un degré de liberté intrinsèque de spin 1/2. Contrairement aux états de spin orbitaire analogue aux orbites classiques des électrons autour du noyau atomique, cet état de spin n'a pas d'équivalent classique. Son existence peut être vue comme une conséquence de la symétrie de l'espace temps en relativité restreinte². En dehors de son origine, il possède des propriétés similaires au spin orbitaire décrit dans le chapitre précédent. Ainsi chaque électron de spin 1/2 a accès à deux états indépendants de spin appelés *up* : état $|+1/2\rangle_z$ et *down* : état $|-1/2\rangle_z$ que l'on représente ici respectivement par les couleurs verte et violette (voir figure

¹ On omettra les chapeaux à partir de maintenant pour alléger les notations puisque l'on a gardé uniquement les grandeurs fluctuantes.

²En effet, en l'absence du spin 1/2, il ne pourrait exister d'état quantique de l'électron possédant les mêmes invariances que l'espace-temps relativiste, lesquelles sont décrites par un groupe de symétrie appelé groupe de Lorentz. Lorsque l'on essaye de construire un tel état, on est alors naturellement amené à introduire un nouveau degré de liberté qui n'est autre que le spin 1/2 de l'électron.

4.1). De même que précédemment, l'axe (Oz) (appelé axe de quantification) suivant lequel nous définissons nos états de spin reste à définir. Notons néanmoins que dans le cas présent nous n'avons pas introduit d'environnement particulier qui brise la symétrie et favorise un axe propre (Oz) parmi l'infinité d'autres possible. Deux cas de figure s'offrent alors à nous :

- durant l'étude de notre modèle, aucune brisure de symétrie ne va permettre de sélectionner un axe de quantification et si les spins doivent s'ordonner, ils le feront donc en choisissant spontanément un axe quelconque. On parle alors de brisure spontanée de symétrie, et ce mécanisme est analogue à un crayon en équilibre sur sa pointe qui chuterait en s'orientant spontanément dans une direction aléatoire.
- il est possible dans certains systèmes que du fait de la compétition entre les fluctuations quantiques et les interactions, le système s'ordonne suivant un axe particulier. Cela peut être amené par l'émergence d'interactions effectives entre les spins les amenant à s'ordonner (voir publication [A](#)). Il est alors possible que ces interactions soient anisotropes, c'est-à-dire qu'elles favorisent un axe propre privilégié (ce qui n'est pas le cas dans la publication [A](#) où l'axe propre dans les phases magnétiques est choisi spontanément).

Du fait que la mise en ordre des spins dans les phases magnétiques de la publication [A](#) se fasse par brisure spontanée de la symétrie de renversement du temps, aucun axe propre ne se distingue des autres et celui-ci sera aléatoirement "choisi" par le système. L'avantage est ainsi qu'il est possible à posteriori d'ajouter un environnement (ou complexification quelconque du modèle) particulier qui va quant à lui sélectionner un axe propre en brisant explicitement la symétrie de renversement du temps.

L'existence de ce degré de liberté intrinsèque de spin double donc le nombre d'états indépendants disponibles sur une orbitale atomique. Ainsi l'une d'entre elles a maintenant la possibilité d'accueillir deux électrons dans des états de spins opposés. De fait, cela nécessite d'introduire dans le modèle une énergie de répulsion coulombienne sur site U entre deux électrons qui seraient sur la même orbitale (on parle de double occupation d'une orbitale). Cette dernière est schématisée sur la figure 4.2. Cette énergie est alors nécessairement plus forte que celle entre sites plus proches voisins puisque le recouvrement³ entre les orbitales occupées est plus grand. Dès lors que la relation $U > 2V$ est en plus respectée, il est plus avantageux énergétiquement de conserver la contrainte à deux couleurs discutée dans les

³Ce terme est en fait inexact puisque du fait du principe de Pauli, on ne peut avoir deux électrons dans le même état, ce qui se traduit précisément par le fait que le recouvrement doit être nul entre les deux électrons. Le terme exact à utiliser est alors celui d'intégrale de recouvrement (des charges par rapport à l'interaction coulombienne). Cette dernière tient compte comme son nom l'indique du recouvrement entre les nuages chargés des électrons, et ce vis-à-vis de l'interaction coulombienne.

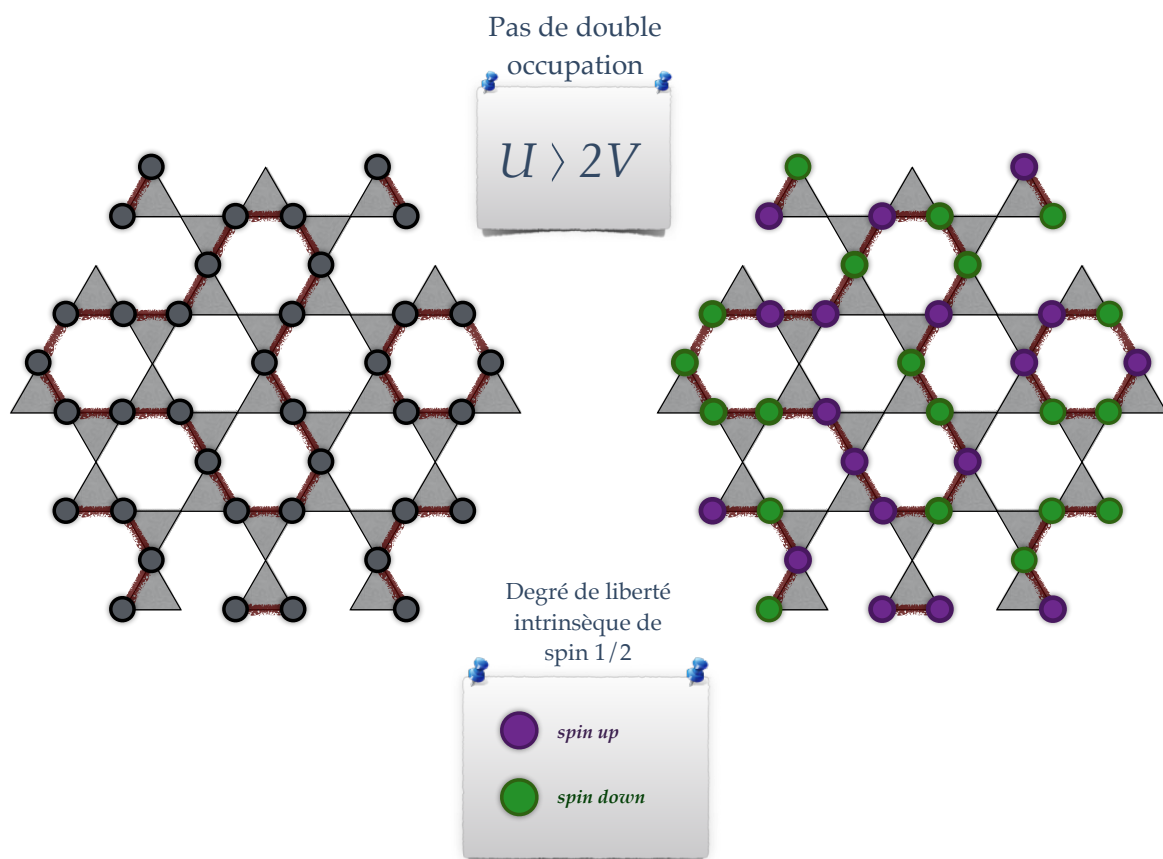


Figure 4.1: Illustration du coloriage du degré de liberté de spin électronique dans le cas où la contrainte locale serait uniquement pilotée par les degrés de liberté de charge ($U > 2V$).

chapitres précédents, plutôt que de casser des boucles d'électrons pour créer des doubles occupations. Ainsi la contrainte locale de boucles à deux couleurs est préservée dans ce régime d'interaction $U > 2V$, et le degré de liberté de spin intervient comme un coloriage arbitraire de chacun des électrons sur le réseau (voir figure 4.2), puisqu'il ne participe à aucune interaction. Enfin, il existe un terme de fluctuations quantiques qui permet à un électron de se déplacer d'une orbitale à l'autre par effet tunnel. Ce terme dépend du recouvrement entre les deux orbitales⁴. Dans notre cas, on ne fait aucune hypothèse et on note tout simplement t l'énergie caractéristique de ce terme de saut. Cette dernière n'est pas une énergie qui intervient dans l'énergie totale d'une configuration, mais un terme de fluctuation qui connecte deux différentes positions électroniques entre elles. Là où émerge une compétition entre les fluctuations quantiques (t) et chacun des termes de répulsion coulombienne (V et U), c'est que pour que la position des électrons fluctue et qu'ils se délocalisent, il faut payer une énergie caractéristique de répulsions coulombiennes. Ainsi on distingue généralement deux types de régimes.

- Ceux où les fluctuations quantiques dominent. Les phases en présence sont généralement métalliques et les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des orbitales.
- Ceux où les interactions dominent. Les phases sont alors généralement isolantes et chaque électron est plutôt localisé sur un atome, ou sur des petits groupes localisés d'atomes.

C'est en comparant l'énergie t aux deux autres énergies de répulsion coulombienne U et V de même dimension que l'on peut qualitativement présupposer du régime de forte interaction, faible interaction, ou intermédiaire dans lequel on se trouve. Concrètement, cela revient à évaluer à quel point chaque électron pourra fluctuer, sans être entravé par les contraintes à plusieurs corps induites par les interactions coulombiennes. L'ensemble des trois termes qui décrivent le système sont modélisés par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -t \sum_{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} n_{i\sigma} n_{j\sigma}$$

Ces différents termes sont schématisés sur la figure 4.2. Le premier est le terme de saut, le second le terme du Hubbard qui décrit la répulsion coulombienne sur site, et le troisième le terme de répulsion coulombienne entre sites plus proches voisins. Notons qu'un site doublement occupé ne possède alors plus de degré de liberté de spin, et c'est pourquoi on le symbolisera par une double-charge comme représentée sur cette dernière figure. $c_{i\sigma}^{\dagger}$ et $c_{j\sigma}$ sont respectivement les opérateurs de création et annihilation d'un électron d'état $|i, \sigma\rangle$ (état de spin σ de la i -ième

⁴ Encore une fois, on fait référence ici à une intégrale de recouvrement entre les deux nuages orbitaux par rapport au potentiel coulombien de tous les atomes de l'environnement

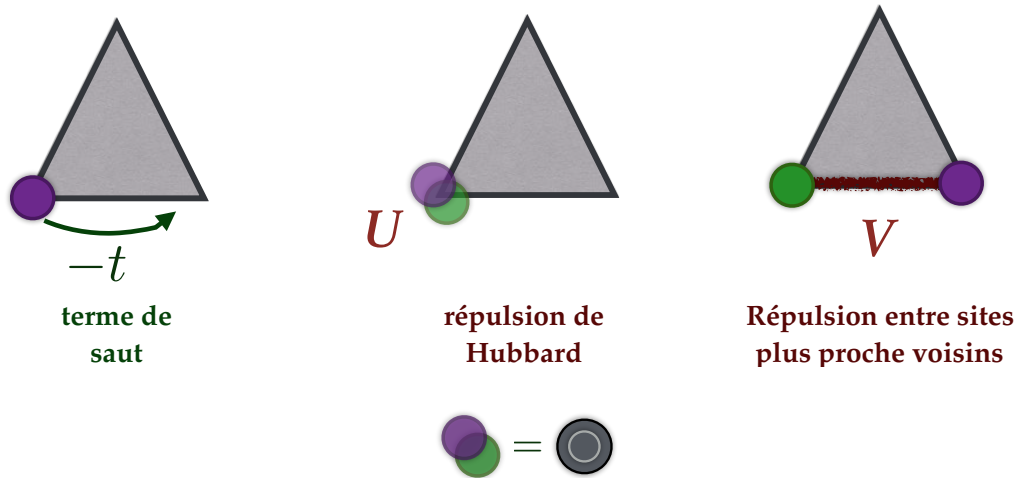


Figure 4.2: Schématisation des différents termes d'interactions en présence dans le système. Le premier est le terme de fluctuations quantiques schématisé par le saut d'un électron sur une orbitale voisine vacante. Le deuxième est le terme de répulsion coulombienne sur site d'énergie caractéristique U . Le dernier est le terme de répulsion coulombienne entre deux électrons voisins d'énergie caractéristique V . Notons que dans le premier et le dernier termes, les spins de chacun des électrons ne jouent pas de rôle et peuvent être arbitrairement *up* ou *down*.

orbitale). L'action des opérateurs se lisant de droite à gauche, notons que la relation $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ stipule que l'opérateur qui détruit puis recrée un électron dans le même état est l'opérateur qui compte le nombre d'électron dans cet état.

4.1.1 Isolants de bandes et isolants de Mott

On se propose ici d'introduire deux types d'isolants qui font appel à des concepts qui nous seront utiles par la suite. Pour ce faire, on considère une chaîne d'orbitales et on néglige le degré de liberté de spin des électrons⁵. On suppose de plus qu'en moyenne, une moitié des orbitales sont occupées. À priori, les électrons sont donc capables de se déplacer sur le réseau. Un premier cas de transition métal-isolant peut être induit par un défaut structurel tel qu'il est représenté sur la figure 4.3-a⁶. En effet, on suppose que tous les liens ne sont plus équivalents, mais que la chaîne est une alternance de deux types de liens de longueurs différentes. Dans un tel cas, le recouvrement étant plus fort entre les orbitales séparées par un lien court, le

⁵ Pour ce faire, il suffit d'imaginer que le système soit soumis à un fort champ magnétique qui polarise les spins dans une direction. Ces derniers ne peuvent alors plus fluctuer puisque le coup en énergie Zeeman serait "trop" élevé.

⁶ Un tel défaut est une distorsion du réseau dite de Peierls, du nom de Rudolf Peierls qui l'a introduite.

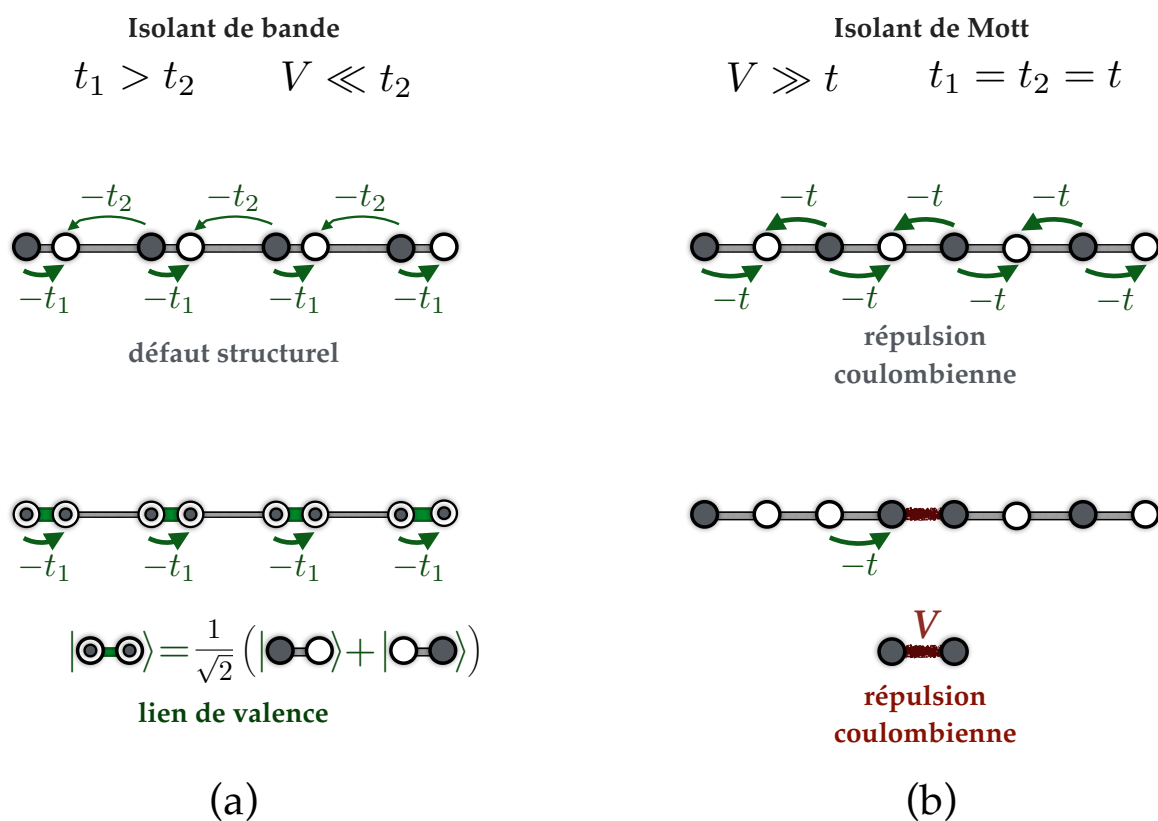


Figure 4.3: Schématisation des deux types de mécanismes pouvant rendre un système isolant. (a) Isolant de bandes pour lequel les propriétés isolantes sont dues à la structure du réseau et non aux interactions entre les électrons. (b) Isolant de Mott pour lequel la nature isolante est due au fait que les interactions coulombiennes empêchent les électrons de fluctuer ($t \ll V$).

terme de saut t_1 associé est alors aussi plus grand que le second t_2 . Ainsi, il est plus favorable énergétiquement de confiner un électron sur chaque lien court de manière à maximiser les fluctuations quantiques, et à abaisser l'énergie du système proportionnellement à t_1 . Un tel lien est appelé lien de valence et on dit qu'il résonne entre les deux états d'occupations possibles au travers du terme de fluctuations quantiques⁷ Le gap en énergie à payer pour éjecter un électron de son lien de valence est appelé gap de bandes⁸. Ainsi, lorsque notre chaîne ne possède pas de "défaut" structurel, il n'y a à priori pas de raison pour le système d'être isolant. Néanmoins, une réflexion faite par Nevil Mott est que, lorsque les interactions coulombiennes dominent le terme de fluctuations quantiques ($V \gg t$), les électrons ne peuvent plus se déplacer librement tel que c'est illustré sur la figure 4.3-b. En effet, l'électron doit alors payer une énergie proportionnelle à l'énergie de répulsion coulombienne impliquée. Le gap en énergie impliqué est appelé gap de Mott⁹.

4.1.2 Structure de bandes sur le réseau kagome

Lorsqu'un électron se trouve sur le cristal et qu'il n'est pas perturbé par le potentiel coulombien créé par les autres électrons, il va grâce aux fluctuations quantiques se délocaliser sur le cristal de manière à abaisser son énergie. Si ce même électron se trouve simultanément sur chaque atome du cristal, n'importe quel autre électron se trouvant sur le cristal devrait alors avoir un recouvrement non nul avec ce dernier. Hors, le principe de Pauli interdit à deux électrons d'occuper "même partiellement" le même état, c'est-à-dire que le recouvrement entre les deux états que chacun occupe doit être strictement nul. Un cristal de N_{atomes} pouvant accueillir un maximum de $2N_{atomes}$ électrons dans des états localisés¹⁰ se doit de pouvoir aussi accueillir un maximum de $2N_{atomes}$ électrons dans des états délocalisés sur tout le cristal¹¹. La réponse à cette contradiction est que les fluctuations quantiques impliquent l'existence d'un nouveau degré de liberté sans équivalent classique qui n'est autre que la phase introduite précédemment. Ainsi, c'est cette dernière qui va permettre à l'ensemble des électrons d'être délocalisés sur

⁷ On utilise le terme de *RVB* (Resonating Valence Bond pour qualifier ce type de phases.

⁸ Un tel isolant est appelé isolant de bandes du fait qu'il possède une structure à deux bandes dans ce cas (réseau de Bravais à deux sites par maille unité). Ces deux bandes dont la première est complètement pleine et la seconde complètement vide sont séparées par un gap appelé gap de bandes. On discute ce cas plus en détail dans la suite.

⁹ Historiquement, la réflexion faite par N.Mott face à des systèmes isolants qui devaient posséder une bande partiellement remplie, et qui se devaient donc d'être conducteurs à priori, fut que le terme de Hubbard U était responsable de la nature isolante en imposant une énergie coulombienne caractéristique U aux électrons pour qu'ils puissent se déplacer grâce à leur degré de liberté de spin.

¹⁰ Le facteur 2 vient du degré de liberté de spin.

¹¹ Cette règle de conservation est en fait logique. Elle stipule en effet qu'un électron localisé ou non est une unique particule, ainsi ce dernier ne peut pas occuper tout le volume de l'espace même s'il est délocalisé, mais doit toujours occuper une unité de volume qui est la même quel que soit son état.

tous les atomes sans pour autant se recouvrir les uns les autres. En effet, grâce au degré de liberté de phase, il existera des recouvrements négatifs (appelés interférences destructives) qui viendront compenser les recouvrements positifs (appelés interférences constructives) de manière à ce que le recouvrement total entre deux électrons soit nul (on dit qu'ils sont dans des états orthogonaux).

Ondes de Bloch sur un cristal

La phase d'un électron délocalisé sur tous les atomes du cristal est donc définie en chaque position occupée par l'électron. Elle va alors spontanément osciller suivant un vecteur d'onde de Bloch \vec{k} dont la direction est celle d'oscillation de la phase alors que $2\pi/k$ est la longueur d'onde de l'oscillation. L'énergie d'interaction entre un électron et le cristal va alors dépendre de son vecteur d'onde \vec{k} , c'est pourquoi deux électrons de vecteurs d'onde différents vont posséder des énergies potentielles d'interaction avec le cristal différentes. Une manière adéquate de représenter ces différents états de Bloch est de le faire dans un espace réciproque tel que celui discuté en début de manuscrit. Ainsi dans cet espace réciproque, on s'intéresse à la répétition d'un motif qui n'est autre que celui de la phase de l'électron. Or, ce motif se répète pour un électron donné suivant le vecteur d'onde \vec{k} . Finalement, chaque point de notre espace réciproque correspond à un vecteur \vec{k} et peut être occupé par un (deux en tenant compte du spin) électron. Il est important de comprendre que l'espace réciproque donne rigoureusement les mêmes informations que l'espace direct, mais en les représentant de manière différente. Suivant le problème abordé, l'un d'entre eux fournira une représentation du problème plus intuitive que celle proposée par l'autre. De fait, ces deux représentations qu'on qualifie de duales ont des propriétés qui sont aussi duales. Ainsi le cristal qui se répète dans l'espace direct, va aussi se répéter dans l'espace réciproque. La brique élémentaire qui se répète dans l'espace direct est un triangle de trois atomes et est appelée maille unité, alors que la brique élémentaire dans l'espace réciproque est une surface hexagonale appelée première zone de Brillouin (voir figure 4.4). Un autre intérêt de l'espace réciproque est que les propriétés de Bloch ont les invariances de l'espace réciproque. Autrement dit, il suffit de comprendre ce qui se passe dans la première zone de Brillouin puisque celle-ci se répète ensuite au même titre que les informations qu'elle porte sur les propriétés de Bloch du système. Le plus grand inconvénient d'une description des fluctuations quantiques dans l'espace direct vient du fait que tous les atomes du cristal ne sont pas indépendants puisque la position d'un électron peut fluctuer de site atomique à l'autre. Il est donc nécessaire de tenir compte de chacune de ces positions pour décrire un état délocalisé. Ceci est contraignant tant sur le plan technique (résolution du problème) que sur le plan conceptuel puisqu'il faut tenir compte d'une infinité de degrés de liberté atomiques pour ne décrire qu'un électron. La solution à ce problème passe une fois de

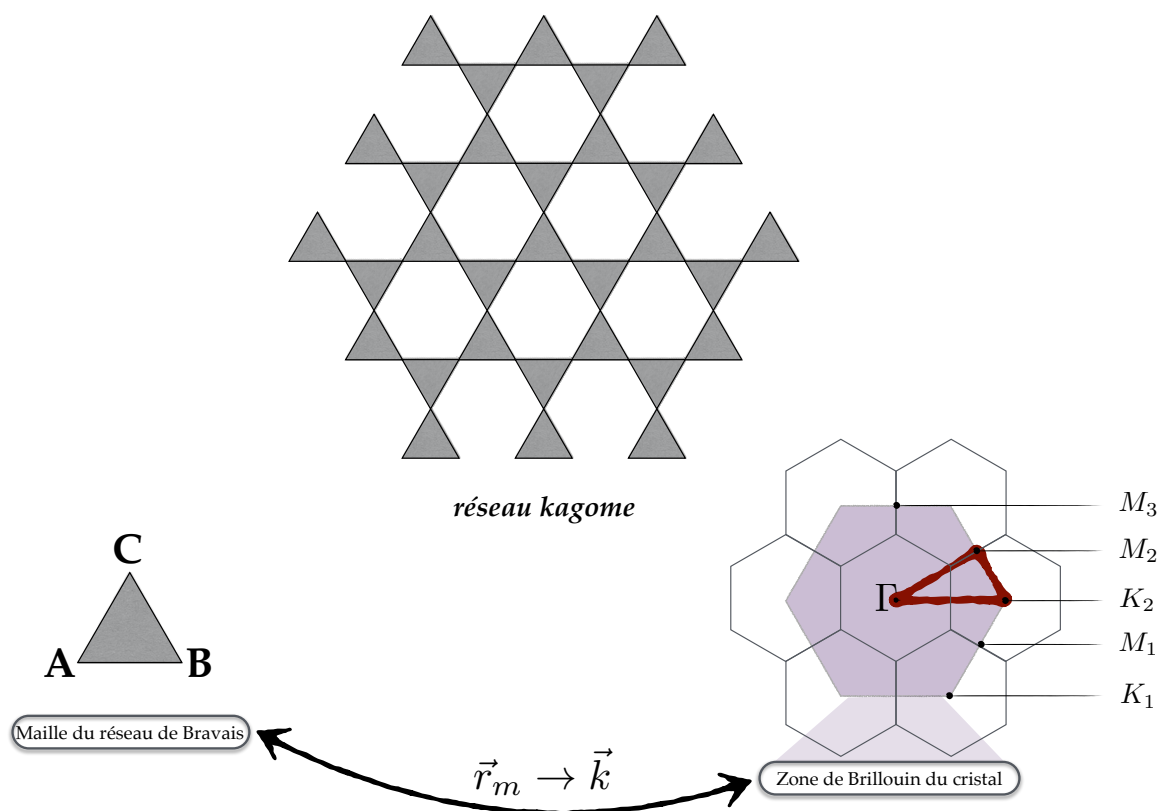


Figure 4.4: On représente à gauche un triangle qui est la brique élémentaire du réseau direct. À droite, on représente la première zone de Brillouin en violet. Alors que la position d'un triangle peut être donné par un vecteur \vec{r}_m (m -ième triangle), une position dans l'espace réciproque est donnée par la grandeur duale étant le vecteur d'onde \vec{k} . Par relation de dualité, les électrons parfaitement délocalisés (états de Bloch) sur le réseau direct sont à l'inverse parfaitement localisés dans l'espace réciproque. De plus, une autre relation de dualité est que la surface d'une maille unité du réseau direct S multiplié par celle de la première zone de Brillouin $1/S$ est égale à $(2\pi)^2$. Ainsi, le fait que les symétries de la phase d'un électron de Bloch soit nécessairement plus "faibles" que celles du réseau sur lequel elle évolue, a pour conséquence que toutes les symétries possibles correspondent à un point à l'intérieur de la première zone de Brillouin (de surface $1/S$ finie). De même que pour le cas des "pixels" de l'espace réciproque dans le chapitre 2, il existe ici autant d'états accessibles dans la première zone de Brillouin que de triangles dans le réseau aux bords périodiques. Chaque point correspond à une symétrie de la phase et cette symétrie est d'autant plus basse (oscillation de la phase de grande longueur d'onde), qu'elle est associée à un vecteur d'onde \vec{k} proche du centre de la zone de Brillouin (vecteur de petit module et donc de grande longueur d'onde). Le triangle rouge est un chemin le long duquel je trace la structure de bandes sur le réseau kagome (voir figure 4.6).

plus par une description dans l'espace réciproque puisqu'un électron de Bloch délocalisé est associé à une position dans la première zone de Brillouin qui décrit l'oscillation de sa phase, et que cette position est rigoureusement indépendante de toutes les autres. Ainsi c'est le premier terme de l'Hamiltonien qui décrit les fluctuations quantiques et donc les propriétés de Bloch des électrons :

$$H = -t \sum_{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + h.c. \right)$$

La difficulté vient alors comme on vient de le dire du fait que toutes les positions atomiques sont connectées par les fluctuations quantiques le long des liens du réseau. En réécrivant ce même problème dans l'espace réciproque, ce qui se fait en lui appliquant une transformée de type Fourier¹², on obtient alors la formulation suivante :

$$H = -t \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} \left(c_{\vec{k},A}^{\dagger} \ c_{\vec{k},B}^{\dagger} \ c_{\vec{k},C}^{\dagger} \right) \cdot \mathcal{H}_{\vec{k}} \cdot \begin{pmatrix} c_{\vec{k},A} \ \sigma \\ c_{\vec{k},B} \ \sigma \\ c_{\vec{k},C} \ \sigma \end{pmatrix}$$

$$c_{\vec{k},\alpha}^{\dagger} \ \sigma = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{triangles}}}} \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} c_{m,\alpha}^{\dagger} \ \sigma$$

$$c_{\vec{k},\alpha} \ \sigma = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{triangles}}}} \sum_m e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} c_{m,\alpha} \ \sigma$$

$c_{\vec{k},\alpha}^{\dagger} \ \sigma$ et $c_{\vec{k},\alpha} \ \sigma$ sont des opérateurs de création et d'annihilation d'électrons pour un état de Bloch de vecteur d'onde \vec{k} , de spin σ , sur le sous-réseau $\alpha \in \{A, B, C\}$ (voir figure 4.4). La position du m -ième triangle est donnée par le vecteur \vec{r}_m . On constate dans cette formulation que les fluctuations quantiques ne se font qu'à vecteur d'onde \vec{k} fixé. On dit alors que le vecteur d'onde est un bon nombre quantique puisque c'est un invariant du problème. Les degrés de liberté de sous-réseau A, B, et C viennent du fait que lorsque l'on souhaite créer une onde de Bloch de vecteur d'onde donné, il faut alors déterminer la bonne superposition d'états sur un triangle avant de la propager en faisant osciller la phase sur l'ensemble du réseau¹³. Enfin, du fait qu'il existe trois (six avec le spin) états par triangle, il existe trois (six avec le spin) états de Bloch par point de la première zone de Brillouin, ce qui traduit la conservation du nombre total d'états disponible dans le système. Enfin, notons que les fluctuations quantiques d'une

¹² En effet, la transformée de Fourier ne porte pas sur la position absolue des sites atomiques, mais sur la positions des différentes mailles du réseau de Bravais. L'intérêt est de bien faire la distinction entre le degré de liberté de sous réseau qu'il est plus intuitif de décrire dans l'espace directe via un triangle isolé, et le degré de liberté de translation d'un triangle à l'autre qu'il est plus intuitif de décrire dans l'espace réciproque par un vecteur d'onde de Bloch.

¹³ De manière à ce que les recouvrements sur un triangle soient tous nuls.

onde de Bloch sont décrites par $\mathcal{H}_{\vec{k}}$ qui ne dépend pas du spin σ . En effet, c'est le degré de liberté de charge qui joue un rôle ici et le spin n'en joue aucun dans les fluctuations quantiques. Ceci traduit une invariance par renversement du spin : $|+1/2\rangle_z \leftrightarrow |-1/2\rangle_z$ qui est associé à la symétrie de renversement du temps en physique. On a constaté dans le chapitre précédent que la brisure de cette symétrie de renversement du temps est à l'origine des propriétés magnétiques d'un système. Par raisonnement contraposé, notons que l'existence de cette symétrie traduit ici l'absence de propriétés magnétiques dans notre système.

Structure de bandes sur le réseau kagome

On trace maintenant l'énergie des différents états de Bloch sur le réseau kagome, et ce pour l'ensemble des vecteurs d'ondes se trouvant sur la ligne rouge tracée dans la zone de Brillouin de la figure 4.4. Le résultat est représenté sur la figure 4.6-a. On constate qu'il y a trois ondes de Bloch par point de l'espace réciproque, du fait qu'il y ait trois atomes par brique élémentaire triangulaire dans l'espace direct. L'énergie de chacun de ces trois états de Bloch varie continument en fonction du vecteur d'onde \vec{k} le long de courbes (appelées bandes) et représentées par les couleurs en bleue, jaune, et verte. Lorsqu'un tiers des états du réseau sont occupés (deux par triangle puisqu'il en existe six de disponibles en tenant compte du spin), alors un tiers des états de bandes sont occupés, c'est-à-dire ceux de la bande bleue de plus basse énergie (du fait du degré de liberté de spin, il y a deux électrons par point de la bande bleue). La notion d'isolant de bandes discutée précédemment apparaît ici plus clairement lorsqu'on observe l'effet d'une distorsion du réseau kagome de type Peierls, comme représenté sur la figure 4.5. En effet, on remarque qu'en présence d'une distorsion, la structure de bandes est modifiée (voir figure 4.6) de sorte qu'un gap de bandes apparaît entre la bande bleue et la jaune. On constate en même temps une levée de la dégénérescence entre le dernier état de la bande bleue et le premier de la bande jaune. Une levée de dégénérescence étant une conséquence d'une brisure de symétrie, il convient d'identifier la symétrie qui est brisée lors de la distorsion du réseau kagome. Comme le montre la figure 4.5, cette symétrie est en fait la symétrie relative au plan miroir passant sur les nœuds séparant les triangles. Une telle phase pour laquelle le dernier état occupé et le premier vacant sont séparés par un gap possède la propriété d'être isolante. En effet, un matériau conduit le courant dès lors qu'on lui applique ne serait-ce qu'une différence de potentiel infinitésimale dans une direction \vec{u} grâce aux états vacants se trouvant juste au-dessus du niveau de Fermi ¹⁴. Ainsi, des états de vecteurs d'onde $\vec{k} = -k_0\vec{u}$, $k_0 > 0$ vont être libérés au profit d'états de vecteur d'onde $\vec{k} = +k_0\vec{u}$, $k_0 > 0$ puisque du fait de la tension aux bornes du générateur, ces seconds deviennent plus favorables énergétiquement. Ceci n'est autre qu'une brisure de symétrie de renversement du temps

¹⁴Le niveau de Fermi est le dernier niveau d'énergie occupé.

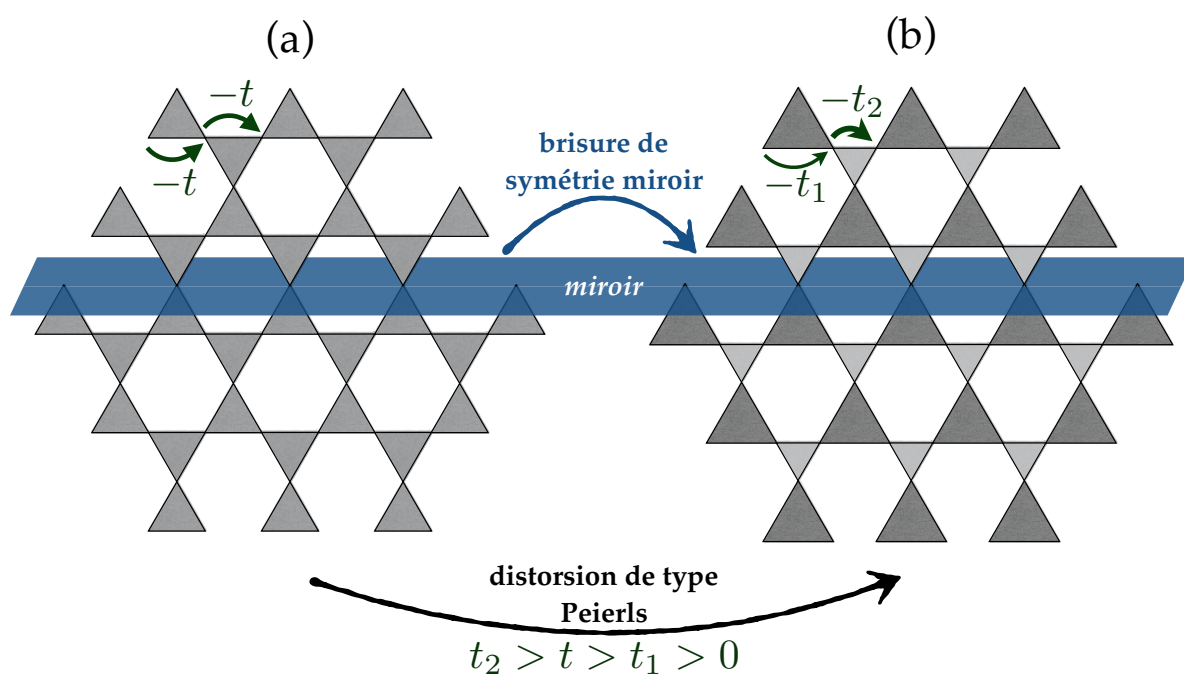


Figure 4.5: On dessine sur cette figure un réseau kagome avant une distorsion de type Peierls à gauche, et après une distorsion à droite. On remarque qu'une conséquence est une brisure de symétrie suivant le miroir représenté en bleu et qui est un plan perpendiculaire au plan du réseau. Notons que deux autres symétries miroir sont brisées et qu'elles correspondent à des plans tournés de $\pm 2\pi/3$ par rapport au miroir bleu, et suivant une rotation autour de l'axe orthogonal au plan du réseau.

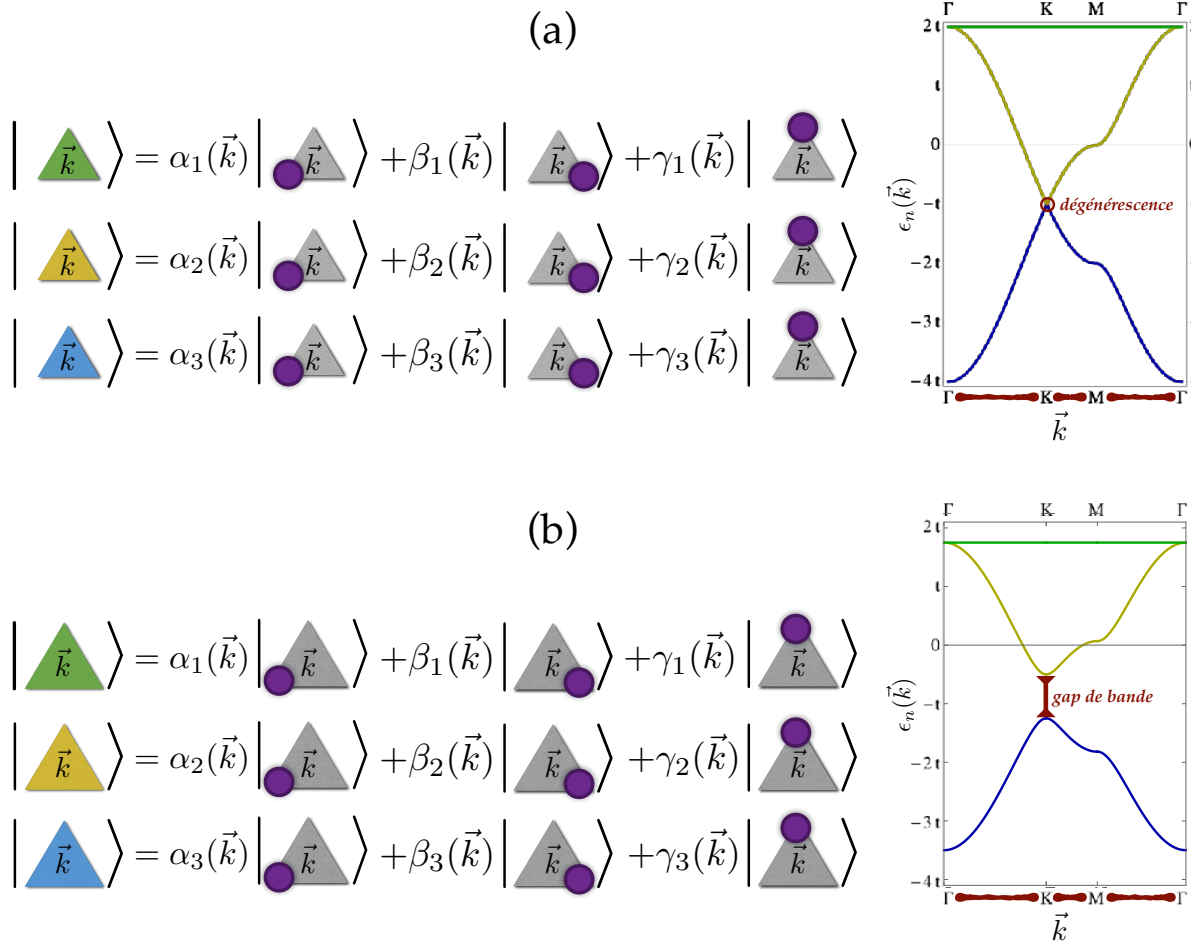


Figure 4.6: On trace à droite les structures de bandes pour (a) le réseau kagome non distordu, et (b) le réseau distordu ($t_2 = 3t_1/4$). Les expressions à gauche signifient qu'il est possible pour chaque réseau de créer trois ondes de Bloch orthogonales par vecteur d'onde \vec{k} . Ces trois ondes de Bloch sont associées au code couleur (bleu, jaune, vert) respectivement au trois bandes de la relation de dispersion.

puisque un sens \vec{u} devient privilégié, et ce sens n'est autre que celui de propagation des électrons. Les isolants de bandes sont donc induits par le potentiel d'interaction d'un électron avec les noyaux du réseau atomique, et non par les interactions coulombiennes entre les électrons. Néanmoins, une propriété remarquable de la phase de bulles quantiques (PMD) présentée dans la publication [A](#) est que les électrons des bulles sont dans un état d'isolant de bandes, et que cet état est de manière surprenante, induit par les interactions coulombiennes sur site entre les électrons. Cette propriété est d'autant plus remarquable que le terme de répulsion sur site U est celui qui a historiquement permis de mettre en avant les isolants de Mott, en proposant un nouveau mécanisme dû aux corrélations électroniques, et non au potentiel du cristal.

4.1.3 Contrainte locale et gaps de Mott

On s'intéresse maintenant au cas des isolants de Mott sur le réseau kagome. Dans le cadre de notre étude, c'est l'interaction coulombienne entre électrons sur des atomes voisins V qui est à l'origine de l'émergence d'isolants de Mott. Bien que le terme de Hubbard U ne suffise pas à stabiliser à lui tout seul un isolant de Mott, il va comme nous allons le voir jouer un rôle fondamental dans ce processus. En effet, le système que nous étudions possède la propriété remarquable de posséder deux gaps de Mott de natures différentes. La présence de deux gaps est due à la cohabitation entre ces deux énergies de répulsion coulombienne. Le premier gap en question est celui le plus proche du gap de Mott au sens historique puisqu'il apparaît lorsqu'un électron se déplace sur un site déjà occupé par un autre électron de spin opposé (voir illustration sur la figure [4.7-a](#)). La particularité par rapport à un gap de Mott conventionnel est ici l'existence d'une contrainte locale induite par la répulsion V . Ainsi, ce gap n'est pas proportionnel à U , mais $U - V > V$ puisque on brise une boucle et l'on abaisse donc l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons plus proches voisins de cette boucle en créant un tel défaut. Ce dernier défaut fait donc intervenir simultanément les degrés de liberté de spin et de charge des électrons. Le second gap correspond quant à lui à l'exemple qui a été présenté précédemment sur une chaîne (figure [4.3-b](#)). En effet, dès lors que l'on essaye de déplacer un électron sur un site vacant, on crée un défaut de charge (voir illustration sur la figure [4.7-b](#)) qui coûte une énergie de l'ordre de V . Seuls les degrés de liberté de charges interviennent donc dans ce processus. Ainsi on a affaire à un système ayant la particularité de posséder deux gaps de Mott faisant intervenir les degrés de liberté de spin et de charge simultanément pour l'un, et les degrés de liberté de charge pour l'autre.

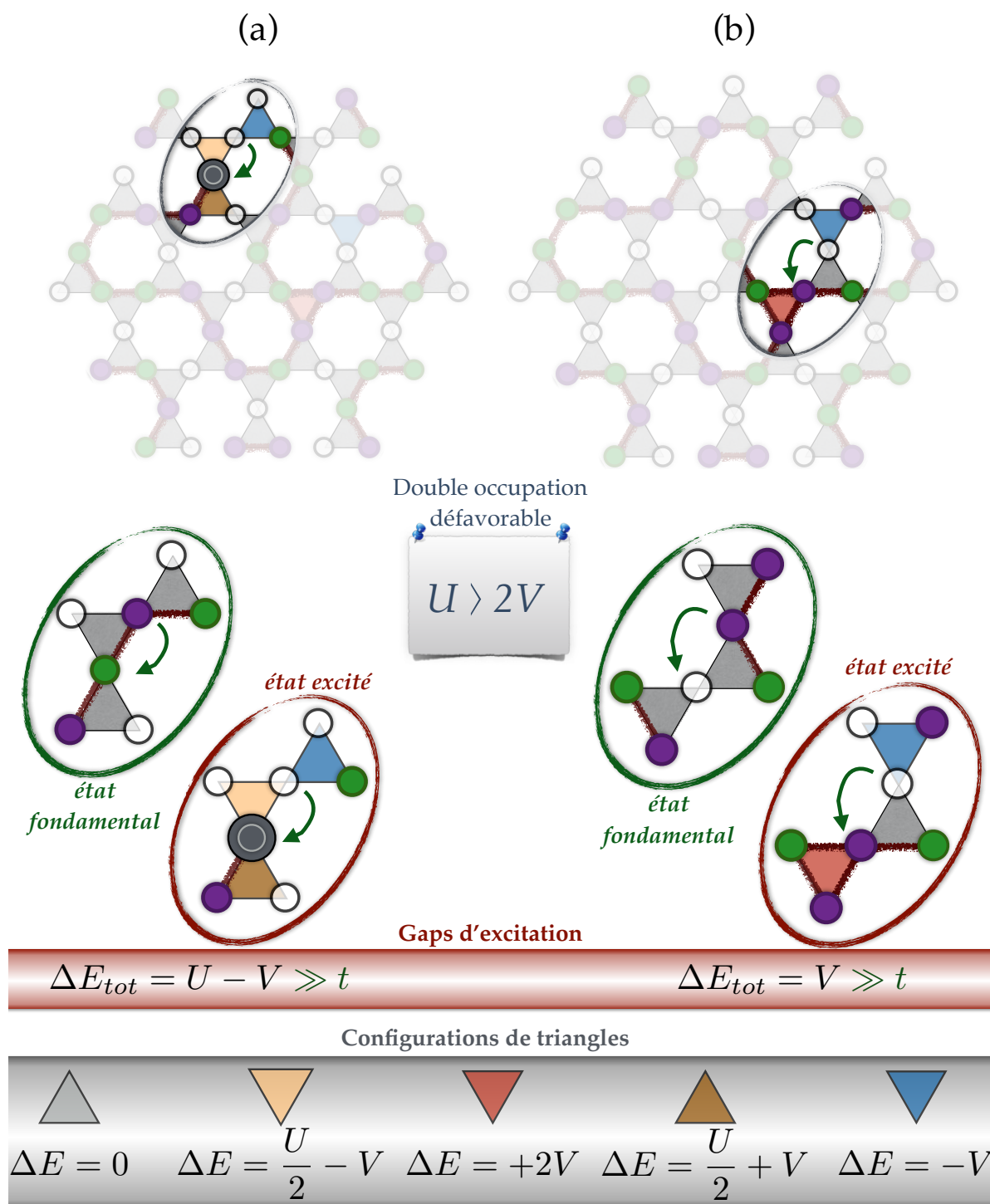


Figure 4.7: Illustration des deux gaps de Mott (a) et (b) qui sont décrits dans le texte. Le premier d'énergie $\Delta E_{tot} = U - V$ fait intervenir comme illustré les degrés de liberté de spin et de charge, alors que le second d'énergie $\Delta E_{tot} = V$ fait uniquement intervenir les degrés de liberté de charge. Lorsque le système est dans sa configuration fondamentale, tous les triangles respectent la contrainte locale et sont donc gris. Les triangles de couleur correspondent quant à eux à des défauts dont le coût en énergie est donné par ΔE . On remarque qu'un défaut de spin d'énergie U est partagé entre deux triangles, d'où le facteur 1/2.

4.2 L'approximation Hartree-Fock non restreinte

Du fait des interactions entre les électrons, la théorie des bandes ne permet plus de décrire efficacement le système. La raison à cela est l'existence de processus de diffusion entre les ondes de Bloch. Un processus de diffusion consiste en une fluctuation du vecteur d'onde d'un état de Bloch. Un tel processus a donc pour origine la brisure de l'invariance par translation du système. Cette dernière peut être induite par un défaut structurel brisant l'invariance par translation du réseau cristallin. Cependant, elle est due dans notre cas aux interactions coulombiennes entre les électrons qui font que les états de Bloch seraient impropres, du fait de leur instabilité causée par les inter-diffusions. Ainsi les vecteurs d'onde \vec{k} ne sont plus de bons nombres quantiques puisque du fait des diffusions, ce ne sont plus des invariants du problème. Dans le cas de faibles répulsions coulombiennes devant les fluctuations quantiques, il est néanmoins possible par des théories de perturbation se faisant sous la forme de diagrammes de Feynman décrivant ces diffusions, de prendre en compte les interactions coulombiennes par une renormalisation des états de Bloch. Néanmoins, nous souhaitons dans notre cas établir un diagramme de phase qui ne se limite ni aux régimes de faibles interactions ni à celui de fortes interactions devant les fluctuations quantiques. Quant aux approches exactes, elles se sont avérées inefficaces pour étudier notre système du fait qu'étant "lourdes" techniquement, elles ne permettent pas d'étudier des systèmes suffisamment grands pour remédier aux effets de taille. Autrement dit, les résultats obtenus ne reflètent pas les propriétés d'un système à la limite thermodynamique, mais seulement des pathologies de système dues à sa petite taille. Une méthode envisageable pour étudier le problème par une approche exacte peut être de se limiter au cas de forte répulsion coulombienne V devant les fluctuations quantiques. En effet, dans ce régime la contrainte locale réduit considérablement (exponentiellement en fonction de la taille linéaire du système) le nombre de configurations accessible au système, ce qui permet d'obtenir des résultats convaincants. Cette approche a été étudiée par Franck Pollmann et ses collaborateurs [22], mais une fois encore, elle ne permet pas d'étudier la région cible de notre diagramme de phase. Nous avons donc opté pour une méthode de résolution approximative décrite dans la fin de ce chapitre.

4.2.1 Définition et conséquences

L'approximation que nous allons utiliser dans cette partie est une approximation de type champ moyen. La première étape nécessaire à la compréhension de cette approximation est d'étudier les termes de l'Hamiltonien qui décrivent un seul corps. Un tel terme est tout simplement un terme qui va détruire un électron dans un état (que l'on note μ ici), puis le recrée dans un autre état (que l'on note μ' et qui peut être égal à μ). Un tel terme décrivant en fait une fluctuation

d'un état électronique se note $c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}$, et peut être décomposé suivant :

$$c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} = \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle + \left(c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \right)$$

Cette réécriture nous explique tout simplement que chaque terme possède deux contributions :

- sa valeur moyenne $\langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle$: qui n'est plus un opérateur, mais la valeur moyenne du processus qu'il décrit dans le système ¹⁵.
- ses fluctuations autour de cette valeur moyenne $c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle$: qui est cette fois-ci les fluctuations $c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}$ autour de leur valeur moyenne $\langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle$ ¹⁶.

À ce stade, nous n'avons fait aucune approximation et cette réécriture ne simplifie en rien le problème. Comme nous l'avons dit précédemment, ce sont les termes d'interaction de paire qui sont à l'origine des corrélations, elles-mêmes à l'origine de la complexité du problème. Effectuons donc la même transformation sur un terme à deux corps $c_{\nu}^{\dagger}c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}c_{\nu'}$ étant le produit de deux termes à un corps :

$$\begin{aligned} c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} &= \left[\langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle + \left(c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \right) \right] \left[\langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle + \left(c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} - \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle \right) \right] \\ &= \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} + \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \\ &\quad + \left(c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \right) \left(c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} - \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle \right) \\ &\quad - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle \end{aligned}$$

En développant cette expression, on voit donc apparaître les trois termes suivants :

- Le premier terme décrit simplement le fait que sous l'influence moyenne d'un premier électron, un second peut fluctuer. Ce terme est donc tout simplement celui que l'on a utilisé pour décrire la glace de spin du chapitre précédent, du fait précisément que les charges de cette glace ne fluctuaient pas dans le régime SI2 considéré.
- Le second terme décrit quant à lui les fluctuations simultanées de deux électrons. C'est ce terme qui est à l'origine des corrélations entre les électrons, et qui les rend donc indissociables les uns des autres.
- Le dernier est un produit de valeurs moyennes qui ne joue donc pas de rôle dans les fluctuations, mais qui compense un double comptage.

¹⁵Si l'on parlait de la vitesse d'un coureur, ce terme serait tout simplement sa vitesse moyenne sur l'ensemble de sa course.

¹⁶Si l'on parlait d'un coureur, cet opérateur mesurerait en chaque instant sa vitesse par rapport à la valeur moyenne. Ainsi s'il courait à une vitesse constante (qui ne fluctue pas), cet opérateur serait nul en chaque instant.

L'approximation de champ moyen

Afin de simplifier le problème, on choisit donc de négliger le second terme qui est à l'origine des corrélations. Cette approximation peut paraître abusive et elle l'est au premier abord. Néanmoins, elle comporte une subtilité appelée relation d'auto cohérence qui permet de prendre en compte d'une manière détournée l'effet qu'auraient pu avoir les corrélations dans la mise en ordre du système. Finalement, on obtient en négligeant le terme de fluctuations simultanées :

$$c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} = \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} + \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle$$

La conséquence sur les observables à deux corps (valeurs moyennes des processus à deux corps) peut être évaluée en prenant la valeur moyenne de l'expression précédente :

$$\langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle = \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle$$

On remarque alors que notre approximation se résume au fait que les fluctuations simultanées moyennes sont égales au produit des fluctuations individuelles moyennes. Ceci est une approximation consistant à négliger un terme noté :

$$C_{\mu,\mu',\nu,\nu'} = \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'}c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle - \langle c_{\mu}^{\dagger}c_{\mu'} \rangle \langle c_{\nu}^{\dagger}c_{\nu'} \rangle,$$

qui n'est autre que la définition des corrélations. L'inconvénient majeur de cette approximation est que les corrélations sont à l'origine d'une part importante de la richesse des systèmes quantiques corrélés. En effet, ce sont elles qui décrivent le fait que deux électrons (ou plus) peuvent se trouver chacun en une position, et simultanément se trouver en un autre couple de positions. Cette dernière propriété est ce que l'on peut appeler fluctuations collectives. Dans le cadre de notre approximation, ces fluctuations collectives sont négligées. Cependant, comme nous allons le voir dans la publication [A](#), une fois le diagramme de phase obtenu dans le cadre de notre approximation, il est possible d'anticiper l'effet des fluctuations collectives dans les régimes de forte interaction V où elles jouent un rôle important. Enfin, nous verrons que notre étude est en accord quantitative avec les travaux de Franck Pollmann [22] dans les régimes comparables, ce qui tend à valider notre approche dans le cadre de cette étude.

4.2.2 Relation d'auto cohérence

Définition

Comme nous l'avons expliqué précédemment, chaque électron est dans un état propre de superposition quantique qui met à contribution l'ensemble des degrés de liberté du système. En l'absence d'interactions, ce dernier serait dans un état de Bloch, mais dans notre cas il est dans un état propre inconnu. L'état dû n -ième électron peut-être défini par l'opérateur qui le crée suivant :

$$\xi_n^\dagger = \sum_i \sum_\sigma \sqrt{\rho_{i\sigma}^n} e^{i\phi_{i\sigma}^n} c_{i\sigma}^\dagger$$

On voit apparaître deux termes :

- $\rho_{i\sigma}^n > 0$: qui est la densité électronique de cet électron sur la i -ème orbitale de spin σ .
- $\phi_{i\sigma}^n$: qui est la phase de l'électron sur cette même orbitale.

L'opérateur qui crée tous les électrons du système lorsqu'ils sont décorrélés est alors tout simplement le produit des $N_{\text{électrons}}$ opérateurs :

$$\prod_{n=1}^{N_{\text{électrons}}} \xi_n^\dagger = \xi_{N_{\text{électrons}}}^\dagger \cdots \xi_2^\dagger \xi_1^\dagger$$

Lorsque l'on applique cet opérateur à l'état vide $|0\rangle$, il crée alors le système des $N_{\text{électrons}}$ en interaction donné par :

$$|\psi\rangle = \prod_{n=1}^{N_{\text{électrons}}} \xi_n^\dagger |0\rangle$$

qui n'est autre que la solution du problème (appelée déterminant de Slater). Toute la subtilité de ce qui va suivre vient du fait que si l'on essaye maintenant de calculer le terme d'interaction sur le i -ème site (il faudra ensuite faire de même avec les termes entre sites plus proches voisins), on obtient :

$$U (\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} - \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle),$$

avec

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle \psi | n_{i\sigma} | \psi \rangle = \sum_n \rho_{i\sigma}^n$$

Apparaît alors le fait que le modèle (c'est-à-dire l'énoncé du problème) dépend de sa solution. Réciproquement, la solution dépend bien sûr elle aussi de l'énoncé du problème. On parle alors de relation d'auto cohérence entre la solution et son énoncé. Bien que cela puisse paraître

problématique au premier abord, c'est en fait une subtilité qui permet de prendre en compte le fait que les électrons ne fluctuent pas indépendamment des autres, et ce sans tenir compte pour autant des corrélations.

Résolution

L'astuce est ici que pour pouvoir commencer la résolution du problème il n'est pas nécessaire de connaître la solution, mais simplement d'en proposer une. Cette proposition peut soit être choisie aléatoirement, soit choisie judicieusement sur des arguments physiques. Plus précisément, il est simplement nécessaire de partir de densités d'électrons sur les différentes orbitales : $\{\langle n_{i\sigma} \rangle_0\}$. L'indice 0 fait référence ici au fait que ce sont les densités de départ. On peut alors résoudre le problème ce qui nous permet de calculer de nouvelles densités $\{\langle n_{i\sigma} \rangle_1\}$ à priori différentes des premières. Pour comprendre l'efficacité de cette méthode, il faut comprendre comment les étapes successives se déroulent. Dans ce but, on s'appuie sur la figure 4.8. Commençons par remarquer que l'ensemble des densités évolue dans un espace dont la dimension est le nombre de densités, c'est-à-dire le nombre de degrés de liberté dans le système. Sur la figure 4.8, cet espace des phases a été schématisé par un espace de dimension 1 (axe des abscisses). À chaque point de l'espace des phases, on peut associer une énergie qui n'est autre que la somme des énergies propres ϵ_n de chaque électron :

$$E(\{\langle n_{i\sigma} \rangle\}) = \sum_n \epsilon_n$$

Quelques exemples

Commençons par décrire ce qui se passe sur le schéma (a) de la figure 4.8. La courbe du haut est la relation d'auto cohérence qui est une grandeur intrinsèque au modèle étudié et ne dépend donc que des valeurs de t , U , et V . C'est elle qui décrit pour un ensemble de densités en abscisse (respectivement en ordonnée), quel nouvel ensemble de densités en ordonnée (respectivement en abscisse) nous allons obtenir en résolvant le problème. La courbe en dessous donne quant à elle pour chaque ensemble de densités de l'espace des phases, l'énergie qui lui est associée. Un système doit tendre à l'équilibre thermodynamique vers le minimum de plus basse énergie, c'est-à-dire le minimum de gauche sur le schéma de la figure 4.8-a. Ce schéma est une représentation d'un système où les interactions sont importantes devant les fluctuations quantiques. On a dessiné en dessous des courbes trois phases qui sont de gauche à droite : une ordonnée en spins, une non ordonnée où tous les électrons seraient dans des états de Bloch, et une dernière ordonnée en charges. La solution fondamentale de plus basse énergie est du fait des fortes interactions ordonnée, et c'est l'ordre de spins qui est le plus bas

en énergie dans cet exemple arbitraire. Ainsi, lorsque l'on choisit comme phase de départ celle représentées par le disque vert numéroté (1), et qui correspond à une phase intermédiaire entre la première et la deuxième où les électrons seraient partiellement ordonnés (pas suffisamment) et partiellement délocalisés, les différentes étapes de résolution se traduisent par :

- une première où du fait de leur trop forte délocalisation, les électrons subissent de "fortes" diffusions avec le potentiel coulombien des autres électrons. L'effet de ces diffusions est alors d'induire de la localisation, ce qui se traduit par l'obtention d'une nouvelle phase où les électrons sont trop localisés.
- Partant de cette nouvelle phase, les électrons trop localisés se mettent à se délocaliser sous l'effet des fluctuations quantiques, et l'on obtient de nouveau une phase d'électrons pas suffisamment localisés, mais plus qu'à l'étape de départ.

Comme le traduisent les oscillations schématisées par des traits verts sur la figure 4.8, le système va alors évoluer d'étape en étape jusqu'à converger vers une phase dite stable (minimum d'énergie) où le "taux" de localisation est en adéquation avec le rapport entre interaction et fluctuations quantiques. Une telle phase qui lorsqu'on la choisie, conduit après résolution à elle-même, est appelée point fixe stable de l'espace des phases. Il se trouve que les points fixes de l'espace de phases sont en fait les minima d'énergie. Il existe aussi des points fixes instables qui conduisent aussi à eux-mêmes, mais à une différence près étant que lorsqu'ils sont choisis avec un écart même infinitésimal, le système tend alors à s'éloigner rapidement de ces derniers (d'où leur caractère instable). Ces derniers sont quant à eux, en toute logique, les maxima d'énergie. On peut les imaginer en se représentant une bille au sommet d'une colline, qui lorsqu'elle va pencher légèrement d'un côté ou de l'autre va basculer vers un minimum d'énergie. Notons que les minima d'énergie locaux tel que celui de droite qui n'est pas le plus bas en énergie, ont une durée de vie finie dans un système réel et le système doit donc à l'équilibre toujours relaxer vers son minimum d'énergie global. Sur la figure 4.8-b, on montre un cas de figure où se sont les fluctuations quantiques qui dominant et où les phases ordonnées sont devenues instables. L'état fondamental stable est cette fois-ci l'état métallique où les électrons sont parfaitement délocalisés. Notons qu'il est faux de penser que des interactions non nulles vont systématiquement induire une mise en ordre partielle des électrons. En effet, comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la publication A, le système ne commence à s'ordonner que pour une valeur finie des interactions par rapport aux fluctuations quantiques. En effet, la phase semi-métallique (SM) est une phase parfaitement désordonnée, et ce sur l'ensemble de son domaine d'existence. Enfin, la figure 4.8-c montre un troisième cas de figure équivalent au cas (b), mais lorsque l'on regarde dans une autre direction de l'espace des phases (qui est de dimension plus grande que 1, rappelons-le). Dans ce cas de figure, le

système n'atteint pas de minimum local puisqu'il se met malencontreusement à osciller entre deux phases de même énergie. Ces oscillations traduisent en fait l'existence de points fixes d'ordre 2 (ou supérieur) qui sont en fait des points fixes d'ordre 1 des dérivées de la relation d'auto cohérence. Dans le cadre de notre étude, ces derniers n'ont pas de sens physique et sont donc problématiques puisque le système est fréquemment piégé par ces points fixes d'ordre supérieur.

4.2.3 Conclusion

Finalelement, cette méthode présente l'avantage d'être suffisamment efficace en termes de temps de calcul pour permettre d'explorer un grand nombre de points du diagramme de phase. Ainsi elle permet sans problème de "scanner" avec une bonne résolution des régions étendues de ce diagramme, pour pouvoir trouver les différentes phases fondamentales en fonction des différents régimes de compétition entre les trois paramètres t , U , et V du Hamiltonien. Ces inconvénients principaux, dans l'ordre où ils doivent être pris en compte sont néanmoins les suivants. Le premier est qu'il est nécessaire de s'assurer au premier abord que les solutions obtenues sont bien des points fixes du premier ordre correspondant à des minima d'énergie, et des points fixes d'ordre supérieurs. Le second consiste cette fois-ci à s'assurer qu'un état fondamental candidat correspond bien à un minimum global en énergie, et non à un minimum local qui est instable à l'équilibre thermodynamique. Une fois ces deux derniers critères vérifiés, notons que cela ne suffit pas puisqu'il faut anticiper dans un troisième temps l'effet qu'auraient les fluctuations quantiques collectives dans le système puisque ces dernières peuvent drastiquement renormaliser l'énergie d'une phase candidate par rapport à une autre. Ces dernières fluctuations peuvent donc favoriser une phase par rapport à d'autres, tout comme la défavoriser au contraire. Un dernier point est de tenir compte du fait qu'une approche négligeant les corrélations est inadaptée à la description des transitions de phases puisque sur ces dernières, les corrélations deviennent prédominantes. Ainsi il est rigoureusement impossible d'obtenir les exposants critiques des transitions de phase par cette méthode.

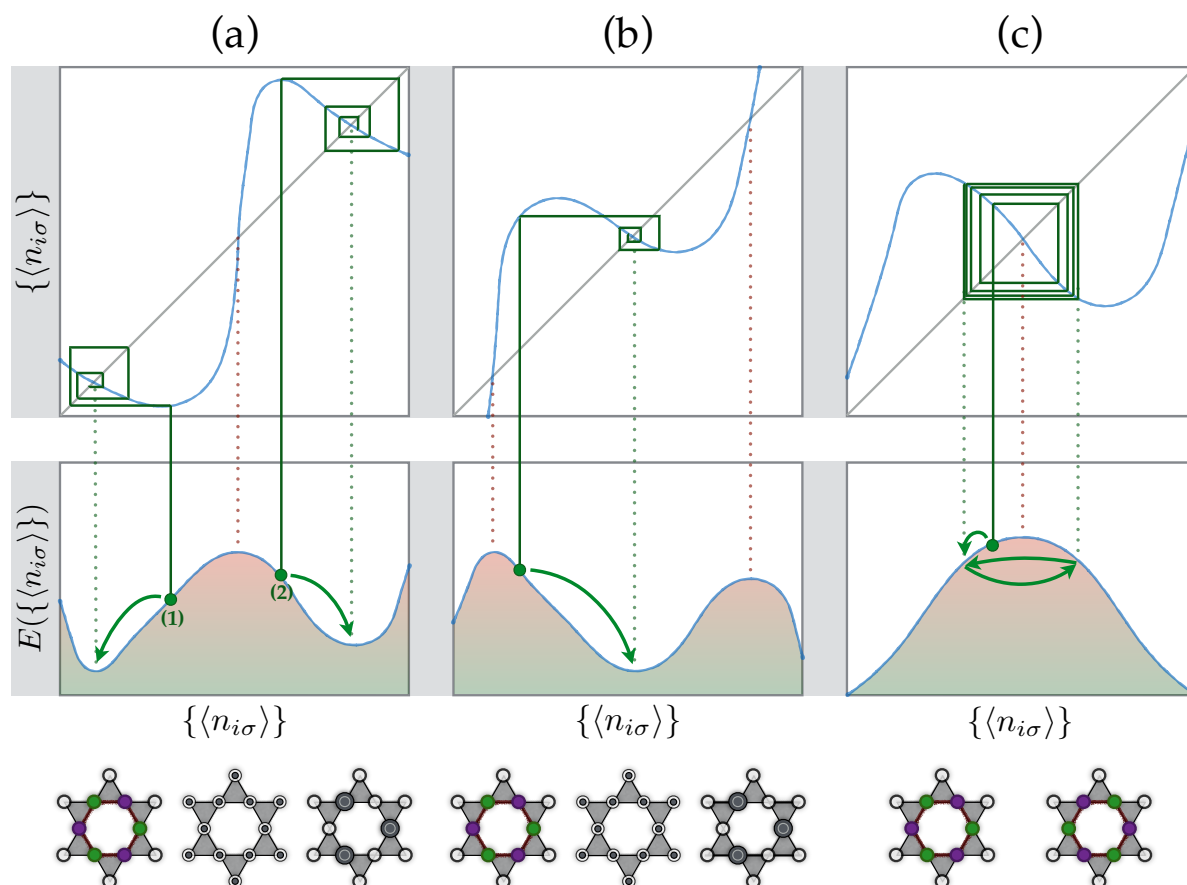


Figure 4.8: Schématisation de l'algorithme auto cohérent où les trois cas de figure représentés sont décrits dans le texte. En haut on montre la relation d'auto cohérence. On trace aussi une ligne oblique en gris qui est la première bissectrice. Ainsi les points de croisement avec cette ligne sont les points fixes discutés dans le texte. Les courbes du bas schématisent le profil énergétique de l'espace des phases. On remarque que chaque point fixe correspond à un extremum. Il est possible de dessiner comme le schématisent les chemins verts sur les graphes du haut, pour constater qu'un point fixe instable correspond naturellement à un maximum d'énergie dont le système tend à s'éloigner. De même les point fixes stables sont naturellement les minima d'énergie vers lesquels le système tend à se rapprocher. Les étoiles de David tirées du réseau kagome sont là pour illustrer des exemples de phases désordonnée, ordonnée en spins, et ordonnées en charges.

Conclusion

Les chapitres précédents ont permis de mettre en avant l'intérêt que peuvent susciter les systèmes frustrés, ainsi que les modèles et les outils qui peuvent permettre d'étudier ces derniers, et plus particulièrement celui de la publication [A](#).

Dans le chapitre [2](#), j'ai souhaité introduire la frustration dans le contexte d'un "jeu" de coloriage. Ma motivation étant de faire le lien de manière non formelle, mais géométrique entre les interrelations entre des degrés de liberté, et les corrélations qui en découlent. Ainsi, on a pu constater que l'impossibilité d'un système à satisfaire simultanément et au mieux toutes ses interrelations (interactions) est ce que l'on appelle frustration. Alors que pour un système non frustré, il n'existe qu'une manière (au nombre fini de symétries près) pour les degrés de liberté de s'agencer les uns relativement aux autres, il est possible pour un système frustré qu'il en existe un nombre macroscopique (c'est-à-dire qui croît de manière extensive en fonction du nombre de degrés de liberté en présence). Dans ce cas de figure, la probabilité de mesurer un système macroscopique ordonné à longue portée devient négligeable, bien que les degrés de liberté soient parfaitement corrélés à courte portée du fait de la contrainte locale imposée par les interactions. J'ai alors calculé un facteur de structure qui permet de quantifier la notion d'ordre au sein de ce système. Comme le montre l'annexe [A](#), ce facteur de structure décrit intrinsèquement n'importe quel système dont la contrainte locale serait celle à deux couleurs introduite dans le chapitre [2](#).

Dans le chapitre [3](#), je montre comment une telle contrainte locale émerge dans des systèmes physiques de degrés de liberté de la matière en interaction. Tout d'abord, je me concentre sur un système de charges en interactions coulombiennes puisque c'est le cas qui nous intéressera dans la publication [A](#) qui suit. Ensuite, je fais le lien avec des systèmes de spins du fait que ces derniers sont fondamentaux puisqu'ils correspondent à la majeure partie de la littérature sur les systèmes frustrés. De plus, je montre en fin de chapitre que la fragmentation n'est pas

intrinsèquement due à la frustration de spin, mais que son origine peut être interprétée en termes de l'action d'un potentiel thermodynamique. Ce potentiel peut être dû à une action extérieure telle qu'un champ magnétique par exemple. Néanmoins, sa particularité dans une glace de spins est que ce sont les spins eux-mêmes qui sont à l'origine du potentiel qu'ils subissent du fait de la nature de leurs interactions.

Dans le chapitre 4, je présente finalement le modèle tel qu'il est étudié dans la publication [A](#). Ce modèle présente un terme de fluctuations quantiques des charges électroniques, ainsi que deux termes d'interactions coulombiennes. L'effet du terme de fluctuations quantiques pris indépendamment des deux autres est d'induire une délocalisation des charges alors décrites par des états de Bloch. Ce sont ces états de Bloch qui sont à l'origine des propriétés métalliques de la matière et à l'origine de la phase semi-métallique présente dans le diagramme de phase de la publication [A](#). Ce sont aussi des états de Bloch qui sont en partie à l'origine de la stabilité de la phase de bulles quantiques (PMD) du diagramme de phase. L'effet des termes d'interactions coulombiennes est quant à eux d'induire les propriétés isolantes du système. Ces dernières propriétés sont caractérisées dans notre système par deux gaps de Mott qui sont stabilisés par la cohabitation entre ces deux types d'interactions coulombiennes, mais aussi par la contrainte locale de charge particulière en présence. Enfin, j'ai présenté la méthode qui a été utilisée pour établir le diagramme de phase de la publication [A](#), ainsi que ce qu'elle implique en termes d'approximations.

Diagramme de phase du modèle de Hubbard étendu sur le réseau kagome $\frac{1}{3}$ -rempli

Nous étudions ici le diagramme de phase du modèle de Hubbard étendu sur le réseau kagome $1/3$ -rempli. En combinant à une approche de Hartree-Fock non restreinte, une méthode d'interaction de configurations, nous ramenons des corrélations par-dessus un déterminant de Slater construit par l'algorithme de Hartree-Fock non restreint. Le diagramme de phase obtenu met en évidence la présence de deux nouvelles phases stabilisées par des fluctuations quantiques de spin et de charge simultanément. La première phase consiste en un cristal de charge polarisé en spin et de structure kagome, dans lequel sont piégées sur les hexagones vacants du réseau, des bulles de liquide de charge inversement polarisées. La seconde phase soumise à une contrainte locale de charges, est un cristal de boucles hexagonales stabilisées par les interactions antiferromagnétiques entre les spins des électrons. Enfin, nous discutons de la nature ainsi que de la stabilité des phases dans des régimes de fortes interactions devant les fluctuations quantiques, et ce à l'aide de théories de perturbation et fonctions d'onde d'essai associées.

Phase diagram of the $\frac{1}{3}$ -filled extended Hubbard model on the kagome lattice

Karim Ferhat and Arnaud Ralko

Institut Néel, UPR2940, Université Grenoble Alpes et CNRS, Grenoble, FR-38042 France

(Received 24 February 2014; revised manuscript received 17 April 2014; published 30 April 2014)

We study the phase diagram of the extended Hubbard model on the kagome lattice at $1/3$ filling. By combining a configuration interaction approach to an unrestricted Hartree-Fock, we construct an effective Hamiltonian which takes the correlations back on top of the mean-field solution. We obtain a rich phase diagram with, in particular, the presence of two original phases. The first one consists of local polarized droplets of metal standing on the hexagons of the lattice and an enlarged kagome charge order, inversely polarized, on the remaining sites. The second, obeying a local *ice-rule* type constraint on the triangles of the kagome lattice, is driven by an antiferromagnetic coupling of spins and is constituted of disconnected six-spin singlet rings. The nature and stability of these phases at large interactions are studied via trial wave functions and perturbation theory.

DOI: [10.1103/PhysRevB.89.155141](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155141)

PACS number(s): 71.10.Hf, 73.20.Qt, 71.30.+h, 74.70.Kn

I. INTRODUCTION

Lattice systems with geometrical frustration are at the center of intense theoretical and experimental research activity of current condensed matter, thanks to the extremely rich exotic phases encountered. One of the most important features of frustrated systems is the presence, in the classical limit, of highly degenerate ground states. These states, under the presence of quantum fluctuations, yield unconventional phases that are generic either in fermionic or bosonic systems such as spin liquids [1,2], valence bond physics [3,4], pinball phases [5,6], fractionalized defects [7], and even supersolids [8,9]. Hence, frustration is at the crossroads of many disciplines, ranging from quantum antiferromagnets to optical lattices, via itinerant electrons and bosonic systems.

Intensively studied in quantum magnetism for exotic phases and spin liquid ground states, the role of the frustration is more and more considered in fermionic systems [5–7,10,11]. Among the typical two-dimensional lattices possessing a geometrical frustration, one can mention the triangular, checkerboard [8,12], Cairo-pentagonal [13,14], and kagome [15–18]. The latter is the most frustrated two-dimensional lattice and, as a function of the electron filling, possesses several induced local constraint phases. At half filling, under strong Hubbard repulsion, several possible ground states have been proposed for the Heisenberg model [19], ranging from valence bond solids [20–24] to various spin liquids such as a $U(1)$ algebraic [25], a triplet-gapped [26], and a \mathbb{Z}_2 topological state with anyonic excitations [27–29]. At intermediate interaction and for various fillings, original electronic features have recently been pointed out, such as peculiar Mott transition [30,31], anomalous quantum Hall effects [32,33], Fermi-surface instabilities [34], competing orders [35], and even anyonic states [36], to name a few.

Surprisingly, at lower filling, only a few works have been done so far. In particular, the $1/3$ -filled system takes a special role since, in the noninteracting limit, the Fermi sea is at the *Dirac cones* at the corner of the Brillouin zone (the K point) and the ground state (GS) is a semimetal (SM). With interactions, let us cite studies on topological phases [10], Mott-insulator transitions for spinless fermions [37], or fractionalization of defects with an extra bow-tie term [7]. Under

the presence of the Hubbard interaction, spin charge density waves with antiferromagnetic spin stripes are stabilized [10], but this phase was enforced to preserve the translations. With nearest-neighbor interaction, a local constraint emerges, often called *the ice rule*, very reminiscent of those observed in spin ices. Thus, the ground-state manifold is macroscopically degenerate with a finite entropy at zero temperature. This has to be connected with the physics of hard-core bosons which arises in corner-sharing frustrating unit lattices such as the checkerboard [8,18], the pyrochlore, and the Cairo-pentagonal lattices [13,14], for example.

On such a manifold, the quantum fluctuations select a resonating plaquette phase by an order-to-disorder mechanism through a perturbation theory of the third order similar to that of resonating valence bond physics, and the local ice-rule constraint enforces the system to have exactly one doubly occupied site per triangle [7]. Despite the presence of all the ingredients—frustration, local constraint, ground-state degeneracy, etc.—needed to observe a very rich and exotic physics, the phase diagram of this model is still lacking in the literature, even at the mean-field level.

In this paper, we provide a theoretical study of the phase diagram of the extended Hubbard model at $1/3$ filling at low and intermediate on-site and nearest-neighbor interactions. In Sec. II are presented the model and methods, as well

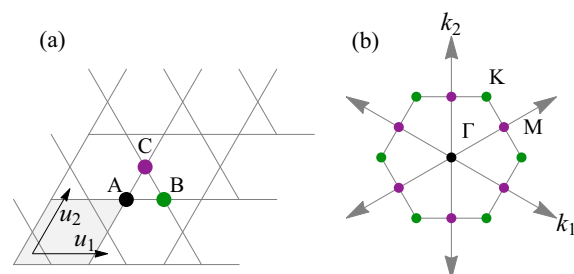


FIG. 1. (Color online) (a) Example of a 3×3 kagome lattice with three sites per unit cell dubbed A, B, and C. (b) The Brillouin zone with \mathbf{k}_1 and \mathbf{k}_2 being the reciprocal vectors of \mathbf{u}_1 and \mathbf{u}_2 and the elementary translational vectors in real space defined in (a). The highest symmetry points Γ ; M and K are depicted.

as the physical quantities used to determine the phases. In particular, we briefly introduce the configuration interaction (CI) method [38–43] that we combine to an unrestricted Hartree-Fock in order to partially bring back the correlations lost in the mean-field decoupling. Section III gives an overview of the thermodynamic limit phase diagram and a brief description of the encountered phases, emphasizing two original ones, the pinned metal droplet phase (PMD) and a spin charge density wave (SCDW). The identification of the phases, the extrapolation to the thermodynamic limit, and the stability of the phases upon the correlations by the CI are discussed in Sec. IV. Finally, the structure of the phases beyond the UHF and CI is discussed in Sec. V. We present a variational theory that helps in the understanding of the mechanism stabilizing the two peculiar phases, one being the presence of local polarized droplets of metal isolated by pins and the other consisting of disconnected hexagons of six-spin singlets.

II. MODEL AND METHODS

The model considered in this paper is the extended Hubbard model on the kagome lattice:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(i,j)} (\xi_i^\dagger \xi_j + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_{(i,j)} n_i n_j, \quad (1)$$

where $\xi_i^\dagger = (c_{i,\uparrow}^\dagger, c_{i,\downarrow}^\dagger)$ is a spinor of fermion (electron) creation operators at site i , $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ is the number of electrons with spin σ , and $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ is the total density. U is the on-site Hubbard term, V is the nearest-neighbor Coulomb repulsion, and $t > 0$ is the hopping term. Throughout the paper, the lowest band is completely filled, corresponding to the $1/3$ filling. As reported in the literature, at small interactions U and V , the system is a semimetal (SM), while at large V (keeping U small) a resonating plaquette charge density wave (CDW) is stabilized [7,10,11,37,44]. Indeed, in this large V limit, the system is governed by a local constraint enforcing each triangle of the lattice [45] to have exactly only one doubly occupied site and the others empty. This ensures the ground state, at the electrostatic limit ($t = 0$), to be macroscopically degenerate. Then, a ring exchange of particles on a hexagon of order t^3/V^2 lifts this degeneracy and selects the CDW. How those two phases behave upon intermediate values of U is one of the questions addressed in this work.

The kagome lattice with periodic boundary conditions is defined by its linear size L and has three sites per unit cell, called A , B , and C in Fig. 1. The number of sites is given by $N = 3L^2$. Most of the computations of the ground states performed in this paper have been done by (i) using an unrestricted Hartree-Fock (UHF) and (ii) partially bringing back on the top of this mean-field solution the correlations by using a configuration interaction on single and double excitations (SDCI) of the UHF Slater determinant [38–43]. As a reminder, in the standard UHF approach, the interaction terms $n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'}$ are decoupled as a Hartree term $\langle n_{i,\sigma} \rangle n_{j,\sigma'} + n_{i,\sigma} \langle n_{j,\sigma'} \rangle - \langle n_{i,\sigma} \rangle \langle n_{j,\sigma'} \rangle$ and a Fock term $\langle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'} \rangle c_{j,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'} \langle c_{j,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} \rangle - \langle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'} \rangle \langle c_{j,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} \rangle$. The sets $\langle n_{i,\sigma} \rangle$ and

$\langle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'} \rangle$, for i and $j \in [1, N]$, are computed self-consistently, as well as the single electron basis wave functions. The configuration interaction (CI) method [38–43] then consists in constructing an effective Hamiltonian H_{ij}^{eff} by projecting the microscopic Hamiltonian \mathcal{H} in a subspace made of Slater determinants $\{\phi_i\}$, constructed in this single electron basis obtained by the UHF. If all Slater determinants are kept in the basis, then the full Hilbert space is spanned and H_{ij}^{eff} is nothing else but \mathcal{H} . This is usually referred to as the full CI (FCI) in the literature [38]. Obviously, in this case, the limitations are the same as those for the exact diagonalizations (EDs), the Hilbert space is increasing exponentially, and only small cluster sizes are available. An advantage to working with the Slater basis, however, is that a simple energy criterion can be exploited. Indeed, at small and intermediate values of V and U , the correlations are expected to be well taken into account by single and double excitations from the Fermi sea. Hence, it is reasonable to truncate the basis to those processes and to restrict our effective Hamiltonian to this subspace. This is the so-called single-double CI (SDCI). Note that this has been intensively studied in quantum chemistry, where it has been shown that, for certain molecules, up to 80% of the correlation energy was restored. Here, in addition to our results, we show in Sec. IV B an improvement of about 60% for certain phases.

In order to characterize the phase diagram, we define a set of order parameters. The structure factor $M(\mathbf{q}) = \sqrt{\langle \psi_0 | n(-\mathbf{q}) n(\mathbf{q}) | \psi_0 \rangle} / N$, where $n(\mathbf{q}) = n_\uparrow(\mathbf{q}) + n_\downarrow(\mathbf{q})$ indicates spontaneous translational symmetry breaking of the ground state. Since at very large Coulomb repulsion V the system is governed by the local *ice-rule* constraints, we define the local triangle operators $\xi^\pm = \frac{6}{N} \sum_t w^0 \rho_A^\pm + w^1 \rho_B^\pm + w^2 \rho_C^\pm$ with $\rho_i^\pm = n_{i\uparrow} \pm n_{i\downarrow}$ and $w = e^{i2\pi/3}$. $\xi^+ = 1$ for a phase obeying an ice rule of two particles per triangle with exactly one doubly occupied site, and $\xi^- = 1$ if the ice rule of the type of two particles with one empty site is realized. Both order parameters are zero in the homogeneous phase and finite otherwise. To study the internal spin ordered phases, we define the operator $\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$, which is finite if there are no vacant sites.

III. OVERVIEW OF THE PHASE DIAGRAM

The phase diagram of the $1/3$ -filled extended Hubbard model on the kagome lattice extrapolated to the thermodynamic limit from the UHF results up to $3 \times 36 \times 36$ site clusters is depicted in Fig. 2. Four phases have been obtained in the (V, U) plane, the semimetal (SM), a charge density wave (CDW), a spin charge density wave (SCDW), and a pinned metal droplet phase (PMD). As already mentioned, the first two phases have already been reported elsewhere [37,44,45]. For the CDW, a perturbative effective model of order t^3/V^2 maps the present model onto a quantum dimer model on the hexagonal lattice [11,37,44,45]. Indeed, in the classical limit $t = 0$ and $V \neq 0$, the ground state is macroscopically degenerate, and the configurations that minimize the energy obey a rule of *two electrons per triangle with one doubly occupied site*. A finite t lifts this degeneracy and in the limit $t \ll V$ the system is effectively described by a hardcore quantum dimer

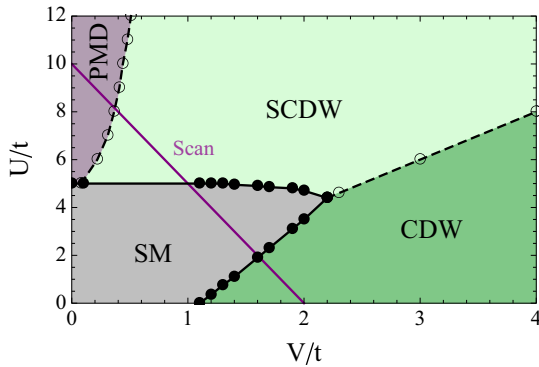


FIG. 2. (Color online) Phase diagram in the (V, U) plane. All points are extrapolations at the thermodynamic limit obtained by size scalings. The four phases are the semimetal (SM), the resonating charge density wave (CDW), the spin charge density wave (SCDW), and the pinned metal droplets (PMDs). Dashed (continuous) lines and empty (filled) circles correspond to first-order (second-order) transitions. Results for the scan line (purple) are detailed in Fig. 3.

model (QDM) on the honeycomb lattice [11,37,44] whose ground state consists of resonating plaquettes. The mean-field treatment cannot capture the resonating plaquettes of the QDM, but its solution can be thought of as its electrostatic counterpart [10]. This can be seen in the UHF local densities in Fig. 4. A second-order transition between the SM and the CDW is obtained. To the best of our knowledge, the two other phases reported in this work, namely, the PMD and SCDW phases, have not been reported so far [46]. Starting from the CDW phase in the large V regime, by increasing U with $U > 2V$, it is more favorable for the system to forbid double occupancies. This is happening through a first-order phase transition. In contrast to the recent paper of Wen *et al.* [10], since we do not restrict our phases to preserve translational symmetries, we obtain a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit-cell phase with six-spin antiferromagnetic hexagonal rings. All spin-*singlet* rings are disconnected by empty sites, as depicted in Fig. 4(a) (see the text for more details). We call this phase the spin charge density wave (SCDW). Its phase transition with the SM is of second order. Eventually, at lower V interaction, the antiferromagnetic rings are not favored anymore, and the system prefers to separate up and down spins via another first-order transition. One spin sector crystallizes on one third of the sites in order to form an enlarged kagome structure, the other sector forming disconnected half-filled hexagonal metal rings on the remaining sites. This phase, called the *pinned metal droplets* (PMDs) phase, since the hexagons (metal droplets) are disconnected by localized electrons (pins), is stabilized thanks to the kinetic energy of those rings, as discussed in Sec. V. Except for the semimetal, all the phases reported in this phase diagram break the translational symmetry, as a finite $M(K)$ indicates (see Fig. 3). We provide in Sec. IV the complete analysis about the nature of these phases by UHF, and then we describe the SDCI method and apply it to confirm their stability upon the correlations. We have followed the following strategy. First, we identify the phases by the UHF. Then, we check their stability deep in their domains and close to the phase boundaries by

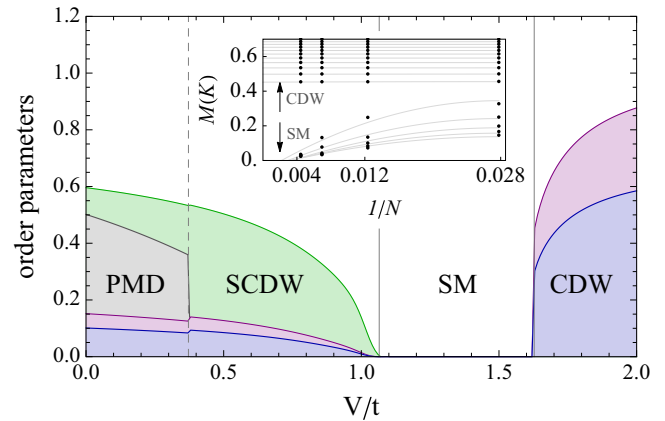


FIG. 3. (Color online) Behavior at the thermodynamic limit of the order parameters defined in the text along the scan line depicted in Fig. 2 corresponding to $U = 10 - 5V$: (blue) $M(K)$, (gray) $\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$, (green) ξ^- , and (red) ξ^+ . Four distinct domains are observed, separated by continuous (second-order) and dashed (first-order) lines. Inset: Size scaling of the CDW order parameter close to the transition with the SM; a clear change of behavior indicates the location of the phase transition.

constructing a configuration interaction effective Hamiltonian in the single and double excitations (SDCI) Slater basis (see the next section for more details). We also verify that no new phases arise. Finally, in Sec. V, we unravel the mechanism of our phases by constructing a trial wave function and a perturbative theory based on our UHF and SDCI results at large U and V limit. This validates the present phase diagram.

IV. IDENTIFICATION OF THE PHASES AND THERMODYNAMIC LIMIT

A. UHF thermodynamic limit

In this section, we first present the thermodynamic limit (TL) phase diagram, displayed in Fig. 2, extracted from finite-size scalings of the UHF results. Then, we confirm the existence and the stability of all the phases beyond the mean-field level thanks to the single and double configuration interaction (SDCI). We have performed finite-size scalings on the four order parameters, $M(\mathbf{q})$, ξ^\pm , and $\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$ on clusters up to $3 \times 36 \times 36$ sites. To illustrate our results, we consider the scan line displayed in Fig. 2, which passes through all the phases. The results are displayed in Fig. 3. As one can see, size effects are important (inset), as expected for the kagome lattice, but thanks to the large size clusters available precise size scalings are performed. Our analysis reveals two second-order phase transitions, between the SCDW and the SM and between the SM and the CDW. The finite order parameter $M(K)$ (blue) at the TL indicates the spontaneous symmetry breaking of translations at the K point and thus a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell of nine sites. The quantity $\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$ (gray) is zero as soon as on each triangle at least one zero magnetization site is present or finite otherwise. We observe that the PMD phase is the only one with a finite TL value, and all sites of each triangle are

TABLE I. Classification of the possible phases that may occur in the extended Hubbard model on the kagome lattice. Such phases can be distinguished from the density-density correlation $M(\mathbf{K})$, the internal triangular structures in charge (ξ^+) and magnetization (ξ^-), and the presence or not of a $s^z = 0$ site per triangle ($\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$).

Phases	$M(\mathbf{K})$	ξ^+	ξ^-	$\rho_A^- \rho_B^- \rho_C^-$
SM	0	0	0	0
CDW	✓	✓	0	0
PMD	✓	✓	✓	✓
SCDW	✓	✓	✓	0

occupied. Finally, $\xi^{+(-)}$ (red, green) provide insights about the internal charge (magnetization) structure of each triangle. In Table I is reported which order parameter is compatible with which phase. All of them have been identified unambiguously within the UHF approach as seen in Fig. 3. The corresponding density maps of the PMD and the SCDW, for the charge and the magnetization, are very close to the ones obtained by the SDCI (see below) depicted in Fig. 4.

B. Configuration interaction: beyond the Hartree-Fock

In order to get further insights about the nature of the phases and their stability beyond the UHF, we have developed a *configuration interaction* method which aims to bring back the correlations on top of a mean-field single-particle solution, here obtained by the UHF (see Sec. II). In Table II are reported the ground-state energies obtained by ED (FCI), SDCI, and UHF on a 2×2 cluster, the largest available by ED at the 1/3 filling. Keeping all single and double excitations above the

TABLE II. Ground-state energies of the different phases obtained by the three methods used in this work, here on a 2×2 cluster (12 sites) for various parameter sets.

Phases	(U, V)	UHF	SDCI	ED (FCI)
PMD	(8,0)	-10.818(4)	-12.801(5)	-14.071(9)
SCDW	(8,2)	6.819(1)	5.199(0)	4.032(1)
CDW	(0,2)	-5.820(9)	-5.985(6)	-6.430(1)

Fermi sea corresponds to a total of 3489 Slater determinants. The parameters are chosen in the three nontrivial phases, the CDW, the SCDW, and the PMD. For each of them, the SDCI clearly improves the GS energies, hence showing that correlations have been incorporated.

In our model, if the phases obtained by UHF are not stable under the correlations (for example, the UHF is known to overestimate ferromagnetism), we expect the SDCI to stabilize other solutions. We were able to distinguish the four phases identified at the mean-field level. The snapshots of the local densities $n_{i,\sigma}$ of the PMD and the SCDW phases are depicted in Fig. 4. By turning on the correlations on top of the UHF solution, we found that all the phases are stable up to the largest cluster available by the CI, in our case the 6×6 unit cells (108 sites). Note that for such a large cluster the corresponding basis contains 263 226 945 determinants, which is not reachable by our computers. In order to reduce this size, it is possible to keep among the single and double excitations only those for which the excitation energy does not exceed a chosen cutoff Λ_{CI} . By adjusting correctly this cutoff, one can find a compromise between the improvement of the GS wave function and the size of the basis we want to deal with. For the $3 \times 6 \times 6$ site cluster, we have kept 1 850 220 Slater determinants for energy improvement of the order of 10% on the GS energies. On the $3 \times 3 \times 3$ site cluster, for which no cutoff is required (97 039 Slater determinants), the UHF energy is 14.4466(8) and 11.4323(0) for the SDCI in the SCDW phase at $U = 8$ and $V = 2$ [an improvement of 20.97(5)%]. In the PMD phase at $U = 8$ and $V = 0$, the UHF gives -24.9667(2) against -28.7069(6) for the SDCI [14.98(0)%]. In Fig. 4 are depicted the local charge and spin densities obtained by SDCI on the 108 site cluster, for the PMD and the SCDW phases. For information, in our computations, the change in the density values between the SDCI and the UHF never exceeded 3–4%, even close to the phase boundaries. This indicates that (i) these phases are stable upon the correlations and (ii) the UHF phase diagram at the TL of Fig. 2 captures the essential physics. Let us conclude this section by a remark concerning the phase boundaries of Fig. 2. In this work, we have employed the SDCI to validate the presence of the main phases beyond the UHF and to verify whether or not new phases could be stabilized. Hence, we have focused deep in their domains and made checking close to the main transitions. The question of the exact location of the boundaries within this approach requires an optimized methodology in selecting the active determinants, in order to reduce the size of the basis while keeping the correlations strong [41–43]. This is left for another work.

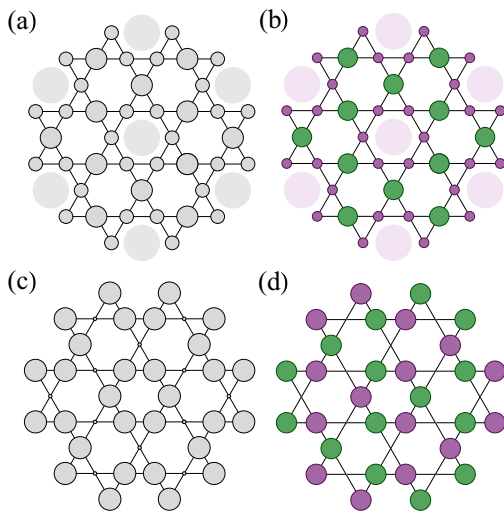


FIG. 4. (Color online) Snapshots of local charges (a, c) and spins (b, d) for the PMD phase (a, b) at $U = 8$ and $V = 0$ and SCDW (c, d) at $U = 8$ and $V = 2$ obtained by SDCI on a cluster of 108 sites. The larger the circle, the higher the density (charge and spin). The colors green and purple correspond, respectively, to spin sectors up and down. The larger and lighter disks in (a) and (b) illustrate the metal droplets standing on the hexagons of the PMD phase, pinned by localized electrons [green circles in (b)].

V. TRIAL WAVE FUNCTION AT LARGE U AND V

Let us now try to understand the characteristics of the PMD and the SCDW phases by considering the large U and V limit.

At large $U \gg V$, we find a phase which is the separation between *pins* (one electron) on each site of an enlarged kagome lattice and *balls* of three polarized electrons on each hexagon, that we expect to be in a local metal state (delocalized electrons on six sites). Indeed, as a first approximation, one could think that these hexagons are isolated by the pins, as suggested by the real space density maps of the PMD depicted in Figs. 4(c) and 4(f). To validate this picture, we have calculated the energy of the trial wave function (TWF) $|\psi\rangle = [\otimes_i |i\rangle] \otimes [\otimes_h |\circ_h\rangle]$ where the first product is over single polarized electron states $\{|i\rangle\}$ standing on the sites of the enlarged kagome lattice and the second is over all the remaining hexagons, $|\circ_h\rangle$ being the ground state of an extended Hubbard model of three inversely polarized electrons on a ring:

$$H_{\circ} = -t \sum_{i \in \circ} [(c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.}) + V n_i n_{i+1}]. \quad (2)$$

By computing the ground-state energy and the kinetic operator $\hat{P} = (c_0^\dagger c_1 c_2^\dagger c_3 c_4^\dagger c_5 + \text{H.c.})$ (the sites are labeled clockwise from zero to five), an inflexion point appears about $V \simeq 3t$. For $V < 3t$, the ground state is delocalized (metal). At $V = 0$, the ground state on each hexagon is a simple metal of three electrons, and in terms of local momenta k on the six-site ring the wave function is trivially given by the product state of the single electron Bloch states $|\circ_h\rangle = |k^0\rangle \otimes |k^+\rangle \otimes |k^-\rangle$, where $k^0 = 0$, and $k^\pm = \pm\pi/3$, with energies $E_0 = -2t$ and $E_\pm = -t$ respectively. By applying the perturbation theory on $|\psi\rangle$ at large U , we find a correction to the energy as $E_{k^0} = -2t - 4\frac{t^2}{U}$, $E_{k^\pm} = -t - 3\frac{t^2}{U}$, and for the pins $E_i = -24\frac{t^2}{U}$, for a total trial energy $E_{\text{TWF}} = -4t - 34\frac{t^2}{U}$. In Fig. 5 are depicted the GS energies at $V = 0$ obtained by UHF and the trial energy obtained from the TWF with metallic hexagons; their agreement is excellent.

We turn now to the SCDW. In the large U limit, at $t = 0$, there are no double occupancies and the system, for any finite V , enters an *ice-rule* constraint of two electrons per triangle.

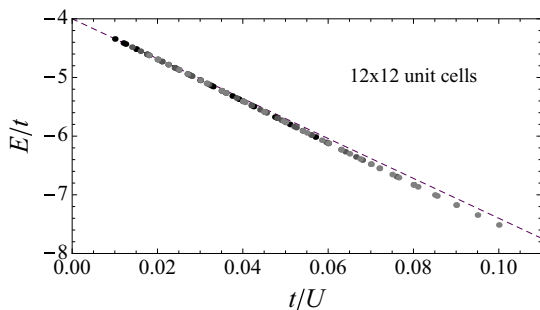


FIG. 5. Agreement between the UHF energy and the trial wave function based on metallic hexagons for the PMD phase. We show several scans from $t = 0.5$ (darker points) to $t = 1$ (lighter points). Each scan is made from $U = 10$ to 50. The dashed line is the energy expected in the PMD phase $E = -4t - 34\frac{t^2}{U}$.

Its ground-state manifold is macroscopically degenerate and consists of closed loops of various lengths. When the quantum fluctuations t are turned on, the UHF and the SDCI select the smallest possible loops as observed in Fig. 4(d). From a perturbation theory, there are two types of processes which can lift this degeneracy: an antiferromagnetic coupling of spins of order $\sim t^2/(U - V)$ at the second order and resonating plaquette terms (a ring exchange of three electrons on a hexagon) in $\sim t^3/V^2$ at the third order, similar to those of the QDM [37] at $U = 0$ and $V \gg t$. Unfortunately, neither the UHF (mean-field) nor the SDCI (up to double excitations) allow us to distinguish which process is dominant in functions of U and V . All we can say is that, at large enough V and $U \gg V$, the Heisenberg mechanism will be obviously favored. But let us go back to Eq. (2) and $|\psi\rangle$. The inflexion point in $\langle \hat{P} \rangle$ appearing around $V \simeq 3$ indicates that $\sim t^3/V^2$ ring exchange terms become dominant for higher V and thus the PMD is destroyed at such large values of V . At the mean-field level, the UHF snapshot would be similar to that of Fig. 4(d), but now the resonating hexagons are no longer the same as the Heisenberg loop 6 discussed above. Hence, two scenarios are possible at the transition of the PMD: (i) the system enters a phase with resonating plaquettes separated by pins based on our trial wave function, and then a further transition to a spin state driven by Heisenberg couplings is stabilized (with no pins), or (ii) the Heisenberg state is selected right away. Our UHF and SDCI results present a phase transition about $V \simeq 0.25$ up to $U = 12t$, which is much smaller than $V \simeq 3$, at which the internal structure of the hexagon is changing. This seems to indicate that scenario ii is favored, or in this case, based on the results of Fig. 4(d), a ground state made of six-spin singlet hexagons of energy per site $E_6 \simeq -0.467(1)$ is selected among the degenerate configurations. This is what we call the spin charge density wave (SCDW). Finally, let us compare our results with previous work. In Wen *et al.* [10], since no translational symmetry breaking is allowed, a stripe phase with disconnected antiferromagnetic chains is obtained. In this case, the quantum fluctuations of the perturbation theory lower the classical energy by $E_c = \frac{1}{4} - \log 2 \simeq -0.443(1)$. The hexagonal spin chain is then more likely when the symmetry constraint is removed, as confirmed by the snapshots of the SCDW depicted in Figs. 4(c) and 4(d).

VI. CONCLUDING REMARKS

In this paper, we have studied an extended Hubbard model of spinful electrons on the kagome lattice at $1/3$ filling. In addition to two already known phases, the semimetal (SM) and the charge density wave (CDW), we have established the presence of two original phases, the pinned metal droplets (PMDs) and the spin charge density wave (SCDW) stabilized at intermediate U and V .

We have first used an unrestricted Hartree-Fock approach in order to extract the phase diagram at the TL. We have then constructed an effective configuration interaction Hamiltonian by projecting the microscopic model onto a basis of Slater determinants containing the UHF wave function, and all single and double excitations (SDCI). This allows for bringing back partial correlations on top of the UHF solution. For various sets of parameters, the ground-state energy (and related GS)

is strongly improved (up to 60% of the correlation energy). We have confirmed that (i) no new phases are stabilized by the correlations and (ii) the two original phases, namely, the PMD and the SCDW, are very robust against the correlations.

Finally, to get more insights about the nature of two new phases, we have performed a perturbation theory on a trial wave function. We have shown that the properties of the pinned metal droplets (PMDs) are perfectly captured by the UHF and explained by our trial wave function. It consists of polarized pins (electrons) standing on the sites of an enlarged kagome lattice, separating droplets of metal living on the remaining hexagons. The second important phase, the spin charge density wave (SCDW), is driven by Heisenberg interactions and leads to loop-6 ring isolated spin states. Note that we have discussed the possibility of a third phase that could arise in the system, close to the PMD but with resonating plaquettes instead of metal droplets on the remaining hexagons. In some sense, this would correspond to an internal crossover of the hexagon states, the pins remaining unchanged. However, within our

approaches, this phase does not seem to be stabilized at the intermediate parameters considered in this work. Instead, the PMD and the six-spin singlet SCDW are the more stable.

We recently became aware of related work by Pollmann *et al.* [46], where the authors have considered an effective model of Eq. (1) at large U and V limit. We thank Pollmann for stimulating discussions about their results corroborating the existence of the phases reported in this manuscript.

ACKNOWLEDGMENTS

A.R. is grateful to F. Mila for insightful remarks about the stability of the phases. We thank S. Fratini for enlightening discussions and his careful rereading of the manuscript. A.R. thanks G. Bouzerar and M.-B. Lepetit for their valuable comments about the methods used in this paper. This work is supported by the French National Research Agency through Grants No. ANR-2010-BLANC-0406-0 NQPTP and No. ANR-12-JS04-0003-01 SUBRISSYME.

-
- [1] G. Misguich, D. Serban, and V. Pasquier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137202 (2002).
- [2] M. Hermele, Y. Ran, P. A. Lee, and X.-G. Wen, *Phys. Rev. B* **77**, 224413 (2008).
- [3] D. S. Rokhsar and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2376 (1988).
- [4] R. Moessner and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* **63**, 224401 (2001).
- [5] J. Merino, A. Ralko, and S. Fratini, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126403 (2013).
- [6] F. Trouselet, A. Ralko, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **86**, 014432 (2012).
- [7] A. Rüegg and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **83**, 165118 (2011).
- [8] A. Ralko, F. Trouselet, and D. Poilblanc, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 127203 (2010).
- [9] F. Trouselet, P. Rueda-Fonseca, and A. Ralko, *Phys. Rev. B* **89**, 085104 (2014).
- [10] J. Wen, A. Rüegg, C.-C. J. Wang, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **82**, 075125 (2010).
- [11] F. Pollmann, P. Fulde, and K. Shtengel, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136404 (2008).
- [12] S. Wessel, *Phys. Rev. B* **86**, 140501(R) (2012).
- [13] A. Ralko, *Phys. Rev. B* **84**, 184434 (2011).
- [14] I. Rousochatzakis, A. M. Läuchli, and R. Moessner, *Phys. Rev. B* **85**, 104415 (2012).
- [15] O. Cepas and A. Ralko, *Phys. Rev. B* **84**, 020413(R) (2011).
- [16] D. Poilblanc and A. Ralko, *Phys. Rev. B* **82**, 174424 (2010).
- [17] S. V. Isakov, S. Wessel, R. G. Melko, K. Sengupta, and Y. B. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147202 (2006).
- [18] M. Indergand, A. Läuchli, S. Capponi, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **74**, 064429 (2006).
- [19] P. Mendels and A. Wills, in *Introduction to Frustrated Magnetism*, edited by C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 164 (Springer, Berlin, 2011), pp. 207–238 and references.
- [20] J. B. Marston and C. Zeng, *J. Appl. Phys.* **69**, 5962 (1991).
- [21] L. Balents, *Nature (London)* **464**, 199 (2010).
- [22] R. R. P. Singh and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **76**, 180407 (2007).
- [23] G. Evenbly and G. Vidal, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 187203 (2010).
- [24] D. Poilblanc, M. Mambrini, and D. Schwandt, *Phys. Rev. B* **81**, 180402(R) (2010).
- [25] Y. Ran, M. Hermele, P. A. Lee, and X.-G. Wen, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117205 (2007).
- [26] H. C. Jiang, Z. Y. Weng, and D. N. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117203 (2008).
- [27] H.-C. Jiang, Z. Wang, and L. Balents, *Nat. Phys.* **8**, 902 (2012).
- [28] S. Yan, D. A. Huse, and S. R. White, *Science* **332**, 1173 (2011).
- [29] S. Depenbrock, I. P. McCulloch, and U. Schollwock, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067201 (2012).
- [30] T. Ohashi, N. Kawakami, and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 066401 (2006).
- [31] A. Läuchli and D. Poilblanc, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 236404 (2004).
- [32] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **62**, R6065(R) (2000).
- [33] A. Petrescu, A. A. Houck, and K. Le Hur, *Phys. Rev. A* **86**, 053804 (2012).
- [34] M. L. Kiesel, C. Platt, and R. Thomale, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126405 (2013).
- [35] W.-S. Wang, Z.-Z. Li, Y.-Y. Xiang, and Q.-H. Wang, *Phys. Rev. B* **87**, 115135 (2013).
- [36] B. Bauer, L. Cincio, B. P. Keller, M. Dolfi, G. Vidal, S. Trebst, and A. W. W. Ludwig, [arXiv:1401.3017](https://arxiv.org/abs/1401.3017).
- [37] S. Nishimoto, M. Nakamura, A. O'Brien, and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 196401 (2010).
- [38] *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*, edited by G. L. Malli (Plenum, New York, 1994).
- [39] B. Friedman and G. Levine, *Phys. Rev. B* **55**, 9558 (1997).
- [40] E. Louis, F. Guinea, M. P. López Sancho, and J. A. Vergés, *Phys. Rev. B* **59**, 14005 (1999).

- [41] S. Li, J. Ma, and Y. Jiang, [Int. Nat. J. Quant. Chem.](#) **78**, 153 (2000).
- [42] C. F. Bunge and R. Carbó-Dorca, [J. Chem. Phys.](#) **125**, 014108 (2006).
- [43] M. Sambataro, D. Gambacurta, and L. Lo Monaco, [Phys. Rev. B](#) **83**, 045102 (2011).
- [44] A. O'Brien, F. Pollmann, and P. Fulde, [Phys. Rev. B](#) **81**, 235115 (2010).
- [45] R. Moessner, S. L. Sondhi, and P. Chandra, [Phys. Rev. B](#) **64**, 144416 (2001).
- [46] F. Pollmann, K. Roychowdhury, C. Hotta, and K. Penc, [arXiv:1402.4932](#).

Partie II

Étude d'un aimant moléculaire

Motivation et résumé

6.1 Motivation

Cette partie du manuscrit s'intéresse à la réalisation expérimentale d'un algorithme quantique sur un aimant moléculaire de bis(phthalocyanine) terbium(III) ($TbPc_2$). Cette étude repose donc sur une partie expérimentale réalisée dans le cadre de la thèse de Clément Godfrin [23], et une partie théorique réalisée dans le cadre de ma thèse. Ces deux composantes ont évolué simultanément et grâce à des échanges continus entre Clément G. et moi-même. La molécule ($TbPc_2$) est composée de trois sous-structures qui sont les suivantes :

- deux molécules de phthalocyanine (Pc) appelées ligands.
- le cortège électronique d'un ion de terbium (Tb^{3+}).
- le noyau de ce même ion Tb^{3+} .

Elle est représentée sur la figure 6.1. Les trois sous-structures en présence, ainsi que leurs actions les unes sur les autres, seront détaillées au cours du manuscrit. Notons néanmoins que ce dernier manuscrit est structuré suivant l'hypothèse que le degré de liberté de l'aimant moléculaire peut être modélisé par trois sous-degrés de liberté en interactions. Chacun de ces trois degrés de liberté est porté par l'une des trois sous-structures et possède une fonction particulière.

- le degré de liberté de charge électronique des ligands (appelé boîte quantique) permet de réaliser du transport à travers la molécule. Ce degré de liberté de charge d'origine électronique possède donc naturellement un degré de liberté de spin s .

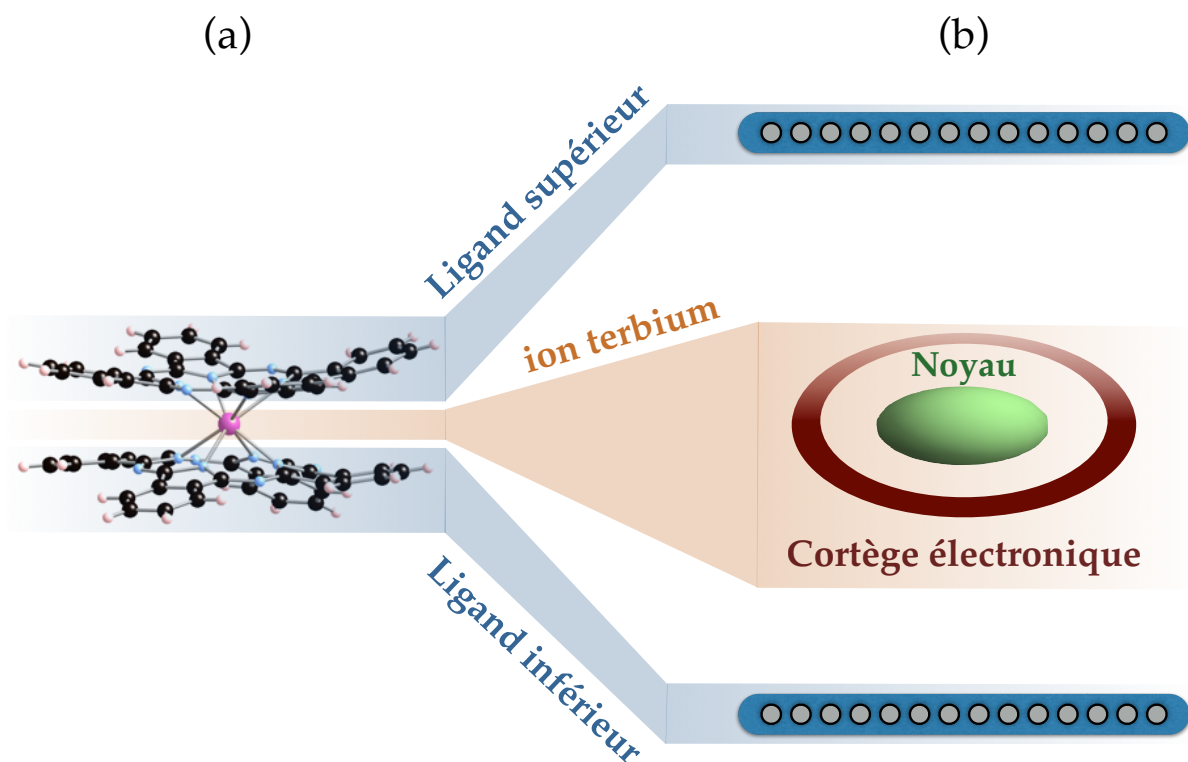


Figure 6.1: Représentation de la molécule $TbPC_2$ à gauche. Elle est composée d'un ion central (en rose), et des deux ligands supérieur et inférieur qui sont des structures plus complexes. On représente à droite les trois sous-structures de $TbPC_2$ discutées dans le texte et qui sont schématisées de manière à pouvoir illustrer par la suite le plus simplement possibles les différentes interactions en présence.

- le degré de liberté du cortège électronique de l'ion Tb^{3+} est quant à lui un spin $J = 6$. Ses fluctuations quantiques jouent un rôle dans des propriétés hors équilibre qui seront en lien étroit avec les mesures de transport effectuées à travers la boîte quantique.
- le degré de liberté du noyau de l'ion Tb^{3+} est un spin $I = 3/2$. C'est ce dernier que l'on souhaite manipuler, grâce à des fluctuations quantiques induites par l'expérimentateur¹, afin de réaliser un algorithme quantique de Grover².

Il est important de noter que l'approche que j'ai adoptée et décrite dans ce manuscrit n'est nullement une description *ab initio* de la molécule et de son environnement. Au contraire, le but a ici été de faire une description minimaliste visant à fournir des prédictions théoriques en accord quantitatif avec les résultats expérimentaux.

6.2 Modèle et approche

6.2.1 Nature des fluctuations quantiques

Dans cette seconde partie du manuscrit, je souhaite aboutir à une description permettant de comprendre et de prédire le plus simplement possible le comportement des trois degrés de liberté en présence. Il sera ainsi possible pour un lecteur de reproduire les différents résultats à l'aide des modèles et des bonnes énergies d'interactions, sans que cela ne nécessite d'outil particulier. Dans le cadre de mon travail, j'ai aussi réalisé un programme muni d'une interface graphique permettant de tenir compte des corrélations entre les trois degrés de liberté, et c'est ce programme qui m'a permis de vérifier la pertinence de l'approche que je présente ici. Pour commencer, il est fondamental de comprendre la nature des fluctuations quantiques au sein de la molécule. Notons d'abord que chacun des trois degrés de liberté du spin électronique, des ligands, et du spin nucléaire, est soumis à des fluctuations quantiques qui lui sont propres. Comme nous l'avons vu dans la première partie du manuscrit, la plus grande difficulté conceptuelle et technique dans l'étude de degrés de liberté quantiques en interaction réside probablement dans les fluctuations collectives entre les différents degrés de liberté. Ce sont ces dernières qui sont responsables du phénomène d'intrication. L'hypothèse centrale qui a permis de simplifier grandement le modèle est l'absence d'intrication entre les trois degrés de liberté. En toute rigueur, il en existe, mais il est possible de s'en affranchir dans le contexte de notre étude. Autrement dit, les trois degrés de liberté ne fluctuent pas simultanément, mais indépendamment les uns des autres. Ainsi, chacun des trois degrés de liberté possède un rôle

¹ Ces dernières seront discutées dans le chapitre 9.

² Ce dernier sera décrit dans le chapitre 9.

qui lui est propre et qui est assuré par les fluctuations quantiques auxquelles il est soumis. Nous verrons donc que ces trois degrés de liberté pourront être décrits chacun par un Hamiltonien ne faisant intervenir que des constantes de couplages mesurables expérimentalement³. Finalement, les fluctuations quantiques de chacun des trois degrés de liberté seront décrites séparément, et chacune dans un des trois chapitres qui suivent :

- le chapitre 7 pour celles du spin électronique de l'ion Tb^{3+} .
- le chapitre 8 pour celles de la boîte quantique se trouvant sur les ligands.
- le chapitre 9 pour celles du spin du noyau de l'ion Tb^{3+} .

6.2.2 De l'Hamiltonien exact à celui de champ moyen

Finalement, l'Hamiltonien qui décrit le système de nos trois spins nucléaire, électronique, et de la boîte quantique, peut être décomposé comme suit :

$$\mathcal{H}_{s,J,I} = \underbrace{H_{\text{ligands}} + H_{\text{ion}} + H_{\text{noyau}}}_{\text{termes à un corps}} + \underbrace{H_{\text{ion,noyau}} + H_{\text{ligands,ion}} + H_{\text{ligands,noyau}}}_{\text{termes à deux corps}}$$

Notons que l'on a bien pris soin ci-dessus de distinguer les ligands (*ligands*), le cortège électronique de l'ion (*ion*), et le noyau (*noyau*) de leurs degrés de liberté respectifs de spin : s , J , et I . La raison à cela est que la partie d'une sous-structure qui ne fluctue pas, peut tout de même avoir une influence sur les degrés de liberté du système. Ce sont les termes à deux corps qui sont responsables des corrélations et que l'on souhaite décrire en champ moyen ici pour s'affranchir de ces dernières, et aboutir à un Hamiltonien par spin. Nos trois spins ne fluctuant pas simultanément, mais indépendamment⁴, ceci peut donc se faire sans approximation. En effet prenons l'exemple où l'on souhaite décrire les fluctuations du spin électronique, sachant que les autres spins sont dans des états $|I\rangle$ et $|s\rangle$ propres non fluctuants. Ceci peut alors se faire

³ Ou bien sûr, des constantes physiques fondamentales qui ne dépendent pas de la nature du système.

⁴ En toute rigueur, lorsque le spin électronique fluctue, il est intriqué au reste du système. Bien que son intrication avec le spin nucléaire joue un rôle fondamental, nous verrons dans le chapitre 9 qu'il est possible de la décrire phénoménologique.

grâce à la relation :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_J &= [\langle s | \otimes \langle I |] \mathcal{H}_{s,J,I} [|s \rangle \otimes |I \rangle] \\
 &= \underbrace{\langle s | H_{ligands} |s \rangle}_{E_{ligands}} + H_{ion} + \underbrace{\langle I | H_{noyau} |I \rangle}_{E_{ion}} + \underbrace{\langle I | H_{ion,noyau} |I \rangle}_{V_{noyau \rightarrow ion}} + \underbrace{\langle s | H_{ligands,ion} |s \rangle}_{V_{ligands \rightarrow ion}} \\
 &\quad + \underbrace{(\langle s | \otimes \langle I |) H_{ligands,noyau} (|s \rangle \otimes |I \rangle)}_{E_{ligands,ion}} \\
 &= H_{ion} + (V_{ligands \rightarrow ion} + V_{noyau \rightarrow ion}) + (E_{ligands} + E_{noyau} + E_{ligands,noyau})
 \end{aligned}$$

Finalement, on constate que le problème peut être formulé de manière extrêmement simple. On voit en effet apparaître trois énergies ne jouant pas de rôle dans les fluctuations du spin électronique :

- $E_{ligands}$: énergie propre du spin de la boîte quantique.
- E_{noyau} : énergie propre du noyau.
- $E_{ligands,noyau}$: énergie d'interaction entre les ligands et le noyau.

Ces dernières peuvent être omises et intégrées à une référence en énergie. On constate ensuite deux potentiels décrivant l'action des deux autres sous-structures sur le cortège de l'ion :

- $V_{ligands \rightarrow ion}$: potentiel des ligands agissant sur le spin électronique.
- $V_{noyau \rightarrow ion}$: potentiel du noyau agissant sur le spin électronique.

Enfin, le dernier terme décrit les mécanismes intrinsèques à l'ion, ou extérieur induits expérimentalement.

- H_{ion} : Hamiltonien décrivant les mécanismes au sein de l'ion, ou induits expérimentalement.

6.2.3 Lien entre le modèle et les expériences

J'ai voulu montrer par ce qui précède que le système pouvait être modélisé de manière systématique, et ce que l'on s'intéresse au degré de liberté de spin de la boîte quantique :

$$\mathcal{H}_s = H_{ligands} + (V_{ion \rightarrow ligands} + V_{noyau \rightarrow ligands}) + \cancel{(E_{ion} + E_{noyau} + E_{ion,noyau})},$$

de l'ion :

$$\mathcal{H}_J = H_{ion} + (V_{ligands \rightarrow ion} + V_{noyau \rightarrow ion}) + \cancel{(E_{ligands} + E_{noyau} + E_{ligands, noyau})},$$

ou du noyau :

$$\mathcal{H}_I = H_{noyau} + (V_{ligands \rightarrow noyau} + V_{ion \rightarrow noyau}) + \cancel{(E_{ligands} + E_{ion} + E_{ligands, ion})}$$

Les constantes en énergie barrées pourront être prises comme référence d'énergie pour chacun des cas concernés et donc omises. Ainsi, nous pouvons dès à présent nous intéresser à la description des mécanismes physiques en présence dans le système. À cet égard, on peut donc lister les différentes actions qui vont agir sur chacun de nos degrés de liberté et les classer suivant leur nature. Ces dernières seront décrites en détail au fil du manuscrit mais sont regroupées dans le tableau 6.1. Je précise dans ce tableau pour les différentes contributions : le terme de l'Hamiltonien impliqué, ainsi que l'énergie caractéristique associée qui peut être mesurée expérimentalement. On peut donc maintenant :

- connaître les différents mécanismes physiques en présence, quels degrés de liberté ils impliquent, et quelles sont les énergies caractéristiques associées.
- comparer les différents mécanismes impliquant un degré de liberté particulier, afin de présupposer de leurs contributions relatives.

6.3 Résumé des chapitres

Comme le suggère ce qui précède, le manuscrit est structuré de manière à s'intéresser successivement aux propriétés d'un des trois degrés de liberté des spins électronique (chapitre 7), de la boîte quantique (chapitre 8), et nucléaire (chapitre 9); ainsi qu'au rôle que jouent leurs fluctuations quantiques dans la lecture et la manipulation de l'aimant moléculaire. Dans le chapitre 7, je me focaliserai sur la description de la molécule de bis(phthalocyanine) terbium(III) ($TbPc_2$), laquelle va nous permettre d'introduire et de décrire le spin électronique $J = 6$ de l'ion Tb^{3+} . Plus précisément, je m'intéresserai à l'origine du spin électronique, à celle de ses fluctuations quantiques, ainsi qu'au rôle de ces fluctuations quantiques. Comme nous le verrons, ces dernières seront en lien avec des propriétés dynamiques qui seront fondamentales pour sonder les différents états de l'aimant moléculaire. Dans le chapitre 8, je m'intéresserai cette fois-ci à la description de la boîte quantique se trouvant sur les ligands. Les propriétés de transport seront abordées très brièvement et de manière qualitative. En effet, je m'intéresserai dans ce chapitre à la proposition de mécanismes physiques permettant d'aboutir à un modèle

<i>Modélisation</i>	<i>Interactions</i>	<i>Expression</i>	<i>Valeur en Kelvin</i>
$H_{ligands}$	Zeeman ligand (suivant B_z)	$\mu_B g_s$	$1,443 K.T^{-1}$
$H_{ligands}$	Zeeman ligand (suivant B_{\perp})	$\mu_B \delta g_s$	0% à 10% de $\mu_B g_s$
H_{ion}	Zeeman ionique	$\mu_B g_J$	$1,007 K.T^{-1}$
H_{noyau}	Zeeman nucléaire	$\mu_n g_n$	$19,01 mK.T^{-1}$
$H_{ligands,ion}$	Échange ion-électron π	a	$1,309 K$
$H_{ion,noyau}$	Dipolaire hyperfin	A	$24,9 mK$
$H_{ion,noyau}$	Quadripolaire hyperfin	P	$0,4 mK$
$H_{ligands,ion}$	Stevens \hat{O}_2^0	$\langle r^2 \rangle u_2 A_2^0$	$6,017 K$
$H_{ligands,ion}$	Stevens \hat{O}_4^0	$\langle r^4 \rangle u_4 A_4^0$	$40,17 mK$
$H_{ligands,ion}$	Stevens \hat{O}_6^0	$\langle r^6 \rangle u_6 A_6^0$	$53,26 \mu K$
$H_{ligands,ion}$	Stevens \hat{O}_4^4	$\langle r^4 \rangle u_4 A_4^4$	$1,763 mK$
$H_{ligands,ion}$	Stevens \hat{O}_6^4	$\langle r^6 \rangle u_6 A_6^4$	$0 K$ (symétrie)

Tableau 6.1: Différentes énergies en jeu dans le système. On remarquera que ces dernières sont classées par groupes en fonction de leur nature. Les quatre premières sont les couplages Zeeman entre un champ magnétique appliqué expérimentalement et les différents degrés de liberté de spins en présence. La suivante est l'interaction d'échange entre le spin de la boîte quantique, et le spin électronique. C'est cette dernière qui permettra de décrire l'action du spin électronique sur la boîte quantique. Les deux suivantes permettent quant à elle de décrire l'action du cortège électronique sur le spin nucléaire. Enfin, le dernier groupe donne les coefficients qui permettent de décrire le potentiel coulombien des ligands agissant sur le spin électronique. Notons que ce sont les deux derniers termes qui seront à l'origine des fluctuations quantiques du spin électronique.

que j'ai proposé, lequel décrit le spin de la boîte quantique. Ce modèle figure dans la publication [B](#). Finalement, nous constaterons dans cette dernière publication que ce modèle permet d'expliquer la mesure de conductance qui y est présentée, et qui a été réalisée dans le cadre des thèses de Stefan Thiele [\[24\]](#) et de Clément Godfrin [\[23\]](#). Enfin, dans le chapitre [9](#), je me focaliserai sur les fluctuations quantiques induites expérimentalement sur le noyau de l'ion Tb^{3+} . Ce sont ces dernières qui permettront d'implémenter un algorithme de Grover sur le spin de ce noyau. La proposition de l'utilisation d'un tel spin pour la réalisation d'un l'algorithme de Grover a été proposée par M.Leuenberger et D.Loss [\[25\]](#). Le but du travail de Clément G. a été d'implémenter expérimentalement cet algorithme. J'ai pour ma part réalisé un programme de simulation muni d'une interface en lien direct avec les paramètres expérimentaux utilisés par Clément G. pour manipuler le spin nucléaire. Ce programme lui a donc permis en amont, de prédire le résultat attendu lors d'une manipulation, et ainsi de rechercher et de s'assurer de la présence de portes quantiques nécessaires à la réalisation de l'algorithme de Grover. Après avoir proposé un exemple concret d'application de l'algorithme de Grover, je propose une manière de représenter l'évolution du spin $I = 3/2$ dans le contexte de la réalisation de portes quantiques. Cette dernière nous a permis de comprendre intuitivement les différentes complications en présence, et ainsi de rechercher efficacement les portes quantiques grâce à une fonction intégrée au programme mentionné précédemment.

Le spin électronique de l'ion Tb^{3+}

7.1 Les différentes interactions en jeu

Comme le suggèrent la figure 6.1 et le tableau 6.1, les trois sous-structures en présence interagissent en cascade. En effet, les ligands (Pc) renfermant l'ion Tb_{3+} interagissent avec le cortège électronique, et ce cortège interagit à son tour avec le noyau de l'ion. Ainsi le spin électronique de ce cortège est un degré de liberté pivot du système qui assure le lien entre le spin nucléaire et la boîte quantique. C'est donc au cortège électronique que nous nous intéressons dans cette première partie. Pour étudier ce dernier, il est donc nécessaire au premier abord d'identifier les actions que peuvent avoir les ligands et le noyau sur ce dernier. Ces deux dernières seront décrites conformément à ce qui a été discuté dans le chapitre précédent par les termes $V_{ligands \rightarrow ion}$ et $V_{noyau \rightarrow ion}$. Il faut de plus tenir compte des interactions au sein du cortège électronique de l'ion lui-même. Ces dernières interviennent de fait dans l'Hamiltonien H_{ion} lui-même.

7.1.1 Cortège électronique de l'ion terbium

Il est important de remarquer que, de même que dans la première partie du manuscrit, les électrons de l'ion ne sont nullement indépendants, mais au contraire très fortement corrélés du fait de l'interaction coulombienne de paire, et d'une autre interaction dite spin-orbite. Les interactions coulombiennes dans le système sont de l'ordre de 10 000 K et donc bien plus importantes que toutes celles qui sont décrites dans le tableau 6.1. De même, l'interaction spin-orbite que nous décrirons ensuite et qui relève, d'une interaction entre le spin intrinsèque de l'électron et son degré de liberté de charge soumis à des fluctuations quantiques de position, est quant à elle de l'ordre de 1 000 K . Elle est donc elle-aussi bien plus importante que les énergies du tableau 6.1. Ce sont donc ces dernières combinées au potentiel d'interaction

des électrons avec le noyau de l'ion (introduites par la suite) qui vont nous intéresser au premier abord, puisque ce sont elles qui vont être à l'origine de la structure robuste du cortège électronique. Ainsi toutes les fluctuations au sein du cortège électronique ne vont pas se faire individuellement entre les électrons, mais ces derniers vont au contraire fluctuer collectivement comme s'ils ne formaient qu'un seul degré de liberté qui n'est autre que le spin J que nous allons introduire par la suite. Finalement, l'Hamiltonien qui décrit les interactions au sein du cortège d'électrons est donné par :

$$H_{ion} = \underbrace{H_{ee}}_{\approx 10\,000\ K} + \underbrace{H_{so}}_{\approx 1\,000\ K},$$

où la première contribution est celle de l'interactions coulombienne de paire, alors que la seconde est le couplage spin-orbite qui dans le cas d'une terre rare (tel que l'ion Tb^{3+}) joue un rôle important par rapport aux autres interactions du tableau 6.1 (notamment celle entre l'ion et les ligands) [26, 27].

7.1.2 Rôle des ligands

Le rôle des ligands vient ici de leur nuage d'électrons délocalisés du fait de leurs propriétés métalliques. En toute rigueur, ce nuage délocalisé vient se recouvrir avec le cortège électronique de l'ion, et cela peut induire des interactions dites de super-échange où des électrons peuvent sauter d'un nuage à l'autre par effet tunnel, tout comme le permettait le terme de saut introduit dans la première partie du manuscrit. Ces termes de super-échange ne sont autres que des fluctuations collectives des nuages électroniques des ligands et de l'ion. Néanmoins, ils jouent un rôle similaire à celui des interactions de super-échange entre les bulles quantiques et les électrons environnant dans la phase *PMD* de la publication A. Ainsi, les états où un électron de l'ion se trouve sur les ligands (ou l'inverse) sont des états de haute énergie qu'il est donc improbable d'observer. Physiquement, tout se passe donc comme si les électrons restaient sur leurs nuages respectifs, mais qu'il existait une énergie d'hybridation¹ d'échange entre les électrons des deux nuages. Tout se passera donc dans notre cas comme si la contribution des électrons des ligands était purement classique, mais on se rappellera que des termes d'hybridation venant des fluctuations quantiques peuvent avoir du poids dans les énergies d'interaction mesurées expérimentalement. Dans cette première partie, on suppose de plus que le système est à l'équilibre et n'est pas perturbé par une action de l'expérimentateur. Ainsi la boîte quantique est vide, et le ligand ne possède donc pas de moment de spin. Nous avons donc

¹ On parle d'hybridation lorsque des états se mélangent du fait des fluctuations quantiques qu'il existe entre les deux. Une onde de Bloch sur un cristal est donc un état hybridé particulier entre toutes les orbitales du cristal.

finalement deux ligands se manifestant comme deux nuages chargés d'électrons délocalisés, se trouvant au-dessus et en dessous de l'ion comme le montre la figure 6.1. Ces deux nuages sont donc à l'origine d'un potentiel coulombien auquel seront soumis les électrons du cortège électronique de l'ion. Ce potentiel est appelé champ de ligands (*ligand field* en anglais). L'énergie potentielle d'interaction de l'ion avec les ligands est donc simplement donnée par :

$$V_{ligands \rightarrow ion} = \underbrace{V_{lf}}_{\approx 10 K} + \underbrace{T_{lf}}_{\approx mK}$$

On a pris soin ici de distinguer deux différentes contributions du champ de ligands. La première V_{lf} est un terme classique qui va avoir pour effet de "déformer" le nuage électronique de l'ion Tb^{3+} . La seconde T_{lf} va avoir un effet radicalement différent puisque c'est elle qui va induire des fluctuations quantiques du spin électronique.

7.1.3 Rôle du noyau

En ce qui concerne le noyau, il possède à la fois une charge portée par les protons, mais aussi un moment de spin $I = 3/2$ dont l'origine sera discutée brièvement dans le chapitre 9 dédié au spin nucléaire. Alors que la charge du noyau sera à l'origine d'un potentiel coulombien, le moment magnétique sera quant à lui à l'origine d'un champ magnétique pouvant briser la symétrie de reversement du temps du cortège électronique et donc influencer les propriétés magnétiques de ce dernier. Cette brisure de symétrie est analogue à celle discutée dans la première partie du manuscrit, à la différence près que le champ magnétique est ici induit par le moment du spin nucléaire et non par l'expérimentateur, ou par d'autres spins du réseau (puisque l'on a affaire à une molécule unique). L'interaction entre les électrons de l'ion et son noyau peut être décrite par le terme d'interaction :

$$V_{noyau \rightarrow ion} = \underbrace{V_{noyau}}_{\approx 100\ 000 K} + \underbrace{\langle I | A (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}}) | I \rangle}_{\approx 10 mK} + \underbrace{\langle I | P (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})^2 | I \rangle}_{\approx mK},$$

où le premier terme est le potentiel coulombien induit par les protons du noyau, alors que les deux restants sont les interactions d'échange entre les spins électronique et nucléaire. Notons que le potentiel coulombien du noyau fait intervenir des énergies de l'ordre de 100 000 K, alors que l'interaction d'échange (dite hyperfine) entre les spins électroniques et du noyau n'est que de l'ordre de 10 mK.

7.1.4 Rôle de l'expérimentateur

Enfin, notons que l'expérimentateur peut lui aussi avoir une action sur les électrons de l'ion et ce grâce à un champ magnétique extérieur qui permet de briser la symétrie de renversement du temps, et donc de jouer sur les propriétés magnétiques de l'ion. Une telle action est appelée effet Zeeman et intervient donc naturellement dans le terme H_{ion} qui devient donc :

$$H_{ion} = \underbrace{H_{ee}}_{\approx 10\,000\text{ K}} + \underbrace{H_{so}}_{\approx 1\,000\text{ K}} \underbrace{-g_J \mu_B \vec{B} \cdot \hat{\mathbf{J}}}_{\approx K \cdot T^{-1}}$$

On a introduit ici le facteur de Landé g_J du spin électronique, le magnéton de Bohr μ_B , et le champ extérieur \vec{B} . Quant à l'opérateur $\hat{\mathbf{J}}$, c'est celui qui décrit le spin électronique que nous allons introduire dans ce qui suit. Cette dernière contribution appelée interaction Zeeman est donc de l'ordre du Kelvin par Tesla. Dans notre cas, des champs de quelques centaines de milli-Tesla (mT) au maximum seront appliqués et l'énergie Zeeman sera donc au plus de l'ordre de quelques centaines de milli-Kelvin (mK).

7.2 Origine du degré de liberté de spin électronique

Ainsi nous avons maintenant tous les ingrédients nécessaires à l'étude de notre spin électronique. Les différentes contributions introduites précédemment peuvent être regroupées en trois catégories construites sur la base des échelles d'énergie impliquées :

$$\underbrace{V_{noyau} + H_{ee} + H_{so}}_{\text{première contribution}} + \underbrace{V_{lf} + T_{lf}}_{\text{seconde contribution}} \underbrace{-g_J \mu_B \vec{B} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \langle I | A (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}}) | I \rangle + \langle I | P (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})^2 | I \rangle}_{\text{troisième contribution}}$$

La première contribution est celle que nous allons commencer par aborder puisque c'est celle à l'origine du spin électronique $J = 6$. La seconde contribution, que nous étudierons ensuite va quant à elle induire une déformation du nuage électronique de l'ion et ainsi briser, la symétrie sphérique de ce dernier préservée par la première contribution. Enfin, la dernière contribution est celle qui va briser la symétrie de renversement du temps, et ainsi être à l'origine des propriétés magnétiques du cortège électronique.

7.2.1 Effet du potentiel coulombien

Le potentiel coulombien est l'analogie tridimensionnel d'un puits unidimensionnel à l'intérieur duquel les électrons sont piégés comme des billes le seraient dans une cuve. Une charge électronique est aussi soumise à des fluctuations quantiques qui la poussent à se délocaliser dans

tout l'espace. Il y a donc une compétition entre le potentiel du noyau qui tend à "compresser" le nuage quantique autour du noyau, et les fluctuations quantiques qui tendent à l'étendre dans tout l'espace. Un degré de liberté continu quantique soumis à un potentiel confinant (en forme de puits) a accès à ce que l'on appelle des états liés. Leur principale particularité est que malgré la nature continue du degré de liberté, il n'existe qu'un ensemble discret d'états liés indépendants. Il est donc possible de classer ces états sur des arguments de symétries grâce à ce que l'on appelle des nombres quantiques. Comme on l'a mentionné dans le premier chapitre, deux électrons dans des états différents (ici des états liés différents) doivent avoir un recouvrement rigoureusement nul du fait de leur nature fermionique, et c'est grâce au degré de liberté de phase que cette propriété peut-être respectée.

7.2.2 Les nombres quantiques

Les différents états liés décrivant un électron soumis au potentiel du noyau sont appelés orbitales atomiques, et nous allons maintenant décrire les trois nombres quantiques qui permettent de les classer. Comme nous allons le voir, ces nombres sont intrinsèquement liés aux différentes symétries d'orbitales atomiques pouvant exister dans l'espace. Pour être capable de discuter de la forme des nuages, nous aurons besoin d'un axe de référence repéré par un vecteur \vec{u} et qui peut être choisi arbitrairement à ce stade. Le premier de ces nombres, noté n , est appelé nombre quantique principal et correspond à l'extension caractéristique du nuage autour du noyau. Celui ayant la plus basse énergie potentielle d'interaction coulombienne avec le noyau est donc en toute logique, celui le moins étendu $n = 1$, et toutes les énergies propres E_n sont donc croissantes en fonction n , c'est-à-dire de la "taille" de l'orbitale atomique. Le second nombre quantique noté l et appelé nombre azimutal est celui, qui comme on l'a mentionné dans la première partie du manuscrit, donne le "rapport d'aspect" du nuage quantique par rapport à l'axe associé au vecteur de référence \vec{u} . Ce dernier doit respecter la relation $0 \leq l \leq n - 1$ qui stipule que plus le nuage est étendu, plus il existe de superpositions d'états de "rapports d'aspects" différents ne se recouvrant pas. C'est ce dernier nombre l qui correspond classiquement à la taille de l'orbite de l'électron autour du noyau. On comprend ainsi que la quantification des orbites atomiques est une propriété dont l'origine est la compétition entre le potentiel confinant et les fluctuations quantiques de l'électron. Notons que le nombre quantique $l = 0$ correspond à un nuage parfaitement sphérique, ce qui correspond à une taille d'orbite "nulle". Réciproquement, un nombre l est d'autant plus important qu'il correspond à une orbite large. Le dernier nombre quantique dit orbitaire est noté m_l et est associé comme nous l'avons mentionné dans la première partie au nombre d'oscillations que fait la phase sur une orbite. Une fois encore, plus l'orbite est large et plus il existe d'états ne se recouvrant pas accessibles sur cette dernière. Ainsi le nombre quantique m_l suit la relation : $-l \leq m_l \leq +l$ où le signe

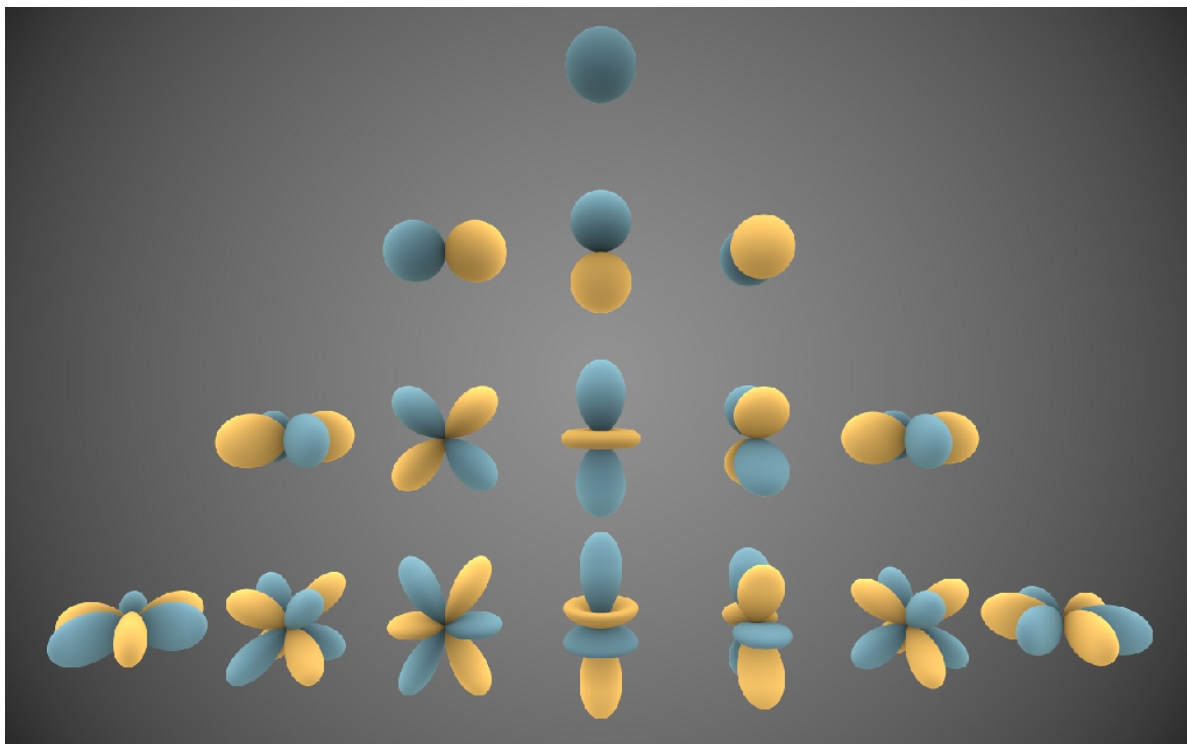


Figure 7.1: (Figure et légende extraites de la page Wikipedia intitulée *Spherical harmonics*.) Représentations des premières harmoniques sphériques "réelles" (combinaisons linéaires des Y_{lm} de même l). Les parties en bleu correspondent aux valeurs négatives, celles en jaune aux valeurs positives des harmoniques.

de ce nombre relève comme nous l'avons dit de la brisure de symétrie de renversement du temps : phase qui tourne dans le sens direct pour un signe positif, et dans le sens indirect pour un signe négatif. Ce sera donc finalement ce nombre quantique m_l qui sera à l'origine des propriétés magnétiques. Il est donc naturellement appelé nombre quantique magnétique. En plus de ces trois nombres quantiques, rappelons que l'électron possède aussi un degré de liberté intrinsèque de spin $1/2$ que l'on a introduit dans la première partie de ce manuscrit, et qui est noté $m_s = \pm 1/2$. Finalement, la forme d'une orbitale atomique est donnée formellement en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) par la fonction :

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale qui possède la symétrie sphérique, et $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ la partie dite angulaire qui décrit donc comment cette symétrie peut être brisée par rapport à notre axe de référence repéré par \vec{u} . Une représentation de la partie angulaire est donnée sur la figure 7.1. Cette dernière est issue de la page Wikipedia intitulée : *Spherical harmonics*. Du fait du degré

de liberté intrinsèque de spin, chacune des orbitales peut être doublement occupée. Je résume l'effet du potentiel coulombien du noyau sur la figure 7.2.

7.2.3 Corrélations entre les électrons

L'interaction coulombienne de paire

Comme nous en avons discuté dans la première partie du manuscrit, les électrons ne forment pas dans la matière des nuages quantiques (appelés fonction d'onde) indépendants les uns des autres, mais au contraire et du fait de leurs interactions, un seul nuage électronique d'électrons corrélés et donc indissociables. Dans le cas d'un ion, c'est un problème extrêmement compliqué et il est courant d'utiliser des règles empiriques dites de Hund qui permettent d'appréhender ce problème. Ces règles permettent de tenir compte des corrélations en introduisant un degré de liberté de spin orbitalaire décrit par l'opérateur vectoriel \mathbf{L} prenant en compte la contribution de l'ensemble des orbitales électroniques corrélées, et un degré de liberté de spin intrinsèque décrit par l'opérateur vectoriel \mathbf{S} prenant en compte la contribution de l'ensemble des spins $1/2$ de chacun des électrons corrélés au sein de l'ion.

Le couplage spin-orbite

Notons en ce qui nous concerne que ces deux spins L et S issus de la nature des interactions coulombiennes entre les électrons ne sont pas indépendants l'un de l'autre. En effet, nous avons discuté du fait que le spin intrinsèque de l'électron émerge naturellement lorsque l'on construit une formulation de la mécanique quantique ayant la symétrie de l'espace-temps relativiste. La première conséquence est alors la nécessité d'introduire un degré de liberté de spin intrinsèque qui permet l'existence d'états quantiques possédant cette symétrie de l'espace-temps dans lequel les électrons évoluent. Une seconde conséquence est que du point de vue de la formulation relativiste de la mécanique quantique, le nuage quantique d'un électron et son degré de liberté de spin sont indissociables. Ainsi, quand on souhaite retourner à une description non relativiste de l'électron tout en prenant en compte les effets relativistes que l'on ne peut pas négliger², cette indissociabilité se traduit par l'apparition d'un couplage effectif entre le degré de liberté orbitalaire du nuage quantique d'un électron, et son degré de liberté intrinsèque de spin. À l'échelle de notre ion, ce couplage qualifié de spin-orbite se manifeste par une interaction effective entre le spin orbitalaire total décrit par \mathbf{L} , et le spin intrinsèque total décrit par \mathbf{S} . Une fois encore, la conséquence de cette interaction se traduit par des

² Pour faire cela, il est nécessaire de passer par un développement limité de l'équation de Dirac décrivant les électrons relativistes, pour aboutir à une équation de Schrödinger non relativiste, mais prenant en compte des termes de corrections relativistes.

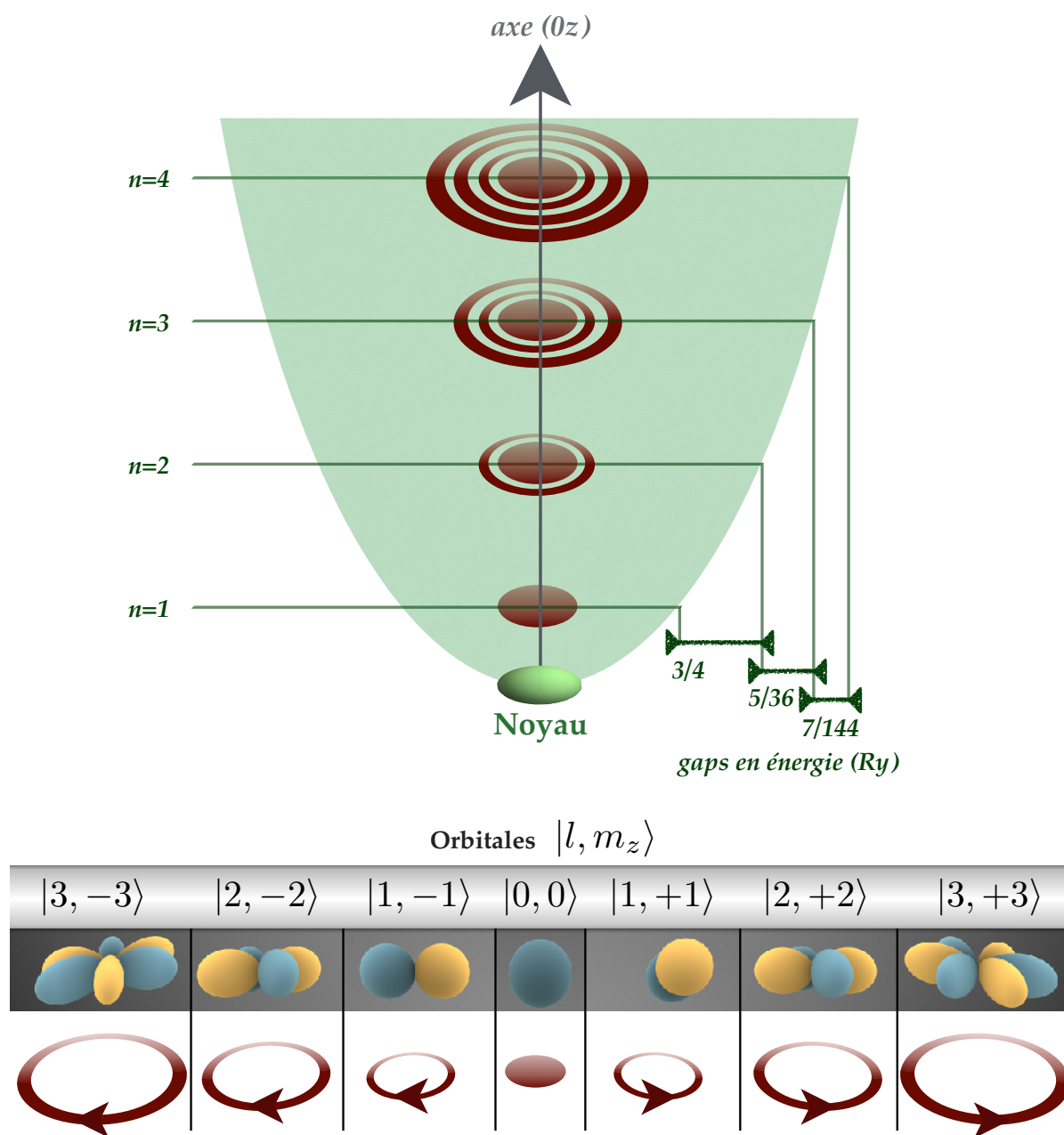


Figure 7.2: Cette figure schématise (en une dimension) le puits de potentiel coulombien auxquels sont soumis les électrons de l'ion. On montre que plus le nuage est étendu (nombre quantique n), plus il existe d'orbitales de grandes tailles (nombre quantique l). De plus les niveaux en énergie potentielle sont de plus en plus resserrés quand n augmente comme l'illustrent les gaps en énergie représentés sur la figure (ils sont donnés en unités de Rydberg). Enfin comme le montre la figure 7.1, seules les orbitales de nombre de plus larges orbitales par rapport à l'axe (0z) (choisi arbitrairement) ont été représentées ici.

corrélations entre ces deux spins qui les rendent indissociables. Ces deux derniers peuvent donc être modélisés par un degré de liberté de spin global décrit par l'opérateur $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

7.2.4 Conclusion

Je n'ai pas souhaité ici faire de description quantitative de l'étude du spin électronique de l'ion Tb^{3+} puisqu'il existe une littérature abondante de ce point très bien connu. De plus, le lecteur intéressé par une description formelle pourra se ramener à la thèse de Stefan Thiele [24] donnant tous les détails concernant le cas de l'ion Tb^{3+} . J'ai voulu ici au contraire insister sur une description qualitative qui permet de comprendre pourquoi la cohabitation entre le potentiel du noyau, les interactions entre les électrons, et le couplage spin-orbite font que tout se passe comme-ci le nuage d'électrons corrélés n'était formé que par un unique degré de liberté de spin $J = 6$. Si notre ion n'était soumis à aucun autre potentiel, ce degré de liberté serait dans une parfaite superposition entre les treize différentes orbitales $\{|m_J = +6\rangle_{\vec{u}}, |m_J = +5\rangle_{\vec{u}}, |m_J = +4\rangle_{\vec{u}}, |m_J = +3\rangle_{\vec{u}}, \dots, |m_J = -5\rangle_{\vec{u}}, |m_J = -6\rangle_{\vec{u}}\}$. Les petites valeurs de m_J correspondent à des orbitales "aplaties" suivant une direction de référence étant notée \vec{u} ici, alors que les grandes valeurs de m_J correspondant à des orbitales "étendues" suivant cette même direction. Cette superposition parfaite des états orbitaux consiste donc en une orbitale parfaitement sphérique. Ainsi, il ne peut exister à ce stade de la discussion d'orbite moyenne non "nulle" stable, et moins encore de propriétés magnétiques issues d'une brisure de symétrie de renversement du temps sur cette orbite. Finalement la première contribution

$$V_{\text{noyau}} + H_{ee} + H_{so}$$

a été prise en compte en introduisant un degré de liberté de spin électronique $J = 6$ qui sera soumis par la suite aux deux autres contributions. On introduit donc l'Hamiltonien de spin

$$\mathcal{H}_J = \underbrace{V_{lf} + T_{lf}}_{\text{seconde contribution}} + \underbrace{g_J \mu_B \vec{B} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \langle I|A(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})|I\rangle + \langle I|P(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})^2|I\rangle}_{\text{troisième contribution}}$$

7.3 Champ des ligands : brisure de la symétrie sphérique

Comme nous l'avons dit précédemment, la boîte quantique étant vide en l'absence d'action de l'expérimentateur, les ligands ne possèdent pas de degré de liberté et leur action se limite donc à celle du champ des ligands :

$$H_{lf} = V_{lf} + T_{lf}$$

Autrement dit, l'ensemble des orbitales pleines des ligands forment un nuage électronique, à l'origine du champ des ligands qui va avoir une action sur la forme du nuage électronique de l'ion terbium Tb^{3+} .

7.3.1 Symétries et choix d'un axe de quantification

Afin d'étudier les propriétés du degré de liberté de spin électronique $J = 6$ qui modélise le cortège électronique de l'ion Tb^{3+} , il est nécessaire de définir une base de $2J + 1 = 13$ états de base permettant de décrire ce dernier. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le choix de ces treize états $|m_J\rangle_{\vec{u}}$ ne dépend maintenant plus que du choix du vecteur \vec{u} qui orientera ce que l'on appelle l'axe de quantification. Le choix de cet axe de quantification est primordial puisque bien qu'il n'ait pas de sens intrinsèque³, il est important de le choisir de manière pertinente afin de simplifier le modèle d'un point de vue formel, mais aussi l'interprétation des résultats. Ce qui va déterminer le choix de l'axe de quantification est en fait les symétries du spin électronique, ou plus exactement les brisures de symétrie qu'il va subir. Si l'on considérait un ion isolé comme ce fut le cas jusqu'à maintenant, on constaterait que la symétrie sphérique du spin électronique serait préservée. Ce dernier serait donc dans une superposition entre tous ses états de base, et ce quel que soit le choix de l'axe de quantification puisque ce dernier n'est qu'un "repère".

7.3.2 Le champ de ligand

Néanmoins, notre spin n'est pas isolé, mais subit en particulier le potentiel électrique créé par les électrons des ligands. Ce potentiel possédant les invariances de sa source (principe de Curie) étant le ligand lui-même, l'axe de quantification va être choisi en fonction des symétries de la paire de ligands. En effet, c'est elles qui vont imposer par l'action du champ des ligands ses symétries au degré de liberté de spin électronique. Les ligands possèdent une symétrie de rotation de $\pi/2$ autour de leur axe médian noté $(0z)$ et sont représentés sur la figure 7.3. Nous choisirons donc cet axe $(0z)$ comme axe de quantification. Ainsi la base permettant de décrire notre spin électronique est celle des états : $\{|m_J = +6\rangle_z, |m_J = +5\rangle_z, |m_J = +4\rangle_z, |m_J = +3\rangle_z, \dots, |m_J = -5\rangle_z, |m_J = -6\rangle_z\}$, et une symétrie qui demeure préservée par le champ des ligands est la symétrie miroir entre les deux ligands. Finalement, l'Hamiltonien décrivant l'interaction entre les ligands et l'ion se doit d'être invariant par le renversement de

³ Il est équivalent au choix de base que l'on ferait pour décrire la trajectoire d'un point en mécanique par exemple. Ainsi, on comprend que la trajectoire ne dépend pas du choix de base, mais que la facilité à la décrire et sa compréhension sont conditionnées par ce dernier choix.

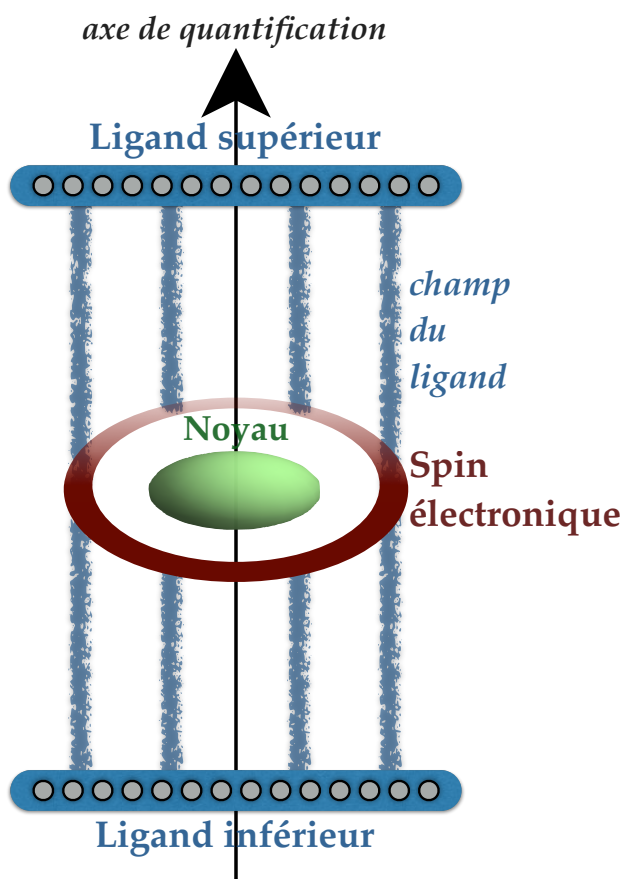


Figure 7.3: Cette figure schématise le champ des ligands interagissant avec le cortège électronique de l'ion Tb^{3+} . C'est donc ce dernier qui déforme l'orbitale et fait émerger ce qui correspond classiquement à une orbite autour de l'axe de quantification, telle qu'elle est représentée en rouge. En toute rigueur, il existe plusieurs orbites de différentes tailles correspondant aux différentes valeurs : $|m_J|$.

l'axe (Oz). Cet Hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{lf} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q \langle r^k \rangle u_k O_k^q(\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z)$$

Les opérateurs O_k^q sont appelés opérateurs de Stevens [28] et sont des combinaisons linéaires des opérateurs décrivant le spin électronique : \mathbf{J}_x , \mathbf{J}_y , et \mathbf{J}_z . Les coefficients u_k sont appelés facteurs de Stevens [29]. Chaque opérateur de Stevens décrit ainsi une brisure de symétrie due à l'action multipolaire⁴ des ligands sur le spin électronique. Notons que pour décrire de manière quantitative l'action des ligands sur le spin électronique, il est suffisant de pousser le développement jusqu'à l'ordre $k = 2J$ [30]⁵. Les facteurs et opérateurs de Stevens ne dépendent pas du système considéré, cette dépendance apparaît dans les termes $A_k^q \langle r^k \rangle$ qui comme la moyenne l'indique, sont les contributions multipolaires moyennées sur la forme du nuage électronique. La valeur moyenne $\langle r^k \rangle$ est précisément le multipôle moyen d'ordre k que forme le nuage électronique des ligands. Les valeurs des $A_k^q \langle r^k \rangle$ sont répertoriées dans le tableau en début de partie et ont été extraites de [31]. Il existe pour l'ion de terbium trois énergies d'anisotropies classiques non nulles données par les coefficients $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, $A_4^0 \langle r^4 \rangle$, et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$. Vis-à-vis de ces trois couplages, le moment magnétique suivant l'axe (Oz) est un bon nombre quantique. C'est-à-dire que le degré de liberté de spin se comporte comme un degré de liberté classique pour notre choix de base. La particularité de l'ion Tb^{3+} par rapport aux autres terres rares [32], est la grande valeur du terme $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, qui a pour effet d'isoler les états de spin de moments les plus élevés en amplitude : $|m_J = +6\rangle_z$ et $|m_J = -6\rangle_z$ grâce à un gap en énergie de l'ordre de 600 K. Physiquement, cela correspond au fait que le nuage électronique tend à être "fortement" compressé le long de l'axe (Oz) par le potentiel coulombien répulsif des ligands. Ainsi, nous verrons que l'on pourra en excellente approximation considérer le spin électronique comme un spin Ising, ayant accès uniquement à ces derniers états de base de plus grand moment de spin en valeur absolue. La contribution des ligands ne se limite pas à ces termes d'énergies potentielles multipolaires classiques. En effet, ils induisent aussi des fluctuations quantiques du spin électronique dues au terme hors diagonal⁶ correspondant à $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ et de l'ordre de 14.4 K. Ainsi, du fait de ce terme couplant indirectement les deux états de base du spin Ising, on observe une levée de la dégénérescence à champ nul (*Zero Field*

⁴ En effet, un nuage électronique, quel qu'il soit, peut être décomposé en somme de multipôles du point de vue du champ qu'il génère.

⁵ En effet, un nuage de symétrie sphérique (la plus forte existante) est décrit par un monopole. Au contraire, il faut une infinité de multipôles pour décrire un nuage ne possédant aucune symétrie. Dans notre cas, rappelons que les symétries que peut briser le spin électronique dépend des symétries des orbitales qui le composent, et donc de la valeur de J . Il faut donc pousser le développement limité jusqu'au terme multipolaire d'ordre $k = 2J$.

⁶ C'est-à-dire qui permet de fluctuer entre deux états de base différents.

u	$t_{2,6}$	$t_{6,2}$	$t_{2,2}$
789,8 K	0,4707 K	0,4707 K	1,481 K

Tableau 7.1: Gap en énergie u et couplages tunnel t_{m_J, m'_J} entre les différents états de spin.

Splitting en anglais). Le spin suivant l'axe (Oz) n'est donc plus un bon nombre quantique et les nouveaux états propres fondamental et excité sont respectivement l'état anti-lié :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|m_J = +6\rangle_z - |m_J = -6\rangle_z),$$

et l'état lié :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|m_J = +6\rangle_z + |m_J = -6\rangle_z)$$

Le gap entre ces deux états est quant à lui de l'ordre du micro-Kelvin (μK). Afin de ne garder que des éléments permettant de décrire quantitativement et de manière minimaliste le système, j'ai développé un modèle effectif (présenté dans l'annexe B) permettant de résumer l'effet du champ des ligands sur notre spin Ising à quatre énergies u , $t_{2,6}$, $t_{6,2}$, et $t_{2,2}$ dont les effets sont illustrés sur la figure 7.4, et dont les valeurs sont données dans le tableau 7.1. Finalement, je montre dans l'annexe B que ces derniers peuvent eux-mêmes être résumés à un simple champ magnétique transverse B_\perp dont l'énergie d'interaction avec le spin électronique est donnée par :

$$\mu_B g_J B_\perp = \frac{t_{6,2}^2 t_{2,2}}{u^2} = 0,526 \mu K,$$

7.4 Interaction Zeeman : brisure de la symétrie de renversement du temps

7.4.1 Interaction Zeeman avec un champ extérieur

Dans cette partie, on omet le spin nucléaire pour se concentrer d'abord sur l'effet d'un champ magnétique extérieur sur le spin électronique. L'effet du spin nucléaire pourra être pris en compte par la suite sans approximation. En plus des interactions qui ont été décrites dans le chapitre précédent, il est possible d'agir expérimentalement sur le spin électronique par l'application d'un champ magnétique extérieur noté \vec{B} . L'interaction Zeeman entre le spin

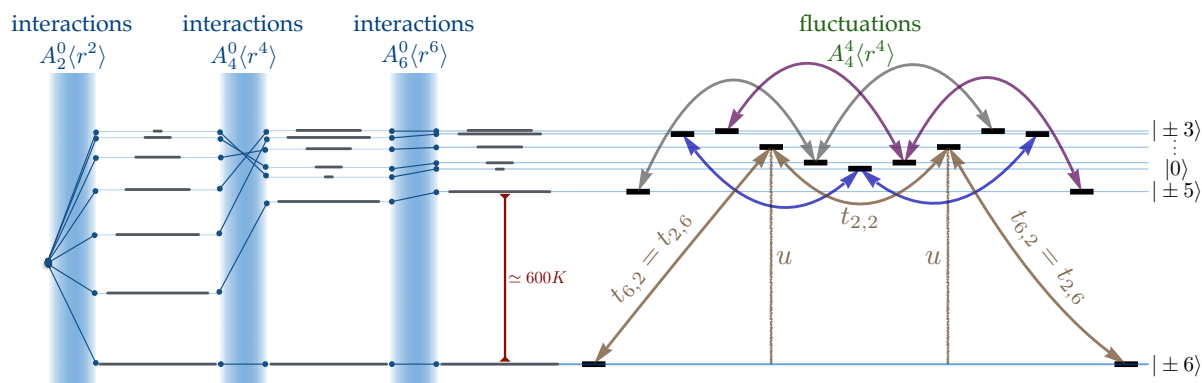


Figure 7.4: Sur cette figure, je montre la structuration du spectre du spin électronique sous l'effet du champ des ligands. On montre que le terme diagonal (les termes diagonaux décrivent les interactions du spin avec le champ de ligand) d'ordre 2 : $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ lève la dégénérescence en classant les états par ordre décroissant en fonction de leur moment de spin par rapport à l'axe de quantification ($0z$). Le terme diagonal d'ordre 4 : $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ restructure une nouvelle fois le spectre en réordonnant les états et agrandit le gap qui sépare la couche fondamentale (états $|J_z = \pm 6\rangle$) des premiers états excités ($|J_z = \pm 5\rangle$). Enfin, le dernier terme diagonal d'ordre 6 : $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ renormalise légèrement le spectre. Enfin, chaque flèche sur le spectre de droite illustre les fluctuations quantiques entre les différents états induites par le terme hors diagonal d'ordre 4 : $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ du champ des ligands. Les différents états de base peuvent être regroupés en trois sous-ensembles d'états connectés par des flèches de mêmes couleurs. Le sous-ensemble qui nous intéresse est celui qui suit le schéma : $|m_J = +6\rangle_z \leftrightarrow |m_J = +2\rangle_z \leftrightarrow |m_J = -2\rangle_z \leftrightarrow |m_J = -6\rangle_z$. C'est ce sous-ensemble d'états fluctuant les uns vers les autres (cela forme ce que l'on appelle un bloc diagonal de l'Hamiltonien) qui est responsable des propriétés du fondamental et est donc à l'origine du mécanisme de Landau-Zenner que l'on décrira ensuite. Notons que le fait que les fluctuations quantiques couplent un état de base $|m_J\rangle$ à un état de base $|m_J \pm 4\rangle$ vient du fait que le multipôle responsable des ces fluctuations est d'ordre 4.

électronique et le champ magnétique est donnée par :

$$H_Z = -g_J \mu_B \vec{B} \cdot \hat{\mathbf{J}},$$

où g_J est le facteur de Landé et $\mu_B = e\hbar/2m_e$ le magnéton de Bohr. Lorsque l'on applique un champ parallèle à l'axe de quantification et donc au moment dipolaire du spin électronique, l'Hamiltonien prend la forme :

$$H_Z = g_J \mu_B B_z \hat{J}_z,$$

On peut alors tracer un diagramme qualifié de Zeeman qui représente les différents niveaux d'énergie du spin en fonction de la valeur B_z du champ. Ce diagramme est tracé sur la figure 7.5 et on peut y voir comme discuté précédemment :

- les deux états de spin de plus basse énergies séparés des premiers autres états par un gap de l'ordre de 600 K (figure a).
- les états lié et anti-lié qui apparaissent du fait de la levée de dégénérescence induite par les fluctuations quantiques créées par le champ des ligands.

Lorsque le champ magnétique B_z atteint une valeur absolue supérieure à quelques micro-Kelvin (μK), l'effet de ces fluctuations quantiques devient négligeable du fait que le gap en énergie Zeeman entre les deux états de base est plus grand que l'énergie des fluctuations quantiques entre ces deux derniers. Le spin se retrouve alors aligné au champ magnétique.

7.4.2 Dynamique du spin électronique

Processus hors équilibre

Lorsque le spin électronique n'est plus soumis à un champ magnétique B_z statique, mais que l'on fait varier ce même champ à une vitesse constante d'une valeur négative de l'ordre de -100 mT à positive de même amplitude⁷, on peut distinguer deux cas de figure :

- le balayage du champ magnétique se fait suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre et donc dans son état fondamental.
- le balayage du champ magnétique se fait trop rapidement pour que le système soit à chaque instant dans son état fondamental. C'est ce processus dynamique hors équilibre qui va nous intéresser.

⁷ On fait cela de manière à renverser l'état fondamental du spin de $|m_J = -6\rangle_z$ pour obtenir l'autre état de base $|m_J = +6\rangle_z$ ou réciproquement.

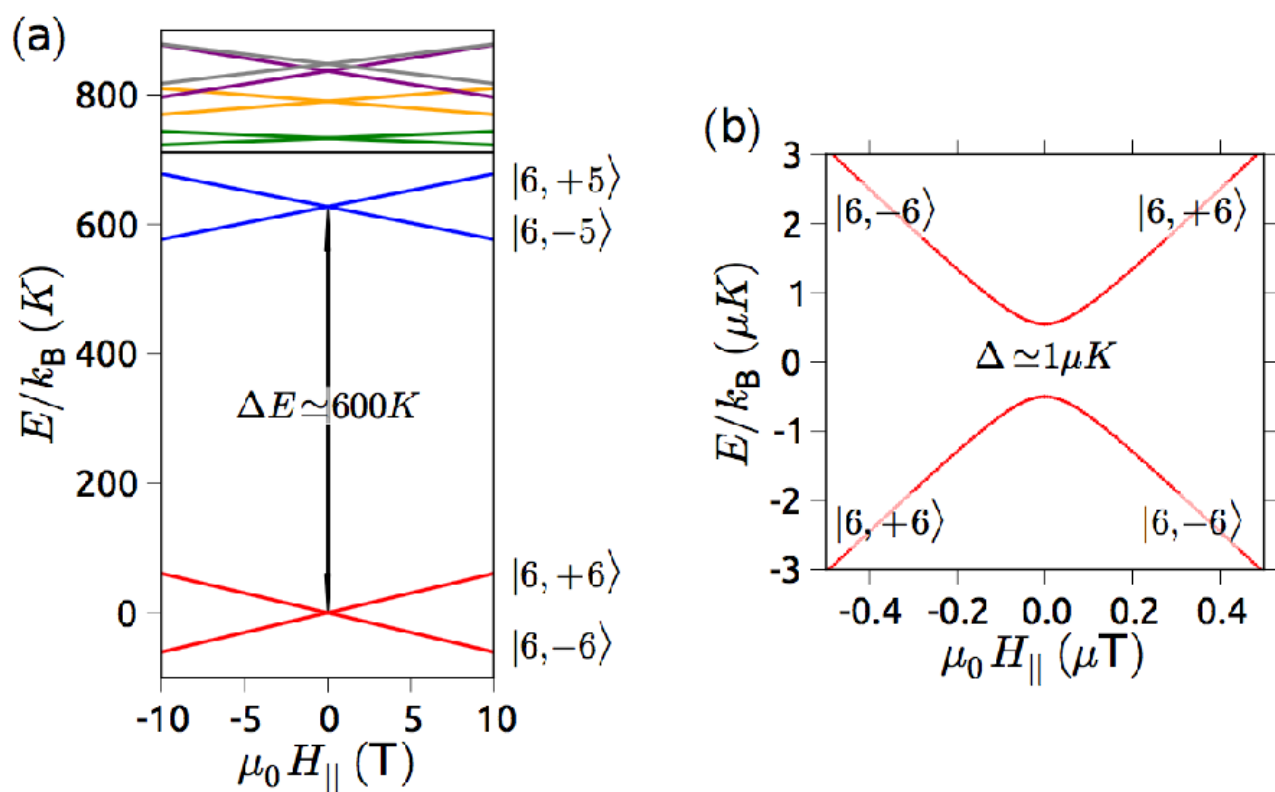


Figure 7.5: Cette figure est extraite de la thèse de Stefan Thiele [24]. (a) On représente le diagramme Zeeman de l'ion Tb^{3+} soumis au champ des ligands et à un champ magnétique extérieur. (b) On représente les deux niveaux fondamentaux qui à champ nul forment un état lié et un état anti-lié du fait des fluctuations quantiques induites par le champ des ligands.

De manière générale, un système qui n'est pas dans son état fondamental doit relaxer vers ce dernier, ce qui se fait soit grâce aux fluctuations

- thermiques : le système cède de l'énergie à son bain pour retourner vers son état fondamental.
- quantiques : le système relaxe vers son état par effet tunnel en émettant un photon dont l'énergie est celle du gap entre l'état excité et le fondamental.

On considérera uniquement ce second cas par la suite puisqu'à suffisamment basse température, le temps de vie de l'état excité vis-à-vis des fluctuations thermiques est bien plus grand que les échelles de temps qui nous intéressent [23, 24].

Dynamique du spin électronique : effet Landau-Zener

Ce second mécanisme de renversement de l'aimantation par effet tunnel (*Quantum tunneling of magnetization*) [33, 34] fut réalisé dans le cas de plusieurs aimants moléculaires [35, 36]. Il fut réalisé sur un aimant moléculaire unique en 2012 par R. Vincent et ses collaborateurs [37]. C'est un mécanisme similaire au terme de saut qui a été étudié dans la première partie du manuscrit, la différence étant que le franchissement de la barrière tunnel ne se fait pas dans l'espace direct, mais dans celui du spin. Ainsi la barrière est ici représentée par le gap en énergie entre l'état excité et son fondamental, alors que les fluctuations quantiques entre les deux sont assurées par le terme $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ du champ des ligands. Pour comprendre la dynamique du spin lorsqu'on balaye le champ de -100 mT à $+100 \text{ mT}$, on peut décomposer le problème en trois étapes :

- la première est celle où le spin se trouve dans son état initial fondamental (respectivement excité) isolé de l'autre état excité (respectivement fondamental) par un gap en énergie grand devant les fluctuations quantiques $2\mu_B g_J \mathcal{B}_\perp$.
- la seconde concerne le laps de temps où le système se trouve dans la zone où les fluctuations quantiques sont de l'ordre du gap en énergie (zone verte sur la figure 7.6). C'est pendant ce laps de temps que le système peut relaxer par effet tunnel vers son fondamental (qui dépend du signe du champ).
- la troisième étape où le spin se trouve de nouveau dans un état séparé de l'autre par un gap en énergie grand devant les fluctuations quantiques.

Le but d'un modèle dit de Landau-Zener est de faire abstraction de tout ce qui se passe entre l'état initial (à -100 mT) et l'état final (à $+100 \text{ mT}$) en faisant une description probabiliste.

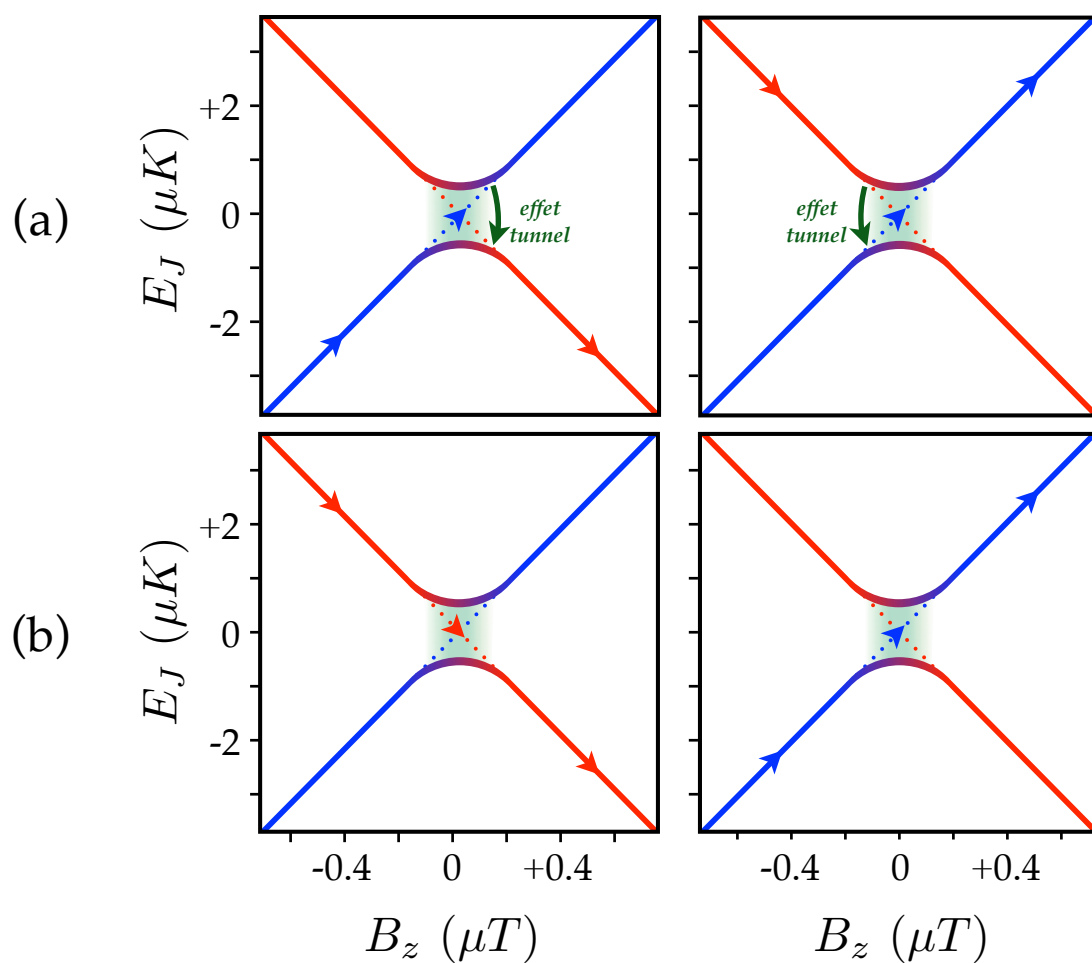


Figure 7.6: On illustre ici l'effet d'un balayage en champ allant d'une valeur négative à une valeur positive du champ B_z . (a) Le spin ne se renverse pas, ce qui arrive avec une probabilité $1 - P_{LZ}$. (b) Le spin se renverse par effet tunnel, ce qui arrive avec une probabilité P_{LZ} .

En effet, lors d'un balayage en champ, le spin peut donc soit rester confiné dans son état initial avec une probabilité $1 - P_{LZ}$, soit se retourner par effet tunnel avec une probabilité P_{LZ} donnée par l'expression de Landau-Zener [38, 39] :

$$P_{LZ} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi(2\mu_B g_J \mathcal{B}_\perp)^2}{2\hbar g_J \Delta m_J \mu_0 \frac{dB_z}{dt}}\right)$$

Si les manipulations du champ se font suffisamment rapidement, la probabilité que le spin se retourne tendra à être nulle. On pourra alors négliger la probabilité que le système relaxe par effet tunnel en dehors de la zone (verte) où les fluctuations quantiques sont trop faibles pour cela du point de vue des échelles de temps considérées. On remarque que cette probabilité dépend de manière cohérente :

- des fluctuations quantiques $2\mu_B g_J \mathcal{B}_\perp$ qui permettent de transiter par effet tunnel.
- du gap en énergie et de la vitesse de renversement du champ qui indique quant à elle le laps de temps caractéristique où le spin peut transiter.

Sur la figure 7.6-a : on illustre les événements où le spin transite (probabilité P_{LZ}), et sur la figure 7.6-b : ceux où il ne transite pas (probabilité $1 - P_{LZ}$). Dès à présent, on supposera que le spin électronique se trouve soit sous un champ de -100 mT , soit dans un champ de $+100 \text{ mT}$. L'important ici est que les transitions entre les deux états de base seront donc décrites de manière phénoménologique dans la suite grâce à l'effet Landau Zener, et que nous n'aurons donc plus besoin de décrire les fluctuations quantiques du spin électronique.

7.4.3 Interaction Zeeman avec le spin nucléaire

Description du spin nucléaire

De même que pour le cortège électronique de l'ion Tb^{3+} , la description du noyau est un problème à plusieurs corps, ces derniers étant des protons et neutrons corrélés et dont la description appartient à la physique des hautes énergies. Dans le cadre de notre étude, cette entité complexe à plusieurs corps corrélés peut être modélisée par un seul degré de liberté de spin $I = 3/2$ décrit par un opérateur noté $\hat{\mathbf{I}}$. Notons que les brisures de symétrie se font en cascade dans le système. En effet, la symétrie des ligands est imposée à celle du spin électronique du fait de leur interaction. De même, du fait de son interaction avec le spin électronique, le spin du noyau va se voir imposer la symétrie de ce dernier. C'est pourquoi il est naturel de décrire le spin nucléaire via le même axe de quantification ($0z$) que celui utilisé pour le spin électronique. Les quatre états de base du spin nucléaire sont donc notés : $|m_I = +3/2\rangle_z$, $|m_I = +1/2\rangle_z$, $|m_I = -1/2\rangle_z$, et $|m_I = -3/2\rangle_z$.

Effet du champ du spin électronique

De même que pour les ligands, l'action du nuage électronique de l'ion peut être décrite par celle de l'action de différents multipôles effectifs, où chaque ordre multipolaire témoigne de l'absence d'une symétrie de ce dernier nuage. Pour ce qui est de l'action sur le spin nucléaire, nous nous intéressons aux deux premiers ordres multipolaires. Le premier d'entre eux est dipolaire et consiste donc classiquement en un dipôle magnétique qui se trouverait sur l'axe ($0z$) et qui n'est autre que notre spin Ising électronique introduit précédemment. Le second est un moment quadripolaire qui est quant à lui classiquement équivalent à un quadripôle se trouvant sur le plan miroir entre les deux ligands. La brisure de symétrie à l'origine de l'existence de ce quadripôle est héritée de la symétrie C_4 (invariance par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe ($0z$)) des ligands. De même que pour les opérateurs de Stevens, le degré du multipôle va se traduire sur une puissance k de l'opérateur de spin $\hat{\mathbf{I}}^k$:

- $k=1$: pour le moment dipolaire.
- $k=2$: pour le moment quadripolaire.

Pour ce qui est du terme dipolaire, il s'écrit sous la forme :

$$A (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})$$

où la forme du dipôle ionique agissant sur le moment du noyau et donc l'amplitude du couplage est décrite par la constante $A = 29.4 \text{ mK}$. Quant au terme quadripolaire, il est quadratique et prend la forme :

$$P (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}})^2$$

où la constante $P = 0.4 \text{ mK}$ décrit l'amplitude de l'action du quadripôle de l'ion de terbium sur le quadripôle du noyau. Le rôle de ce dernier couplage est primordial puisque c'est lui qui va rendre possible la manipulation du spin nucléaire [25], manipulation faisant l'objet du dernier chapitre. Enfin, remarquons ici que la brisure de la symétrie sphérique du nuage nucléonique est induite par chacun des deux termes, mais que la brisure de symétrie de renversement du temps (à l'origine des propriétés magnétiques du spin) est quant à elle induite par le terme dipolaire (puisque le terme quadripolaire préserve cette dernière symétrie).

Champ Zeeman nucléaire

J'ai fait le choix dans ce qui précède de décrire l'action des ligands sur le spin électronique, puis celle du spin électronique sur le spin nucléaire. En effet, il faut comprendre que ce sont les interactions faisant intervenir les plus grandes échelles d'énergie qui vont imposer leur

structure au différents degrés de liberté du système. Ainsi, c'est bien le spin électronique qui impose sa structure au spin nucléaire de par la cascade d'interactions qui se propagent jusqu'à ce dernier, et non le contraire. Néanmoins par réciprocité de l'interaction et connaissant maintenant la structure de notre spin nucléaire, nous allons pouvoir décrire à son tour, son effet sur le spin électronique. À cet égard, on peut commencer par réécrire la somme des deux termes précédents comme :

$$A (\hat{J}_z \hat{I}_z) + P (\hat{J}_z \hat{I}_z)^2$$

Du fait que le spin électronique se comporte comme un spin Ising classique, l'opérateur qui le décrit prend la forme : $J_z = 6 \sigma_J$, où $\sigma = \pm 1$ ⁸ est le degré de liberté Ising classique du spin électronique. On aboutit donc à une interaction entre les spins nucléaire et électronique donnée par :

$$6 A \sigma_J \hat{I}_z + 36 P \hat{I}_z^2$$

Du fait de la brisure de symétrie de renversement du temps, le spectre en énergie du spin nucléaire est celui donné par les énergies des quatre états classiques $|m_I\rangle_z$. Finalement, le spin électronique est décrit par un Hamiltonien qui n'est autre que :

$$\mathcal{H}_J = \underbrace{36 P m_I^2}_{\text{constante}} + \underbrace{6 (g_J \mu_B B_z + A m_I) \sigma_J}_{\text{Zeeman}} + \underbrace{\mu_B g_J \mathcal{B}_\perp (|-\rangle_z \langle +|_z + |+\rangle_z \langle -|_z)}_{\text{fluctuations quantiques}} \quad (7.1)$$

Ces trois termes ont respectivement le sens physique suivant :

- le premier est une constante qui ne joue pas de rôle sur le comportement du spin électronique.
- le second est un terme d'interaction Zeeman venant du champ extérieur et du champ Zeeman induit par le spin nucléaire sur le spin électronique Ising dans son état de base $|\sigma_J\rangle_z$.
- le dernier est un terme de fluctuation quantique qui permet au spin Ising de se retourner de l'état $|+\sigma_J\rangle_z$ à $|-\sigma_J\rangle_z$ lorsque l'on balaye le champ. Ce dernier terme est donc pris en compte de manière probabiliste par l'effet Landau-Zener.

Ainsi, le spin nucléaire n'étant soumis à aucune fluctuation quantique, il se trouve dans un des quatre états de base $|m_I\rangle_z$. Chacun des deux états de spin électronique est donc séparé en quatre

⁸ Par abus de notation, l'opérateur de spin électronique peut être écrit dans la limite classique comme une grandeur scalaire.

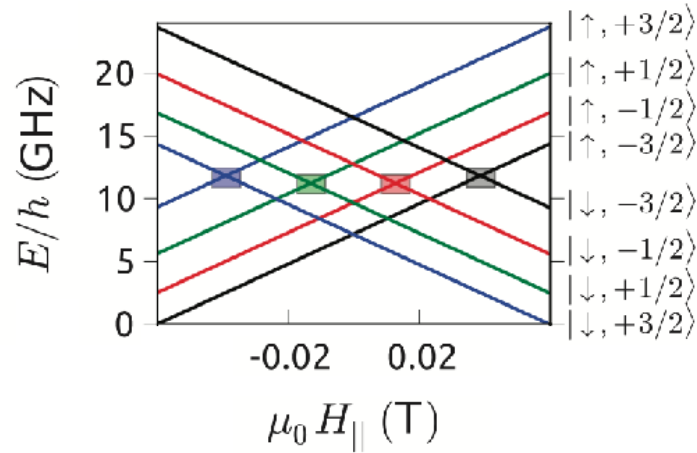


Figure 7.7: Figure extraite de [40]. Les deux niveaux du spin électronique sont séparés en quatre niveaux dont chacun est associé à un état de spin nucléaire. Les rectangles pointent les zones de fluctuations quantiques du spin électronique correspondant à chacun des quatre états de spin nucléaire. En effet suivant l'état de ce spin nucléaire, le champ Zeeman de ce dernier décale le point de dégénérescence entre les deux états de base du spin électronique.

états dont les niveaux d'énergie sont donnés classiquement par :

$$E_{\sigma_J}(m_I) = 36 P m_I^2 + 6(g_J \mu_B B_z + A m_I) \sigma_J$$

Ces quatre niveaux par état de base de spin électronique sont tracés sur la figure 7.7. Ainsi, lorsque l'on balayera le champ, nous saurons que le spin électronique pourra se retourner grâce à ses fluctuations quantiques qui sont dominantes autour des quatre points de dégénérescence entre les deux états de base du spin électronique (voir figure 7.7) :

$$E_-(m_I) = E_+(m_I)$$

Ce retournement est décrit par l'effet Landau-Zener.

Lecture électrique d'un spin électronique unique

Dans cette partie, on introduit l'environnement expérimental permettant de sonder la molécule $TbPc_2$ par des mesures de transport. Cet environnement est composé :

- d'une électrode de source qui fournit des électrons.
- d'une électrode de drain qui draine les électrons après qu'ils aient traversé la boîte quantique.
- d'une tension de grille qui va influencer le potentiel chimique agissant sur le degré de liberté de charge de la boîte quantique.

Comme le schématise la figure 8.1, le transport d'une électrode à l'autre se fait par l'intermédiaire de la boîte quantique grâce à deux couplages tunnel symbolisés par des flèches. Ces couplages permettent aux électrons des orbitales de la source de passer par effet tunnel sur les orbitales de la boîte quantique, puis par un second effet tunnel sur les orbitales de l'électrode de drain. La position de la boîte quantique sur le ligand supérieur sera discutée par la suite. C'est ce dispositif qui va nous permettre de sonder le degré de liberté du spin nucléaire que l'on souhaite manipuler à terme.

8.1 Les ligands et leur rôle de boîte quantique

8.1.1 Transistor à électron unique

Dans ce manuscrit, la nouveauté ne réside pas dans ce mécanisme de transport à travers les électrons qui est déjà bien connu [23, 24] mais plutôt à l'action de la molécule sur la boîte

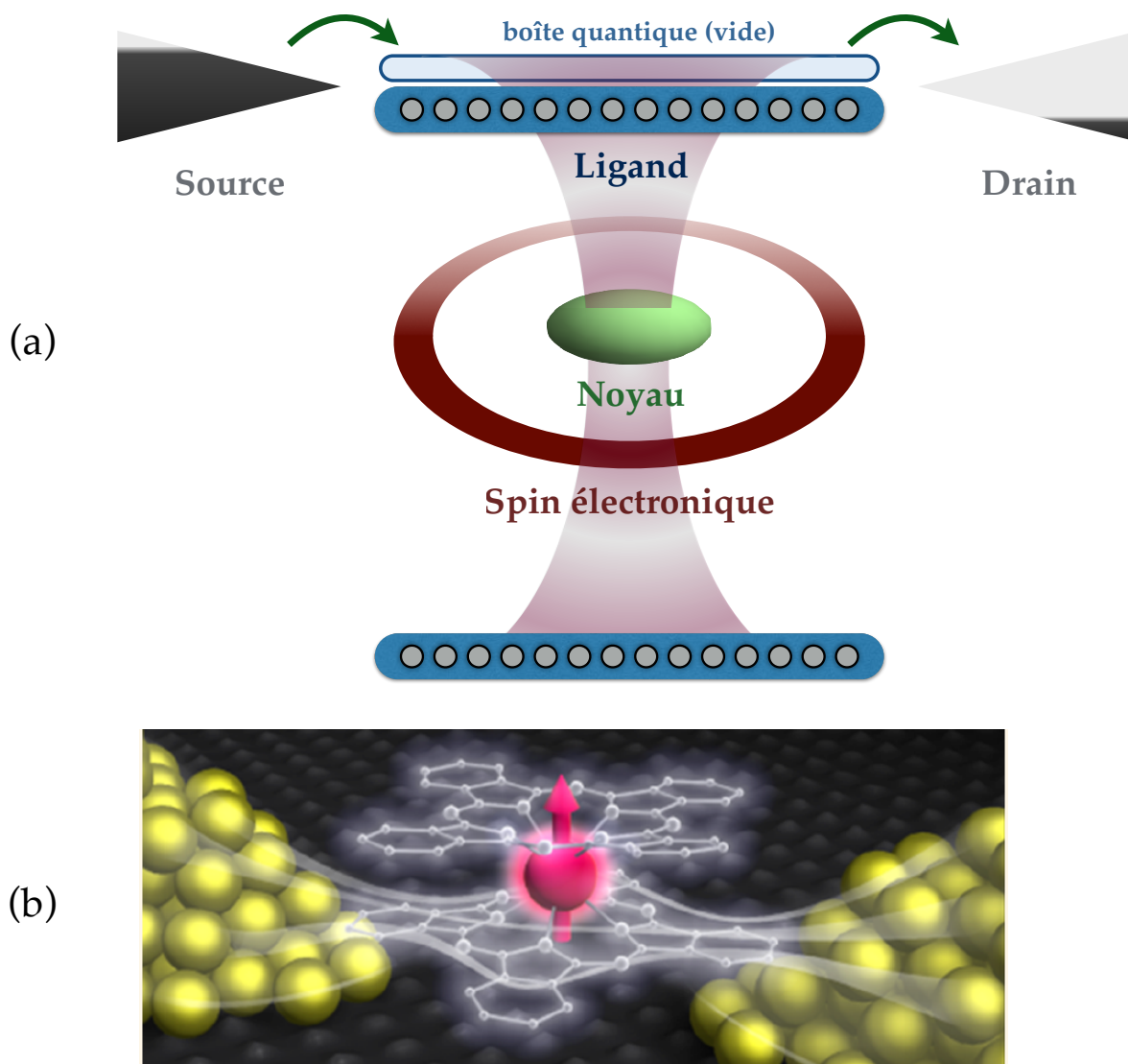


Figure 8.1: Cette figure illustre le couplage tunnel entre les électrodes et la boîte quantique se trouvant sur l'un des ligands. On donne de plus une représentation classique en termes d'un champ dipolaire de l'effet du spin électronique sur la boîte quantique. Une représentation schématique est donnée en (a), alors qu'une représentation plus réaliste est quant à elle donnée en (b).

quantique, qui me permet de proposer dans ce chapitre une interprétation quant à la forme particulière du profil de conductance décrit dans la publication [B](#).

Description de la boîte quantique

On s'intéresse dans cette partie au rôle des ligands et des deux électrodes (la source et le drain) dans le transport des électrons à travers la molécule. Une première étape importante dans la compréhension du système est d'identifier la partie de la molécule qui servira de boîte quantique, c'est-à-dire qui fournira un état intermédiaire pouvant accueillir un électron unique transporté de l'électrode de source, jusqu'à celle de drain. Ce rôle de boîte quantique est ici justement assuré par les ligands. Ainsi la boîte quantique représentée sur la figure [8.1](#) est en réalité une superposition d'états entre des orbitales vides (en l'absence d'action de l'expérimentateur) des ligands. En effet, nos ligands étant une structure très complexe comportant un grand nombre d'électrons, on peut imaginer ce dernier du point de vue du profil énergétique, comme une mer de Fermi¹. Le premier état vacant dans cette mer unidimensionnelle de Fermi est donc une superposition complexe sur les orbitales vacantes des atomes des ligands, et c'est elle qui va servir de boîte quantique. Le fait que la boîte quantique soit vide en l'absence d'action de l'expérimentateur est justement dû au fait, comme nous l'avons mentionné précédemment, que c'est un état de haute énergie qui ne peut donc être atteint par des fluctuations :

- thermiques : le système prélève de l'énergie dans son bain thermique pour atteindre cet état.
- quantiques : le système passe d'un état à l'autre par effet tunnel grâce à l'hybridation entre l'état de départ et celui d'arrivée.

C'est donc le second terme qui va nous intéresser ici, le but étant de réaliser le transfert d'électrons uniques partant de la source pour aller jusqu'au drain. Au repos, l'état vacant de la boîte quantique est un état propre qui n'est donc couplé à aucun autre². À ce stade, la boîte quantique est donc une barrière parfaite à travers laquelle aucun électron ne peut s'écouler dans un sens ou dans l'autre à basse température.

¹ Ce système est de dimension *nulle*, au sens où il ne possède pas d'invariance par translation. Contrairement aux états métalliques dans un cristal discuté dans la première partie du manuscrit, il n'existe pas d'état de Bloch sur les ligands du fait de leur "petite" taille et donc des effets de bords.

² De la même manière que nos ondes de Bloch n'étaient pas couplées entre elles dans la première partie du manuscrit. Les fluctuations quantiques sont prises en compte pour un modèle donné de manière à aboutir à des états propres qui par construction sont rigoureusement indépendants les uns des autres.

Blocage de Coulomb

Des modèles simples permettant de décrire le transport en termes de circuits électriques équivalents existent [41–43], mais on ne les détaillera pas ici. En effet, rappelons que l'intérêt dans ce manuscrit réside dans la forme de l'interaction entre un électron dans la boîte quantique et le spin électronique. Qualitativement, l'hypothèse principale permettant d'obtenir le transport d'un électron unique est l'existence d'une résistance équivalente pour la barrière tunnel beaucoup plus grande que celle du circuit électrique, de manière à ce que cette barrière soit le maillon bloquant dans le transport des électrons. Au repos, cette barrière est donc parfaite puisque la boîte quantique n'est pas couplée aux électrodes. Le degré de liberté de cette boîte quantique n'est autre qu'un degré de liberté de charge pouvant être classiquement soit vide, soit plein. Tout comme on l'a mentionné dans la première partie, un degré de liberté de charge est associé à un potentiel thermodynamique (le potentiel chimique) qui impose sa charge moyenne à un système. Dans notre cas, il existe trois potentiels chimiques notés $q_e V_s$, $q_e V_d$, $q_e V_g + \mu$ ($q_e = -e$ est ici la charge négative de l'électron) qui correspondent respectivement aux électrodes de la source, du drain, et de la boîte quantique. Les références des deux premiers potentiels sont choisies de manière à ce qu'ils soient égaux lorsque le système est au repos. Les trois potentiels V_s , V_d , V_g peuvent être contrôlés expérimentalement, le dernier étant une tension de grille permettant de jouer expérimentalement sur le potentiel chimique de la boîte quantique³. Finalement, dès lors que le système sera perturbé par l'expérimentateur, il ne sera plus ni dans son état propre ni à l'équilibre. Ces propriétés sont caractéristiques d'une mesure de transport, et la première a pour conséquence que les états propres qui étaient indépendants au repos, ne sont plus des états propres lorsque l'expérimentateur agit sur le système par le biais des trois potentiels. Ainsi, ces états propres sont alors couplés par des fluctuations quantiques permettant le transport des électrons. Ces fluctuations quantiques sont alors décrites par des couplages tunnel entre les électrodes et la boîte quantique (voir flèches sur la figure 8.2). La caractéristique hors équilibre du système est quant à elle à l'origine de la brisure de symétrie de renversement du temps et va donc permettre aux charges de s'écouler de la source vers le drain (en moyenne). On peut donc résumer le transport des électrons grâce à la figure 8.2 comme suit :

- (a) système au repos ($q_e V_s = q_e V_d < q_e V_g + \mu$) : le système est au repos et il n'existe pas de couplage tunnel entre les électrodes et la boîte quantique. Cette dernière reste donc vide.

³ Notons que la tension de grille pour un degré de liberté de charge est le parfait analogue d'un champ magnétique extérieur pour un degré de liberté de spin.

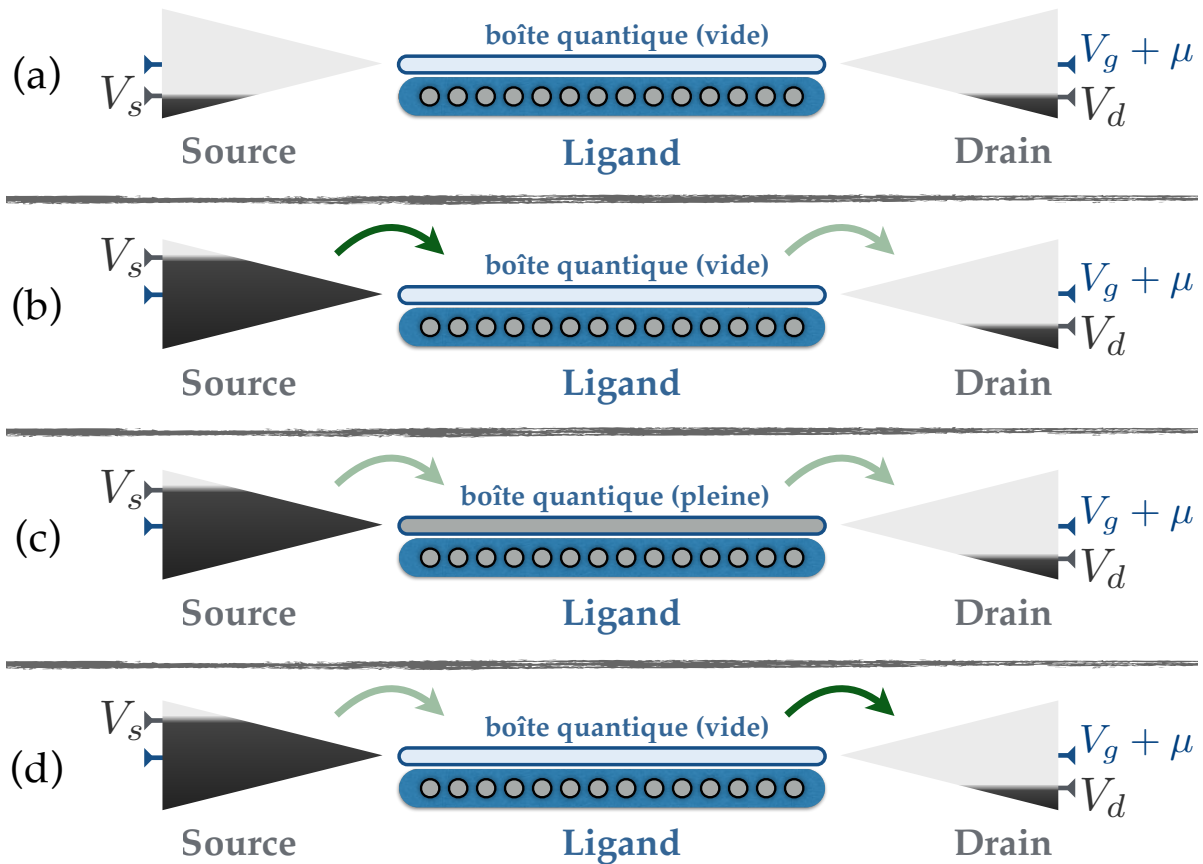


Figure 8.2: Illustration du transport des électrons au travers de la boîte quantique. On remarque que le remplissage des électrodes en gris correspond au remplissage électronique et dépend du potentiel chimique contrôlé par les différentes tensions. De plus, les flèches vertes correspondent aux fluctuations quantiques en présence lorsque le système est hors équilibre. Les flèches vertes représentent les couplages tunnel. Lorsqu'elles ne sont pas en transparence, cela signifie qu'un électron saute par l'intermédiaire du couplage en question.

- (b) système hors équilibre ($q_e V_s > q_e V_g + \mu > q_e V_d$) : on souhaite que les électrons s'écoulent et on augmente donc le potentiel de la source. Le système n'est donc plus dans son état propre et un électron peut transiter par effet tunnel de la source jusqu'à la boîte quantique.
- (c) système hors équilibre ($q_e V_s > q_e V_g + \mu > q_e V_d$) : l'électron dans la boîte quantique peut maintenant transiter par effet tunnel vers le drain.
- (d) système hors équilibre. ($q_e V_s > q_e V_g + \mu > q_e V_d$) : on a bel et bien réalisé le transport d'un électron de la source jusqu'au drain au travers de la boîte quantique.

Une fois les différentes tensions fixées, il est possible de mesurer une conductance à priori constante au sein de cette structure que l'on appelle transistor à électron unique. Remarquons alors que le potentiel chimique μ qui est un paramètre intrinsèque à la molécule contribue quant à lui à l'énergie d'un électron se trouvant dans la boîte quantique. Un tel électron est alors soumis à l'influence des ligands eux-mêmes bien sûr, mais aussi à celle de l'ion Tb^{3+} . Lorsque tous les autres potentiels sont fixés, il suffit de s'intéresser à l'étape (c) où la boîte quantique est pleine pour savoir comment va varier ce potentiel chimique en fonction des autres degrés de liberté de l'ion. Une boîte quantique pleine ne possède donc plus de degré de liberté de charge, mais seulement un degré de liberté de spin s . C'est donc par ce dernier que va se faire le lien entre la boîte quantique et l'ion Tb^{3+} . Finalement, le degré de liberté de charge de la boîte quantique assure le lien avec le dispositif expérimental, alors que le degré de liberté de spin a un rôle complémentaire puisqu'il interagit quant à lui avec l'ion Tb^{3+} .

Valeur de la conductance

Notons que dans le cas où les électrons peuvent s'écouler, la valeur quantitative de la conductance dépend des valeurs relatives entre les différents potentiels. De plus, la description faite ici est trop schématique notamment parce qu'il est nécessaire de tenir compte des fluctuations thermiques pour prédire la valeur de la conductance [44, 45]. Néanmoins, cette discussion est suffisante pour ce qui nous intéresse. En effet, ce qu'il faut retenir ici est que ce sont les fluctuations quantiques de charge de la boîte quantique qui assurent le transport des électrons de l'électrode de source jusqu'à celle de drain, et que ce transport est relié à la mesure d'une conductance qui dépend, pour des potentiels V_s , V_g , et V_d fixés, du potentiel chimique μ . Ce dernier est donc le seul qui peut varier et donc entraîner une variation de la conductance. De plus, la seule manière dont le potentiel chimique peut varier est par l'interaction entre le spin de l'électron dans la boîte quantique avec le spin de l'ion Tb^{3+} . Finalement cette interaction ne peut quant à elle varier que par le retournement du spin électronique. Pour conclure cette discussion, notons que lorsque la boîte quantique est pleine, il faudrait tenir compte de l'effet du spin de cette boîte sur le spin électronique. Néanmoins, dans l'hypothèse où la charge moyenne de la boîte quantique est faible, cette interaction va contribuer proportionnellement à cette charge moyenne et donc faiblement. Ainsi ce sont les autres termes Zeeman qui vont en excellente approximation exclusivement piloter le comportement du spin électronique.⁴

⁴ Excepté aux points de dégénérescences où il est possible que le faible champ Zeeman du spin du ligand renormalise légèrement le couplage tunnel entre les deux états de base du spin électronique. Ce dernier étant pris en compte phénoménologiquement par l'effet Landau-Zener, cela n'est pas un problème. De plus, nous verrons qu'à aucun moment la valeur quantitative de la probabilité de transiter par effet Landau-Zener P_{LZ} n'intervient. Le fait qu'elle soit donc influencée par le spin de la boîte quantique n'est donc une nouvelle fois en aucun cas un problème.

8.2 Interaction Zeeman

Maintenant que l'on sait comment l'énergie propre de la boîte quantique influence le transport des électrons, il reste à se pencher sur le modèle décrivant un électron dans la boîte quantique. Un tel électron n'est donc soumis qu'à un champ magnétique extérieur ainsi qu'à son interaction avec le spin électronique. L'Hamiltonien qui le décrit est ainsi donné par :

$$\mathcal{H}_s = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g}_s \cdot \mathbf{s} + \langle J | \mathbf{J} | J \rangle \cdot \vec{a} \cdot \mathbf{s}$$

La première contribution vient ici du champ extérieur alors que la seconde provient de l'interaction avec le spin électronique. Du fait que le spin électronique se comporte comme un spin Ising classique, l'approximation qui consiste à remplacer l'opérateur \mathbf{J} par sa valeur moyennée sur l'état de spin électronique n'en est pas une. Tout se passe donc comme si le spin de la boîte quantique n'était soumis qu'à un seul champ Zeeman "Ising"⁵ :

$$\mathcal{H}_s = \left(\mu_B \vec{B} \cdot \vec{g}_s + 6 \sigma_J \vec{u}_z \cdot \vec{a} \right) \cdot \mathbf{s}$$

8.2.1 Interaction entre les spins électronique et de la boîte quantique

On peut maintenant s'intéresser à l'énergie propre du spin de la boîte quantique. C'est elle qui est responsable des variations de conductance et donc de la forme de la carte de conductance mesurée et présentée sur la figure B. Je donne donc dans la suite du chapitre les détails qui m'ont permis d'obtenir un modèle qui prédit la brisure de symétrie observée sur le diagramme de conductance de la publication B.

Déformation de l'orbitale virtuelle par le couplage asymétrique aux électrodes

L'énergie propre du spin \mathbf{s} soumis au champ Zeeman "Ising" est proportionnelle au module du champ Zeeman, soit :

$$E_s(\sigma_J) \propto \left| \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g}_s + 6 \sigma_J \vec{u}_z \cdot \vec{a} \right|$$

Si la molécule $TbPc_2$ était isolée, la superposition d'états qui forme la boîte quantique se devrait de posséder les symétries de la molécule. Néanmoins, elle ne l'est pas du fait des deux électrodes se trouvant de chaque côté comme représenté sur la figure 8.3 dont on va discuter maintenant. L'hypothèse clef qui va permettre de discuter de la forme de tenseur \vec{a} est que lorsque la molécule se dépose entre les deux électrodes, ce qui se fait par un processus stochastique, sa position relative à ces dernières ne préserve pas ses propres symétries.

⁵ C'est-à-dire pouvant prendre deux valeurs

Autrement dit, les symétries par rapport aux plans miroirs passant orthogonalement à l'axe (Oz) et orthogonalement au plan de la feuille et par l'axe (Oz) sont brisées du fait de la position asymétrique de la molécule. Il convient donc de se demander comment les interactions entre les électrodes et les ligands, de fait anisotropes, vont avoir une influence sur la forme de la superposition d'états servant de boîte quantique⁶. C'est cette anisotropie qui va nous permettre de prédire la bonne forme de la carte de conductance illustrée dans la publication **B** qui suit. En effet, notons que cette carte possède une symétrie particulière du fait de l'absence d'invariance par renversement du champ transverse appliqué par l'expérimentateur. Les ligands sont décrits par une mer de Fermi peuplée par un grand nombre d'électrons, et chaque couche de cette mer va être déformée par le couplage asymétrique aux électrodes. Néanmoins, ces dernières étant remplies de la plus basse à la plus haute en énergie, c'est à la surface de la mer de Fermi que cette asymétrie va se répercuter principalement. En effet, bien que la symétrie moyenne de l'ensemble des couches pleines puisse être récupérée au fur et à mesure que l'on remplit ces dernières, la première orbitale vide prise individuellement (celle qui sert de boîte quantique) peut quant à elle être fortement déformée par son couplage asymétrique aux électrodes, comme c'est représenté sur la figure 8.3. L'asymétrie, telle qu'elle est représentée, est due d'une part à la brisure de symétrie miroir par rapport au plan médian entre les deux ligands, et d'autre part à la brisure de symétrie miroir par rapport au plan médian entre les deux électrodes. C'est-à-dire que l'électron se trouvant dans la boîte quantique se trouve majoritairement sur l'un des deux ligands, mais aussi plus proche d'une électrode (celle à laquelle il est le plus couplé a priori) que de l'autre. Cette discussion portant sur la forme du nuage électronique est la même que celle faite dans la première partie sur les électrons de Bloch. La différence ici étant que l'on a plus affaire à des fluctuations quantiques de charge homogènes sur tout un cristal, puisque des fluctuations quantiques non homogènes entre les orbitales du ligand et des électrodes sont en présence. Ainsi pour minimiser son énergie, les fluctuations quantiques de l'électron dans la boîte quantique vont se faire de manière à stabiliser un état propre qui va se délocaliser préférentiellement vers les zones où les fluctuations sont plus importantes (zones les plus proches des électrodes). Finalement, on obtient un état propre de la boîte quantique qui est un état hybridé asymétrique entre les orbitales du ligand et des électrodes. D'où sa déformation telle qu'elle est représentée sur la figure 8.3. Comme je l'ai illustrée sur cette même figure, l'influence du spin électronique sur l'orbitale qui peut être schématisée classiquement par un champ dipolaire a de fait une action asymétrique sur la boîte quantique assurant le transport à travers la molécule.

⁶ Afin de préciser la représentation d'une boîte quantique se trouvant sur un seul des ligands, notons qu'en toute rigueur elle est délocalisée sur les deux ligands, mais aussi partiellement sur le cortège électronique de l'ion. Néanmoins, elle se trouve en grande majorité délocalisée sur un des deux ligands et c'est pourquoi j'ai fait le choix ici de cette représentation schématique.

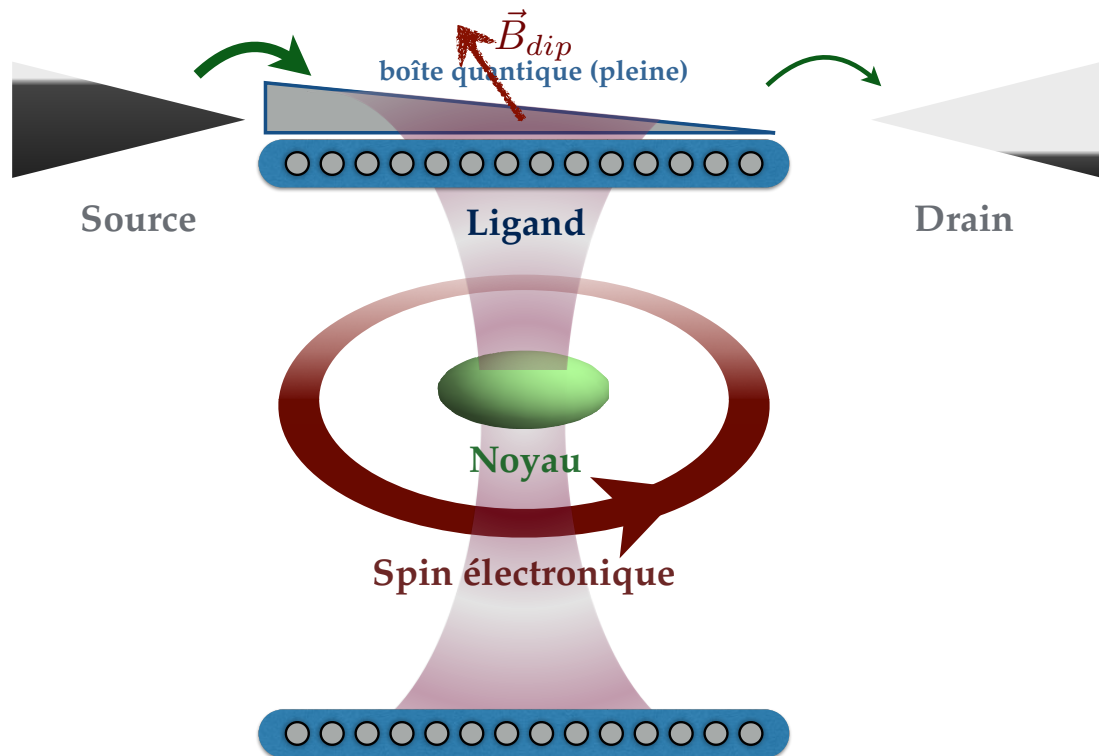


Figure 8.3: Cette figure illustre la déformation de l'orbitale de la boîte quantique assurant le transport électronique du fait de son couplage asymétrique aux électrodes. Je donne de plus une représentation classique en termes d'un champ dipolaire de l'effet du spin électronique sur l'orbitale virtuelle. Le spin est ici orienté vers le haut comme l'indique le sens de rotation sur l'orbite et le sens du champ dipolaire \vec{B}_{dip} .

Conséquence sur la forme du tenseur d'échange entre les spins

Si l'on intègrait le champ rayonné par le spin électronique sur l'orbitale de la boîte quantique, on obtiendrait un champ effectif perçu par le spin de l'orbitale de la boîte non parallèle à l'axe ($0z$), où la composante transverse est précisément due à l'asymétrie discutée précédemment (voir figure 8.3). Par analogie avec une interaction Zeeman, j'écris l'interaction du spin avec le ligand comme :

$$H_{dip} = g \mu_B \sigma_J \vec{B}_{dip} \cdot \hat{s},$$

où $\sigma_J \vec{B}_{dip}$ est donc le champ rayonné par le spin électronique, σ_J indiquant donc le sens du champ :

- $\sigma_J = +1$ lorsque le spin est dans l'état de base $|\uparrow\rangle_z = |m_J = +6\rangle_z$ et que le champ est donc orienté vers le haut. C'est le cas sur la figure 8.3.
- $\sigma_J = -1$ lorsque le spin est dans l'état de base $|\downarrow\rangle_z = |m_J = -6\rangle_z$ et que le champ est donc orienté vers le bas.

Finalement, par identification avec la forme introduite dans l'Hamiltonien \mathcal{H}_s , on constate que le tenseur \vec{a} s'interprète classiquement comme un champ dipolaire :

$$6 \vec{u}_z \cdot \vec{a} = g \mu_B \vec{B}_{dip}$$

8.2.2 Conclusion

On peut donc décrire les contributions du spin électronique et de l'environnement comme celles d'un unique champ Zeeman "Ising" décrit par :

$$\mathcal{H}_s = g \mu_B \underbrace{\left(\frac{\vec{g}_s}{g} \cdot \vec{B} + \sigma_J \vec{B}_{dip} \right)}_{\vec{B}_{env}(\sigma_J)} \cdot \mathbf{s}$$

Ainsi, la composante transverse de ce champ $\vec{B}_{env}(\sigma_J)$ induit par l'environnement du ligand est donnée par :

$$B_{env,\perp}(\sigma_J) = \frac{g_s + \delta g_s}{g} \left(\vec{B} \cdot \vec{u}_\perp \right) + \sigma_J \left(\vec{B}_{dip} \cdot \vec{u}_\perp \right)$$

La composante parallèle est quant à elle donnée par :

$$B_{env,z}(\sigma_J) = \frac{g_s}{g} \left(\vec{B} \cdot \vec{u}_z \right) + \sigma_J \left(\vec{B}_{dip} \cdot \vec{u}_z \right)$$

Notons que le terme δg_s vient du fait que de par la nature complexe de la boîte quantique et des nombreuses brisures de symétrie en présence, il n'y a pas de raison de penser que son tenseur d'interaction avec le champ extérieur soit isotrope. Il existe ainsi deux valeurs d'énergies possibles dans la boîte quantique correspondant aux deux orientations possibles du spin électronique. Ces deux énergies Zeeman sont tout simplement proportionnelles à la norme du champ induit par l'environnement :

$$E_s(\sigma_J) \propto g \mu_B |\vec{B}_{env}(\sigma_J)|$$

Les points de dégénérescence entre ces deux états correspondent donc à la valeur de champ extérieur \vec{B} (zone blanche sur la carte de conductance de la publication [B](#)) où les deux valeurs de champ $\vec{B}_{env}(\sigma_J)$ sont de même norme :

$$|\vec{B}_{env}(\uparrow)| = |\vec{B}_{env}(\downarrow)|$$

, ou de manière équivalente où les carrés des normes sont égaux. Ceci permet d'aboutir à la relation :

$$\vec{B} \cdot \vec{u}_z = - \left[\frac{\vec{B}_{dip} \cdot \vec{u}_\perp}{\vec{B}_{dip} \cdot \vec{u}_z} \frac{g_s + \delta g_s}{g_s} \right] \vec{B} \cdot \vec{u}_\perp$$

décrivant la ligne blanche sur la carte de conductance de la publication [B](#). Finalement, la brisure de symétrie de renversement du temps survient pour le spin de la boîte quantique pour un champ extérieur non nul. Ceci est dû au couplage anisotrope du spin de la boîte quantique avec le spin électronique, du fait du couplage anisotrope de la charge de la boîte quantique avec les électrodes. Cette asymétrie de la carte se traduit par la relation :

$$\vec{B}_{env}(\uparrow) \neq -\vec{B}_{env}(\downarrow)$$

qui deviendrait une égalité si la boîte quantique étaient symétrique.

Lecture d'un spin électronique unique par l'intermédiaire de son couplage à un puit quantique

Nous présentons une méthode de lecture continue du spin électronique d'un ion de terre rare Tb^{3+} . La méthode de lecture de ce dernier est basée sur l'interaction d'échange entre le spin de l'ion et celui des électrons traversant le puits quantique par effet tunnel à travers un ligand (Pc). La détection de l'état de ce système de spins couplés se traduit par un saut de conductance de l'ordre de 4% du signal, avec une fidélité supérieure à 99.5%. Cette méthode représente une alternative à celle de conversion spin/charge dans les systèmes où cette dernière ne peut pas être appliquée. Via une approche semi-classique, nous présentons un modèle d'interaction d'échange asymétrique entre les deux spins donnant des prédictions en accord avec les résultats expérimentaux.

Electrical Read-Out of a Single Spin Using an Exchange-Coupled Quantum Dot

Clément Godfrin,^{†,‡} Stefan Thiele,^{†,‡} Abdelkarim Ferhat,^{†,‡} Svetlana Klyatskaya,[¶] Mario Ruben,^{¶,§} Wolfgang Wernsdorfer,^{¶,‡,‡} and Franck Balestro^{*,†,‡,||}

[†]CNRS Institut NEEL, Grenoble, F-38000, France

[‡]Université Grenoble Alpes, Institut NEEL, Grenoble, F-38000, France

[¶]Institute of Nanotechnology (INT) Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

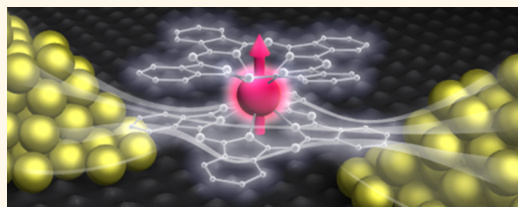
[§]Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS-Université de Strasbourg, 67034, Strasbourg, France

^{||}Institut Université de France, 103 Boulevard Saint-Michel, 75005, Paris, France

S Supporting Information

ABSTRACT: We present an original way of continuously reading-out the state of a single electronic spin. Our detection scheme is based on an exchange interaction between the electronic spin and a nearby read-out quantum dot. The coupling between the two systems results in a spin-dependent conductance through the read-out dot and establishes an all electrical and nondestructive single spin detection. With conductance variations up to 4% and read-out fidelities greater than 99.5%, this method represents an alternative to systems for which spin-to-charge conversion cannot be implemented. Using a semiclassical approach, we present an asymmetric exchange coupling model in good agreement with our experimental results.

KEYWORDS: quantum dot, single-molecule magnets, nanospintronic, single-molecule transistor, single-spin detection



Over the last 10 years, advances in nanofabrication and measurement technologies allowed for the read-out^{1–4} and manipulation^{5–11} of single electronic and nuclear spins. Besides the opportunity of testing our understanding of quantum mechanics, these progresses are at the heart of recent developments toward potential applications in the field of nanospintronics,^{12,13} molecular spintronics^{14–16,30} and quantum information processing.¹⁷ Among different concepts, systems integrating an all electrical spin detection benefit most from achievements of the microelectronic industry, but so far, they relied on the spin to charge conversion^{2,18,19} which required emptying the electron into a nearby reservoir. However, in devices where the energy of the spin system is much more negative than the Fermi energy of the leads, a different detection technique is mandatory. Here we present a general detection scheme based on the exchange coupling between a single electronic spin coupled to a read-out quantum dot. Depending on the strength of the exchange coupling, this detection scheme allows an all electrical and non destructive read-out of a single electronic spin, as the conductance of the read-out quantum dot is spin dependent.

To implement this general detection scheme, we made use of the electromigration technique²⁰ to fabricate a single TbPc₂ molecule spin-transistor (Figure 1a), that can be considered as two coupled quantum systems:

(i) First, an **electronic spin** carried by the terbium Tb³⁺ ion. Its total spin $S = 3$ and total orbital momentum $L = 3$ originate from its [Xe]4f⁸ electronic configuration. A strong spin-orbit coupling leads to a total angular magnetic moment $J = 6$ of the electronic spin. Moreover, the two phthalocyanines (Pc) generate a ligand field, leading an electron-spin ground state doublet $|↑\rangle$ and $|↓\rangle$. It results in an electronic-spin exhibiting a strong uniaxial anisotropy axis perpendicular to the plane defined by the phthalocyanines,²¹ as depicted in Figure 1a. At finite magnetic fields, the degeneracy of the doublet is lifted, the electronic spin can undergo a reversal by emitting a phonon *via* a direct relaxation process.

(ii) Second, the Pc ligands create a **read-out quantum dot**. The TbPc₂ has a spin $S = 1/2$ delocalized over the two Pc ligands²³ which is close in energy to the Tb-4f states. Thus, the delocalized π -electron system results in a quantum dot in the vicinity of the electronic spin carried by the Tb³⁺ ion. This read-out quantum dot is tunnel-coupled to source and drain terminals to perform transport measurements. As demonstrated in the following, a strong exchange interaction in between the delocalized π -electron and the Tb³⁺ **electronic spin** can be

Received: January 20, 2017

Accepted: April 11, 2017

Published: April 11, 2017

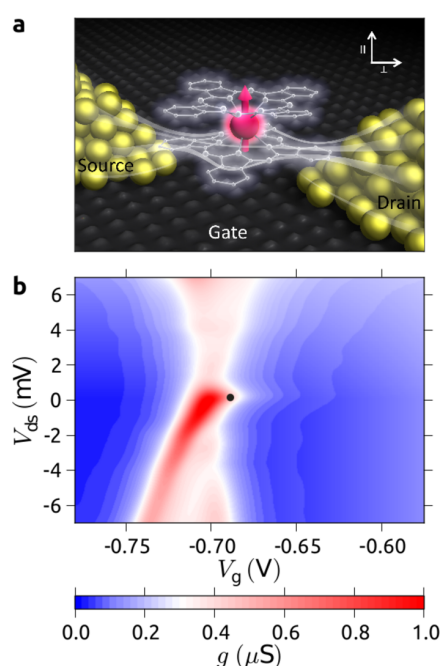


Figure 1. (a) Artist view of the three terminals TbPc₂ spin-transistor. It represents the one nanometer high TbPc₂ molecular magnet, contacted to the source and drain gold electrodes (yellow) and a back gate (not shown). The electronic spin of the Tb³⁺ ion (pink) is coupled to the Pc ligands read-out quantum dot (white) via exchange interaction. White lines represent electrons flow through the Pc read-out dot. This coupling modifies the chemical potential of the read-out quantum dot depending on the electronic spin state. As a result, the differential conductance is spin dependent. The orientation of the electronic spin also indicates the easy axis of the TbPc₂ molecular magnet. (b) Stability diagram of the read-out quantum dot showing the differential conductance as a function of the source-drain voltage V_{ds} and the back gate voltage V_g . The Kondo peak on the right side of the Coulomb diamond indicates an odd number of electrons into the read-out quantum dot. Measurements of Figure 2 are performed at the working point indicated by a black dot at $V_g = -0.69$ V and $V_{ds} = 0$ V.

observed, resulting in an electrical read-out of a single electronic spin without affecting its magnetic properties.

RESULTS

Now, we present the characterization of our single-molecule spin transistor measuring the differential conductance as a function of the source drain voltage V_{ds} and the gate voltage V_g at an electronic temperature around 80 mK to obtain the stability diagram presented in Figure 1b. Regions colored in red and blue exhibited respectively high and low differential conductance values. Note that this sample is the same as previously studied,^{4,22} the difference in conductance originating from a slight change of the molecules tunnel-coupling to the metallic leads due to aging of the device. From the general characteristics of the Coulomb diamond in Figure 1b, we obtained a conversion factor $\alpha = \Delta V_{ds}/\Delta V_g \approx 1/8$, resulting in a low estimation of the charging energy $E_C \approx 100$ meV of the quantum dot under investigation. First, this large value agrees with the idea depicted in Figure 1a that the single TbPc₂ molecular magnet can be the quantum dot under investigation. Moreover, it was proved by Zhu *et al.*²⁴ that electrons added to

the TbPc₂ preferentially go to the Pc ligands up to the fifth reduction and second oxidation. Thus, as observed in our previous works on two different samples,^{4,11,22} the charge state as well as the magnetic properties of the Tb³⁺ ion are conserved. On these complementary accounts, the read-out quantum dot is most likely created by the Pc ligands.

The stability diagram presented in Figure 1b exhibits a zero bias anomaly on the right side of the charge degeneracy point, which is associated with the usual spin $S = 1/2$ Kondo effect observed in 2D electron gas quantum dots^{25,26} and single molecule transistors.^{28,29} The Kondo temperature T_K was determined by measuring the differential conductance at $V_{ds} = 0$ V as a function of the temperature T for a fixed gate voltage

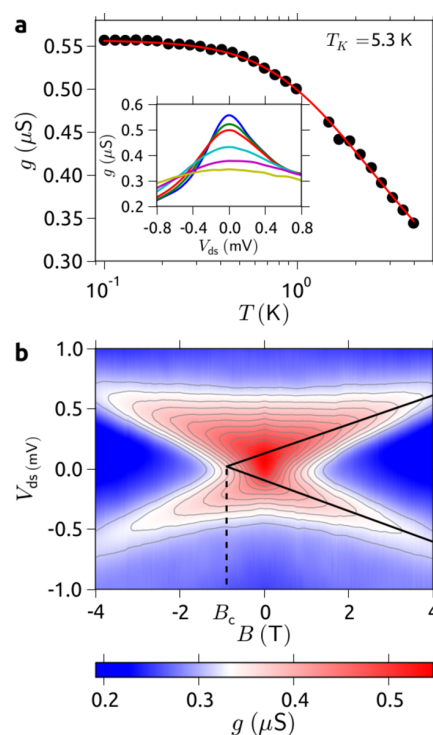


Figure 2. (a) Temperature dependence of the differential conductance $\delta I/\delta V$ at $V_{ds} = 0$ V. Inset: Evolution of $\delta I/\delta V$ versus V_{ds} for a different set of temperatures. The temperatures from highest to lowest conductance were 0.1 K, 0.7 K, 1 K, 2 K, 3 K, and 4.2 K. (b) Differential conductance as a function of the magnetic field B and the source-drain voltage V_{ds} . The solid lines were fitted to the maxima and extrapolated to negative magnetic fields. It indicates that the quantum dot under investigations possess a spin $S = 1/2$ and a g -factor $g = 2.15 \pm 0.1$. The critical field, given by the intersection of the two lines, was determined as $B_c = -0.88$ T, indicating a strong ferromagnetic coupling $a = -3.91$ T between the read-out quantum dot and the terbium spin.

$V_g = -0.69$ V (Figure 2a). By fitting the results to the empirical formula:²⁵

$$g(T) = g_0 \left(\frac{T^2}{T_K^2} (2^{1/s} - 1) + 1 \right)^{-s} + g_c \quad (1)$$

where g_0 is the maximum conductance, $s = 0.22$, and g_c is the fixed background conductance; we obtained a Kondo temperature $T_K = 5.3 \pm 0.05$ K.

To determine the configuration and value of the exchange coupling between the electronic spin and the read-out quantum dot carried by the Tb^{3+} ion, we investigated the evolution of the Kondo peak depending on the applied bias voltage V_{ds} and the external magnetic field B . By increasing B , the zero bias anomaly splits linearly, the value of the slope being $124 \mu\text{V}/\text{T}$, as presented in Figure 2b. This slope is a direct measurement of the g -factor $= 2.15 \pm 0.1$, which is consistent with the usual spin $S = 1/2$ Kondo effect.

For a standard spin $S = 1/2$ Kondo effect, an extrapolation of this linear splitting should give an intersection at a positive value of magnetic field B_{c} , where B_{c} is the critical magnetic field, and is a direct measurement of the Kondo temperature T_{K} via $2g\mu_{\text{B}}B_{\text{c}} = k_{\text{B}}T_{\text{K}}$. From the measurement presented in Figure 2b, we clearly observe a different behavior. An extrapolation results in a negative critical magnetic field $B_{\text{c}} \approx -880$ mT. To understand this behavior, we use the analogy to the underscreened spin $S = 1$ Kondo effect^{27,31} for which the Kondo resonance separates into Zeeman states for $2g\mu_{\text{B}}B_{\text{c}} \ll k_{\text{B}}T_{\text{K}}$. This effect originates from the ferromagnetic coupling of the remaining unscreened spin $S = 1/2$, reducing the strength of the antiferromagnetic coupling between the screened spin $S = 1/2$ and the electrons of the leads. Acting as an additional effective magnetic field, this ferromagnetic coupling lowers the value of B_{c} .³¹

In our single molecular magnet spin-based transistor, the Tb^{3+} ion carries an electronic spin with a magnetic moment equal to $9 \mu_{\text{B}}$. The negative value of B_{c} originates from the ferromagnetic coupling between the read-out quantum dot and this electronic spin. Taking into account this coupling, the relation between the critical field B_{c} and the Kondo temperature T_{K} can be modified to⁴

$$2g\mu_{\text{B}}B_{\text{c}} = k_{\text{B}}T_{\text{K}} + a\mu_{\text{B}}J_zS_z \quad (2)$$

where a is the coupling constant, J_z and S_z are the z component of the electronic Tb^{3+} and read-out quantum dot spins, respectively. Using the Kondo temperature $T_{\text{K}} = 5.3$ K obtained from eq 1 and the critical field extracted from the magnetic field dependence (Figure 2b), a coupling constant $a = -3.91$ T is obtained. We emphasize that such a high value cannot be explained by a purely dipolar interaction due to the terbium magnetic moment. Indeed, the relative distance between the phthalocyanine read-out quantum dot and the Tb^{3+} ion is about 0.5 nm, giving a dipolar interaction of the order of 0.1 T, which is more than 1 order of magnitude lower than the measured coupling constant. As an efficient exchange interaction requires an overlap of the wave functions between the electronic magnetic moment carried by the Tb^{3+} ion and the read-out quantum dot, this high coupling further validates the expected configuration for which the read-out quantum dot is the phthalocyanine. We present in the Supporting Information two other TbPc_2 -based spin transistors for which the exchange coupling was measured.

We now present the measurements and the model to explain how the exchange coupling between the electronic spin state and the read-out quantum dot induces a spin dependence of the differential conductance. We first define B_{\parallel} and B_{\perp} being the magnetic fields applied parallel and perpendicular to the easy axis of the molecule, respectively (Figure 1a). For $V_{\text{ds}} = 0$ and $B_{\perp} = 0$, we recorded the differential conductance at the working point while sweeping B_{\parallel} (Figure 3a). By repeating this measurement, we obtained two distinct magneto-conductance signals, corresponding to the two electronic spin states $|\uparrow\rangle$

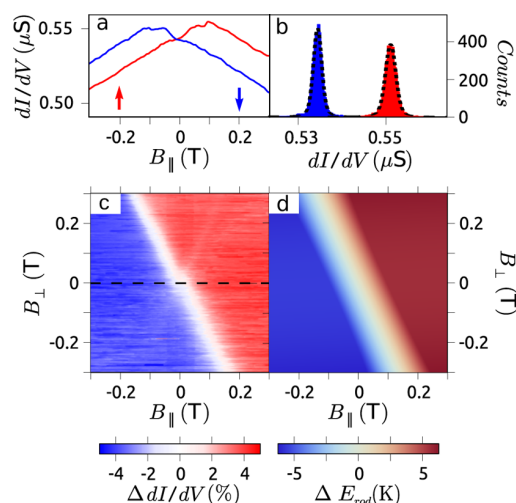


Figure 3. (a) Differential conductance of the read-out quantum dot at $V_{\text{ds}} = 0$ V as a function of the magnetic field B_{\parallel} with $B_{\perp} = 0$. The exchange coupling between the read-out quantum dot and the electronic spin results in two different conductance signals for the two spin orientations \uparrow (red) and \downarrow (blue). (b) Histogram of differential conductance values at $B_{\parallel} = +100$ mT for 10000 sweeps, showing two Gaussian-like distributions. From the overlap of the distributions we estimated a read-out fidelity of 99.5%. (c) Conductance difference between the spin up and down as a function of the magnetic field parallel (B_{\parallel}) and perpendicular (B_{\perp}) to the easy axis of the molecule. The dotted line corresponds to the configuration of panel a. (d) Calculated energy difference $\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{rod}}^{\uparrow} - E_{\text{rod}}^{\downarrow}$ within the read-out quantum dot as a function of the magnetic field B_{\parallel} and B_{\perp} .

(red) and $|\downarrow\rangle$ (blue). The two measurements intersect at $B_{\parallel} = 0$ and have a constant differential conductance difference for $B_{\parallel} > \pm 100$ mT. To quantify the read-out fidelity of our device, we recorded the conductance values at $B_{\parallel} = 100$ mT for 10000 measurements. Plotting the results into a histogram yielded two distinct Gaussian-like distributions as presented in Figure 3b. The read-out fidelity was determined to be higher than 99.5% by relating the overlap of the best fits to these two distributions.

To further characterize the signal originating from the electronic spin, we determined the conductance difference between the two different orientations of the electronic spin ($|\uparrow\rangle$ and $|\downarrow\rangle$) as a function of B_{\parallel} and B_{\perp} (Figure 3c). Two different regions are clearly visible. In the red region, the conductance corresponding to spin $|\downarrow\rangle$ is lower than that for spin $|\uparrow\rangle$. In the blue region, we observe the inverse scenario. However, at a particular combination of B_{\parallel} and B_{\perp} the signal goes to zero, which is indicated by the white region. The dotted line in Figure 3c emphasizes the cross-section presented in Figure 3a.

DISCUSSION

We now turn to the theoretical explanation of the magneto-conductance evolution as a function of B_{\parallel} and B_{\perp} . We use a semiclassical approach to describe the influence of the electronic spin \mathbf{J} on the chemical energy of the read-out quantum dot. Our model takes into account the spin \mathbf{s} of the read-out quantum dot, the Ising spin \mathbf{J} of the Tb^{3+} 4f electrons, considering that both spins are subjected to an external magnetic field \mathbf{B} , and coupled through the exchange interaction. The Hamiltonian \mathcal{H} of the system is then given by

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{j,s} \\ &= \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{\text{rod}} \\ &= \mu_B \mathbf{B} \cdot g_j \mathbf{J} + \mu_B \mathbf{B} \cdot \overline{g}_s \mathbf{s} + \mathbf{J} \cdot \overline{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{s}\end{aligned}$$

where \overline{g}_s and g_j , respectively are the g -factor of the read-out quantum dot and of the electronic spin, $\overline{\mathbf{a}}$ is the exchange coupling, and μ_B is the Bohr magneton. In the experiment, the magnetic field \mathbf{B} is applied along two directions, such that it can be defined in the x - z plane of the TbPc₂ molecular magnet, resulting in $\mathbf{B} = (B_{\perp}, 0, B_{\parallel})$. Furthermore, $\mathbf{J} = \pm 6e_z$ is considered as a classical vector confined on the easy axis of the TbPc₂ molecular magnet.²¹ Because of the axial symmetry of the system, we consider it as invariant under a rotation in the x - y plan. The read-out dot Hamiltonian can be consequently defined in the (\perp , \parallel) basis as

$$\mathcal{H}_{\text{rod}} = \mu_B \begin{pmatrix} B_{\perp} \\ B_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \overline{g}_s \cdot \begin{pmatrix} s_{\perp} \\ s_{\parallel} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J_{\perp} \\ J_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \overline{\mathbf{a}} \cdot \begin{pmatrix} s_{\perp} \\ s_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Because the spin \mathbf{s} of the read-out quantum dot can not be considered as a punctual electronic momentum aligned along the easy axis of terbium magnetization, the exchange interaction cannot be described by a diagonal tensor. Indeed the delocalization of the electron in the ligand involves a multipolar correction expressed in terms of coupling between the various spatial components, that is, off-diagonal terms in the exchange tensor $\overline{\mathbf{a}}$. Moreover, the g -tensor is sensitive to the shape of the QD,³² and measurements^{33,34} in quantum dot showed a significant anisotropy of the g -factor which turned out to be tunable by electrical means.^{34,35} Therefore, due to the nonsymmetric coupling of the read-out quantum dot to the leads, and because no chemical environment argument can ensure an isotropic g -factor, the more general way to express the exchange tensor $\overline{\mathbf{a}}$ and the g -factor in the (\perp , \parallel) basis is

$$\overline{\mathbf{a}} = \begin{pmatrix} a & \delta a_{\parallel} \\ \delta a_{\parallel} & a \end{pmatrix} \quad \overline{g}_s = \begin{pmatrix} g_s + \delta g_s & 0 \\ 0 & g_s \end{pmatrix} \quad (4)$$

where the notation “ δ ” is used for the anisotropic contributions. Subsequently, taking $s_{\perp} = \hbar\sigma_x/2$ and $s_{\parallel} = \hbar\sigma_z/2$, the Hamiltonian \mathcal{H}_{rod} in the read-out dot electronic spin basis is given by

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{rod}} &= \frac{\hbar\mu_B g_s B_{\parallel}}{2} \begin{pmatrix} 1 & \left(1 + \frac{\delta g_s}{g_s}\right) \frac{B_{\perp}}{B_{\parallel}} \\ \left(1 + \frac{\delta g_s}{g_s}\right) \frac{B_{\perp}}{B_{\parallel}} & -1 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{\hbar a J_z}{2} \begin{pmatrix} 1 & \frac{\delta a_{\parallel}}{a} \\ \frac{\delta a_{\parallel}}{a} & -1 \end{pmatrix}\end{aligned} \quad (5)$$

The eigenenergies of the read-out dot are

$$E_{s=\pm 1/2} = \pm [\epsilon_0 + 2ag_s\mu_B B_{\parallel} J_z + 2\delta a(g_s + \delta g_s)\mu_B B_{\perp} J_z]^{1/2} \quad (6)$$

where ϵ_0 is function of J_z^2 , meaning that the states $J_z = \pm 6$ are degenerated for $ag_s B_{\parallel} = -\delta a(g_s + \delta g_s)B_{\perp}$. This results in a shift of the crossing point in B_{\parallel} as the function of B_{\perp} observed in the measurement presented in Figure 3c, given by

$$B_{\parallel}^{\text{shift}} = \frac{(g_s + \delta g_s)}{g_s} \frac{\delta a_{\parallel}}{a} B_{\perp} \quad (7)$$

To obtain an estimation of the off-diagonal term δa_{\parallel} , as well as the anisotropy of g_s , we use the experimental values determined from the measurements presented in Figure 2 ($a = -3.91$ T and $g \approx 2.15$), and extract the slope of $B_{\parallel}^{\text{shift}} = -0.6B_{\perp}$ from the measurement presented in Figure 3c. We calculated and present in Figure 4 the different doublet $\left(\frac{\delta g_s}{g_s}; \frac{\delta a_{\parallel}}{a}\right)$ in

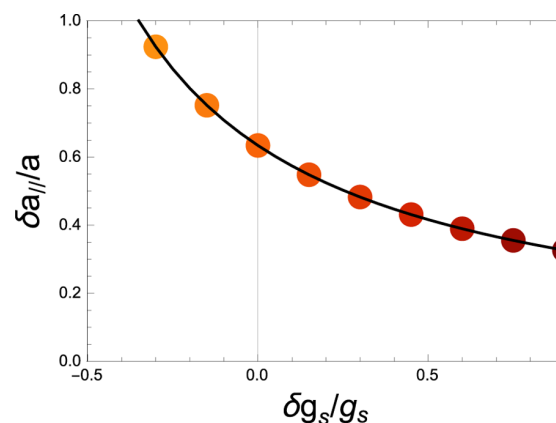


Figure 4. Fitting parameter line as a function of $\left(\frac{\delta g_s}{g_s}; \frac{\delta a_{\parallel}}{a}\right)$.

accordance with the experimental measurements. An infinite number of doublets gives a perfect agreement with the experiment. Minimizing the anisotropy of the g -factor, we use $\left(\frac{\delta g_s}{g_s} = 0; \frac{\delta a_{\parallel}}{a} = 0.6\right)$, we obtain the energy difference of the read-out quantum dot: $\Delta E_{\text{rod}} = E_{\text{rod}}^{\uparrow} - E_{\text{rod}}^{\downarrow}$, depending on the state $|\uparrow\rangle$ or $|\downarrow\rangle$ of the electronic spin, as a function of B_{\perp} and B_{\parallel} (Figure 3d). The zero sensitivity region (in white in Figure 3c) as well as the qualitative agreement reinforce the model used to interpret the dependence of the magneto-conductance signal as a function of the electronic spin orientation.

CONCLUSIONS

In summary, we report on the proposition, theoretical explanation, and experimental realization of an electrical read-out of a single electronic spin using an exchange coupled read-out quantum dot. This experimental realization has been demonstrated using the net magnetic moment of a single molecule, the read-out quantum dot being directly sensitive to the spin orientation resulting in signal amplitudes up to 4% and read-out fidelities of 99.5%. This detection scheme is fully consistent with any single molecule architecture for which the magnetic moment is carried by a single atom embedded by a ligand, as far as the charge state of the spin dot remains unchanged, as it is the case for all of the lanthanide double-decker family (Tb, Dy, Ho, *etc.*), and could also allow the detection of a single magnetic impurity in semiconductor quantum dots, or single spin coupled to a nanotube or

nanowire, leading to potential progress in nanospintronic and quantum information processing.

METHODS

The single TbPc₂ spin-based transistor was fabricated using an electromigration technique²⁰ at very low temperature. Using standard optical and e-beam lithography techniques, a gold nanowire on an Au/HfO₂ gate fabricated through atomic-layer deposition was prepared. After a cleaning procedure of the nanowire was performed with the use of acetone, ethanol, isopropyl alcohol solution, and oxygen plasma, a dilute dichloromethane solution of the TbPc₂ was deposited onto the nanowire at room temperature. The device was then connected on its sample holder, and enclosed in a high-frequency, low-temperature filter. It consists of 24 superconducting wires coated with Eccosorb, and enclosed in a CuNi tube of 1.5 mm external diameter. This filter is thermalized to the 40 mK stage of a dilution refrigerator resulting in an electronic temperature of about 50 mK. A nanogap was created in the nanowire ramping the voltage (10 mV/s) at 50 mK, and measuring its conductance using a fast feedback-loop (1.5 μs). Transport measurements on the single TbPc₂ spin-based transistor were performed at 40 mK in a dilution refrigerator equipped with a homemade three-dimensional vector magnet. It allows a sweep of the magnetic field in 3D at rates up to 0.2 T s⁻¹. A lock-in signal was generated by a 16 bits DA converter, and voltage was divided by 10³ to increase the signal-to-noise ratio. The read-out quantum dot signal was measured using a homemade room temperature I/V converter.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsnano.7b00451.

Two other TbPc₂ spin-based transistors for which the exchange coupling was measured (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: franck.balestro@neel.cnrs.fr.

ORCID

Mario Ruben: 0000-0002-7718-7016

Franck Balestro: 0000-0001-7554-3841

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by MoQuaS FP7-ICT-2013-10, the DFG Programs No. SPP 1459 and No. TRR 88 3Met, ANR-12-JS10-007 SINUSManip, ANR MolQuSpin. The samples were manufactured at the NANOFAB facilities of the Néel Institute. The authors thank E. Eyraud, Y. Deschanel, D. Lepoittevin, C. Hoarau, E. Bonet and C. Thirion, and are grateful to B. Canals for sharing his fruitful expertise about the nature of interactions in magnetic system

REFERENCES

- (1) Elzerman, J. M.; Hanson, R.; van Beveren, L. W.; Witkamp, B.; Vandersypen, L. M. K.; Kouwenhoven, L. P. Single-Shot Read-Out of an Individual Electron Spin in a Quantum Dot. *Nature* **2004**, *430*, 431–435.
- (2) Morello, A.; Pla, J. J.; Zwanenburg, F. A.; Chan, K. W.; Tan, K. Y.; Huebl, H.; Alves, A. D. Single-Shot Readout of an Electron Spin in Silicon. *Nature* **2010**, *467*, 687–691.
- (3) Neumann, P.; Beck, J.; Steiner, M.; Rempp, F.; Fedder, H.; Hemmer, P. R.; Wrachtrup, J.; Jelezko, F. Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin. *Science* **2010**, *329*, 542–544.

- (4) Vincent, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. Electronic Read-Out of a Single Nuclear Spin Using a Molecular Spin Transistor. *Nature* **2012**, *488*, 357–360.

- (5) Jelezko, F.; Gaebel, T.; Popa, I.; Gruber, A.; Wrachtrup, J. Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 076401.

- (6) Koppens, F. H. L.; Buizert, C.; Tielrooij, K. J.; Vink, I. T.; Nowack, K. C.; Meunier, T.; Kouwenhoven, L. P.; Vandersypen, L. M. K. Driven Coherent Oscillations of a Single Electron Spin in a Quantum Dot. *Nature* **2006**, *442*, 766–771.

- (7) Pioro-Ladriere, M.; Obata, T.; Tokura, Y.; Shin, Y. S.; Kubo, T.; Yoshida, K.; Taniyama, T.; Tarucha, S. Electrically Driven Single-Electron Spin Resonance in a Slanting Zeeman Field. *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 776–779.

- (8) Koehl, W. F.; Buckley, B. B.; Heremans, F. J.; Calusine, G.; Awschalom, D. D. Room Temperature Coherent Control of Defect Spin Qubits in Silicon Carbide. *Nature* **2011**, *479*, 84–87.

- (9) Pla, J. J.; Tan, K. Y.; Dehollain, J. P.; Lim, W. H.; Morton, J. J.; Jamieson, D. N.; Dzurak, A. S.; Morello, A. A Single-Atom Electron Spin Qubit in Silicon. *Nature* **2012**, *489*, 541–545.

- (10) Pla, J. J.; Tan, K. Y.; Dehollain, J. P.; Lim, W. H.; Morton, J. J.; Zwanenburg, F. A.; Jamieson, D. J.; Dzurak, A. S.; Morello, A. High-Fidelity Readout and Control of a Nuclear Spin Qubit in Silicon. *Nature* **2013**, *496*, 334–338.

- (11) Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Electrically Driven Nuclear Spin Resonance in Single-Molecule Magnets. *Science* **2014**, *344*, 1135–1138.

- (12) Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; Von Molnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. Spintronics: a Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* **2001**, *294*, 1488–1495.

- (13) Seneor, P.; Bernand-Mantel, A.; Petroff, F. Nanospintronics: When Spintronics Meets Single Electron Physics. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 165222.

- (14) Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. Towards Molecular Spintronics. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335–339.

- (15) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Supramolecular Spin Valves. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.

- (16) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.

- (17) Loss, D.; DiVincenzo, D. P. Quantum Computation with Quantum Dots. *Phys. Rev. A: At, Mol., Opt. Phys.* **1998**, *57*, 120.

- (18) Field, M.; Smith, C. G.; Pepper, M.; Ritchie, D. A.; Frost, J. E. F.; Jones, G. A. C.; Hasko, D. G. Measurements of Coulomb Blockade with a Noninvasive Voltage Probe. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 1311.

- (19) Meded, V.; Bagrets, A.; Fink, K.; Chandrasekar, R.; Ruben, M.; Evers, F.; Bernand-Mantel, A.; Seldenthuis, J. S.; Beukman, A.; Van der Zant, H. S. J. Electrical Control over the Fe (II) Spin Crossover in a Single Molecule: Theory and Experiment. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 245415.

- (20) Park, H.; Lim, A. K.; Alivisatos, A. P.; Park, J.; McEuen, P. L. Fabrication of Metallic Electrodes with Nanometer Separation by Electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 301–303.

- (21) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Double-Decker Bis(Phthalocyaninato)Lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2440–2446.

- (22) Thiele, S. Read-Out and Coherent Manipulation of an Isolated Nuclear Spin. *Springer Theses* **2016**, 87.

- (23) Vitali, L.; Fabris, S.; Conte, A. M.; Brink, S.; Ruben, M.; Baroni, S.; Kern, K. Electronic Structure of Surface-Supported Bis(Phthalocyaninato)Terbium (III) Single Molecular Magnets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3364–3368.

- (24) Zhu, P.; Lu, F.; Pan, N.; Arnold, D. P.; Zhang, S.; Jiang, J. Comparative Electrochemical Study of Unsubstituted and Substituted Bis(Phthalocyaninato) Rare Earth (III) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 510–517.

- (25) Goldhaber-Gordon, D.; Shtrikman, H.; Mahalu, D.; Abusch-Magder, D.; Meirav, U.; Kastner, M. A. Kondo Effect in a Single-Electron Transistor. *Nature* **1998**, *391*, 156–159.
- (26) Cronenwett, S. M.; Oosterkamp, T. H.; Kouwenhoven, L. P. A Tunable Kondo Effect in Quantum Dots. *Science* **1998**, *281*, 540–544.
- (27) Nozières, Ph.; Blandin, A. Kondo Effect in Real Metals. *J. Phys. (Paris)* **1980**, *41*, 193.
- (28) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abruña, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-Atom Transistors. *Nature* **2002**, *417*, 722–725.
- (29) Liang, W.; Shores, M. P.; Bockrath, M.; Long, J. R.; Park, H. Kondo Resonance in a Single-Molecule Transistor. *Nature* **2002**, *417*, 725–729.
- (30) Ganzhorn, M.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Strong Spin-Phonon Coupling Between a Single-Molecule Magnet and a Carbon Nanotube Nanoelectromechanical System. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 165–169.
- (31) Roch, N.; Florens, S.; Costi, T. A.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. Observation of the Underscreened Kondo Effect in a Molecular Transistor. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 197202.
- (32) Hanson, R.; Kouwenhoven, L. P.; Petta, J. R.; Tarucha, S.; Vandersypen, L. M. K. Spins in Few-Electron Quantum Dots. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 1217.
- (33) d'Hollosy, S.; Fábíán, G.; Baumgartner, A.; Nygård, J.; Schönenberger, C. *g*-Factor Anisotropy in Nanowire-Based InAs Quantum Dots. *AIP Conf. Proc.* **2012**, 359.
- (34) Takahashi, S.; Deacon, R. S.; Oiwa, A.; Shibata, K.; Hirakawa, K.; Tarucha, S. Electrically Tunable Three-Dimensional *g*-Factor Anisotropy in Single InAs Self-Assembled Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 161302.
- (35) Deacon, R. S.; Kanai, Y.; Takahashi, S.; Oiwa, A.; Yoshida, K.; Shibata, K.; Hirakawa, K.; Tokura, Y.; Tarucha, S. Electrically Tuned *g* Tensor in an InAs Self-Assembled Quantum Dot. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *84*, 041302.

Réalisation d'un algorithme quantique sur un spin nucléaire

On s'intéresse finalement à la manipulation du spin nucléaire de l'ion Tb^{3+} . On introduira d'abord l'Hamiltonien décrivant les fluctuations quantiques expérimentalement induites sur le spin nucléaire. C'est en effet la première étape nécessaire à la réalisation d'un algorithme quantique. L'algorithme de Grover auquel l'on souhaite s'intéresser ici a pour vocation de rechercher un élément dans une base de données. Afin de mieux appréhender l'évolution temporelle de l'état du spin nucléaire, on introduira la sphère de Bloch. En effet cette dernière permet de représenter l'évolution d'un degré de liberté de qubit par une trajectoire sur la surface de cette sphère. On essaiera ensuite de comprendre ce que devient cette représentation lorsque l'on a affaire non plus à un qubit (ayant deux états de base), mais à un qudit (ayant plus de deux états de base). En effet, l'algorithme de Grover implémenté par Clément G. durant sa thèse fait intervenir les trois premiers états de spin nucléaire. Ce spin n'est alors plus décrit pas un qubit mais par un qutrit. Un tel état de spin nucléaire possède en fait un degré de liberté de pouvant prendre $6 - 2 = 4$ états de base (on soustrait deux ici du fait qu'il existe une phase globale et une contrainte de normalisation). Contrairement à un spin $1/2$ possédant un degré de liberté bivalué, il n'est donc pas possible d'utiliser une sphère de Bloch pour représenter l'évolution d'un qutrit (ou celle d'un qudit plus généralement). J'ai souhaité pointer dans ce manuscrit les différents ingrédients qui m'ont permis de proposer une représentation de l'évolution du spin nucléaire $I = 3/2$ qui n'est pas intrinsèque à la symétrie de ce dernier comme l'est la sphère de Bloch pour le spin $1/2$, mais adaptée au contexte de la réalisation de portes quantiques. En effet, la représentation que je propose fait apparaître intuitivement les contraintes nécessaires à la réalisation d'une porte quantique particulière dite d'Hadamard. Cette dernière est un pivot de l'algorithme de Grover, et est plus généralement centrale en informatique quantique.

9.1 Manipulation du spin nucléaire

9.1.1 Description de l' Hamiltonien d'interaction

Conformément à ce que nous avons pu constater précédemment, le spin nucléaire en interaction d'échange avec le spin électronique peut être décrit par l'Hamiltonien :

$$J A \sigma_J \hat{I}_z + J^2 P \hat{I}_z^2, \quad \text{avec } J = 6$$

L'opérateur \hat{I}_z décrit le spin nucléaire sur lequel on souhaite induire des fluctuations quantiques expérimentalement. Une première remarque ici est que le terme quadripolaire joue un rôle important puisque les différences d'énergie entre deux états successifs $|m_I\rangle_z$ et $|m_I + 1\rangle_z$ sont données par :

$$1 + J A \sigma_J + 2J^2 P m_I$$

On va donc, grâce au second terme dépendant de m_I , pouvoir décider quelle(s) transition(s) entre deux états nous souhaitons manipuler. En effet, en l'absence du terme quadripolaire, ce terme n'existerait pas et toutes les transitions seraient égales énergétiquement, ce qui empêcherait de pouvoir en sélectionner une ou plusieurs en particulier. En ce qui concerne la manière de manipuler le spin nucléaire, c'est-à-dire de pouvoir le faire fluctuer d'un état de base à un autre, on pourrait imaginer appliquer un champ magnétique oscillant dont la fréquence correspond à la différence en énergie entre les deux états impliqués. Le problème étant ici que le couplage Zeeman entre le spin nucléaire et le champ (voir tableau 6.1) est trop faible pour permettre d'avoir la puissance nécessaire à la manipulation du spin souhaitée. De plus, il est probablement plus pratique expérimentalement de n'avoir qu'une bobine dédiée exclusivement à la manipulation du spin électronique par balayages du champ. Ainsi, il est en fait possible d'induire des fluctuations quantiques en cascade par le biais du spin électronique. En effet, si on applique un champ électrique oscillant auquel sera sensible le nuage électronique de l'ion Tb^{3+} , cela va induire une oscillation quantique du nuage électronique de l'ion Tb^{3+} . En effet ce champ électrique oscillant va permettre d'induire des fluctuations quantiques entre l'état fondamentale du nuage électronique de l'ion (décrit par un spin J) et un état excité de ce nuage. Ces fluctuations quantiques vont alors moduler la valeur moyenne du nombre quantique J , qui n'est donc plus un bon nombre quantique¹. Classiquement, cela correspond à des oscillations du moment dipolaire moyen du spin électronique, qui vont influencer de manière dynamique le spin du noyau. Cette dynamique va donc permettre d'induire des fluctuations entre deux états

¹ En effet, il est fondamental de comprendre ici que l'on ne parle plus de fluctuations du nombre quantique magnétique m_J , mais bien du nombre quantique orbitaire J .

de spin nucléaire en fonction de la fréquence d'oscillation. Ainsi l'amplitude des oscillations du moment dipolaire va dépendre de l'amplitude du champ électrique appliqué selon son axe de quantification. Finalement, il est possible expérimentalement de :

- mesurer le spin nucléaire par balayage d'un champ magnétique suivant l'axe ($0z$) que l'on renverse des valeurs négatives à positives, et réciproquement.
- manipuler ce même spin grâce à un champ électrique oscillant qui se traduit par l'intermédiaire du spin électronique.

9.1.2 Hamiltonien et contraintes expérimentales

Afin d'expliquer la forme de l'Hamiltonien qui va suivre, on donne quelques détails expérimentaux relatifs à la thèse de Clément Godfrin [23]. Afin de pouvoir induire des fluctuations entre deux états de base, un travail expérimental long et non trivial de recherche et de calibration est nécessaire, et ce pour chacune des paires d'états de base impliquées. Une fois ce travail effectué pour chacune d'entre elles individuellement, il est nécessaire d'utiliser un générateur par paire d'états de base que l'on souhaite coupler grâce à des fluctuations quantiques. Étant donné que nous souhaitons induire des fluctuations entre les trois paires d'états de base successifs simultanément, nous aurons donc besoin de trois générateurs. De plus, notons que ces générateurs ne sont pas indépendants puisque les phases relatives entre les différents états imposent des conditions de phases relatives à ces mêmes générateurs. Chacun des générateurs permet d'émettre un champ :

$$\vec{E}_n = \varepsilon_n \cos(\omega_n t),$$

où les valeurs $n \in \{1, 2, 3\}$ correspondent aux trois générateurs qui vont permettre d'induire des fluctuations entre les trois paires d'états de bases. Ces fluctuations sont décrites par les trois termes :

$$\langle +3/2 | H_I | +1/2 \rangle + h.c.$$

$$\langle +1/2 | H_I | -1/2 \rangle + h.c.$$

$$\langle -1/2 | H_I | -3/2 \rangle + h.c.$$

Forme de l'Hamiltonien

Pour expliciter l'Hamiltonien \mathcal{H}_I , il faut commencer par remarquer que sous l'effet du champ magnétique, la valeur moyenne du nombre quantique orbitaire devient :

$$\tilde{J} = J \left[1 + \sum_{n=1}^3 \alpha_n \varepsilon_n \cos(\omega_n t) \right]$$

Les constantes α_n dépendent du couplage entre le champ et le degré de liberté orbitaire du cortège électronique de l'ion. Finalement, l'Hamiltonien qui décrit le spin nucléaire devient finalement :

$$\mathcal{H}_I = J \sum_{m_I} m_I (g \mu_n B_z + A \sigma_J + J P m_I) |m_I\rangle + J A \sigma_J \sum_{n=1}^3 \alpha_n \varepsilon_n \cos(\omega_n t) \sum_{m_I, m'_I} |m_I\rangle_z \langle m'_I|_z$$

On remarquera que le spin nucléaire sera toujours manipuler à champ B_z fixé et donc à valeur de σ_J fixée elle aussi. Bien que chaque paire d'états de base est impliquée par le dernier terme, les fréquences ω_n seront choisies de manière à n'induire que des fluctuations entre les paires plus proches voisines. On applique maintenant une transformation unitaire qui consiste à se placer dans une base où les états de base ont leurs phases qui tournent à la pulsation des champs, ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned} |-3/2\rangle_z &\rightarrow |-3/2\rangle_z \\ |-1/2\rangle_z &\rightarrow e^{i\omega_1 t} |-1/2\rangle_z \\ |+1/2\rangle_z &\rightarrow e^{i\omega_2 t} |+1/2\rangle_z \\ |+3/2\rangle_z &\rightarrow e^{i\omega_3 t} |+3/2\rangle_z \end{aligned}$$

Formellement, ces nouveaux états dont la phase tourne ne sont pas les mêmes, mais les probabilités de les mesurer $|\langle I | m_I \rangle_z|^2$ étant inchangées, nous garderons les mêmes notations par commodité. Finalement, cela permet d'aboutir à l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_I = \pi \hbar \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 & 0 & 0 \\ \Omega_1 & 2\delta_1 & \Omega_2 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 2\delta_2 & \Omega_3 \\ 0 & 0 & \Omega_3 & 2\delta_3 \end{pmatrix}$$

Cette forme de l'Hamiltonien est une approximation (*Rotating Frame Approximation* en anglais) puisqu'elle néglige des termes dépendant du temps qui sont nuls en moyenne, mais oscillent

très rapidement par rapport au temps d'évolution caractéristique de l'état quantique si l'on se trouve proche des résonances. Les termes de ce dernier Hamiltonien sont homogènes à des fréquences pour être reliés directement aux fréquences des générateurs utilisés. Sur les temps de manipulation du spin réalisés expérimentalement, cette approximation s'avère être en accord quantitatif avec l'expérience comme le montre la publication C. La forme du Hamiltonien fait apparaître le fait qu'expérimentalement, il a été possible de jouer uniquement sur les transitions entre des états de bases voisins : $\Delta m_I = 1$. On aboutit néanmoins au nombre nécessaire et suffisant de paramètres permettant une manipulation complète du spin nucléaire $I = 3/2$.

Puissances et fréquences *detuning*

Finalement les quatre termes hors diagonaux couplant les états de base sont associés aux puissances des champs appliqués :

$$\pi \hbar \Omega_n = J A \sigma_J \alpha_n \varepsilon_n$$

Ω_n est donc ici la puissance impliquée dans une transition et elle est proportionnelle à la puissance du champ appliqué. Quant aux termes diagonaux, ils correspondent à l'écart entre la fréquence du champ et celle de la résonance :

$$2\pi \hbar \delta_n = J \left[1 + g \mu_n B_z + A \sigma_J + 2J^2 P \underbrace{(n - 5/2)}_{=m_I} \right] - \hbar \omega_n$$

Finalement, le premier terme entre crochets est appelé pulsation de résonance, le second est la pulsation du champ appliqué, et la différence entre les deux donnée par δ_n est appelé fréquence de *detuning*.

Équation d'évolution de l'état de spin

L'équation d'évolution d'un état de spin nucléaire initial $|I\rangle_i$ pendant un temps τ vers un état final $|I\rangle_f$ est donnée par :

$$|I\rangle_f = \exp(-i\tau H_{qd}/\hbar) |I\rangle_i,$$

où $\exp(-i\tau H_{qd}/\hbar)$ est ce que l'on appelle un opérateur d'évolution.

9.2 Recherche d'un élément dans une base de données

9.2.1 Définition de la base de données

On illustre l'algorithme de Grover ici de la manière suivante. On possède une base de données composée de N éléments. Chacun de ces éléments est numéroté par un index n allant naturellement de 1 à N . Dans l'exemple que l'on va considérer ici, chaque élément est associé à un pays, et ces éléments sont classés par ordre alphabétique suivant les noms des pays. Chaque élément possède plusieurs informations en plus du nom de chaque pays :

- les coordonnées géographiques du pays
- une représentation du drapeau du pays
- le nom du continent sur lequel le pays se trouve
- ...

Ce que l'on souhaite faire ici est de programmer un automate qui va rechercher à quel nom de pays est associé un drapeau qu'on lui aura fourni. J'ai fait le choix d'illustrer cet algorithme par la recherche de drapeaux pour plusieurs raisons. La première est qu'il est à priori impossible (ou du moins pas immédiat) de trier ces drapeaux et que l'algorithme devra donc rechercher un élément dans une base de données non triée (du point de vue des drapeaux qui y figurent)². La seconde est que notre algorithme devra être accompagné d'une fonction indépendante de ce dernier, que j'appellerai *Test*, et dont le rôle sera de vérifier qu'un drapeau de la base de données est bien celui qu'on lui a demandé de trouver³. L'existence d'une telle fonction capable de vérifier "rapidement" (dans notre cas) une solution potentielle, n'est pas anodine puisqu'elle fait référence à toute une famille de problèmes en mathématiques dits de classe NP. C'est sur cette classe très répandue de problèmes que notre algorithme de Grover sera efficace. Bien que l'on ne développera pas le point qui va suivre dans le manuscrit, il est important de spécifier que l'algorithme de Grover est aussi capable de rechercher tous les éléments répondant à un critère donné en entrée. Par exemple on pourrait lui demander de rechercher :

- tous les drapeaux contenant la couleur rouge y figure.

² En effet si on avait souhaité au contraire chercher le drapeau associé à un nom de pays que l'on donne à l'automate, on aurait pu imaginer se servir de l'information quant au fait que ces noms sont triés par ordre alphabétiques (base de données triée du point de vue des noms).


³ Le point que je souhaite mettre en avant ici est que cette fonction *Test* est indépendante de notre algorithme de recherche. Elle peut donc avoir été programmée séparément et être utilisée comme une boîte noire puisque le détail de son fonctionnement n'est pas important.

- tous les drapeaux composés de trois bandes de différentes couleurs.
- tous les drapeaux composés de trois bandes horizontales de différentes couleurs.
- tous les drapeaux possédant un motif particulier telle qu'une feuille d'érable. Ce qui permettrait par exemple de s'assurer que seul celui du Canada en possède une.

On aurait aussi pu, pour prendre un dernier exemple, demander à l'automate de rechercher tous les drapeaux des pays se trouvant sur le continent européen. Le critère de recherche n'étant plus le drapeau mais le nom du continent. Pour chaque type de recherche, il est donc nécessaire d'implémenter une fonction Test adaptée à cette recherche.

9.2.2 Définition du problème

La recherche

On s'intéresse maintenant à la recherche de notre drapeau dans la base de données non triée du point de vue des drapeaux. On suppose en effet que l'on possède le motif d'un drapeau : , dont on ne se souvient plus du nom de pays associé. C'est pour cela que l'on va demander à notre automate de retrouver l'index n_0 de ce drapeau dans la base de donnée, pour qu'il puisse alors nous fournir les autres informations associées, dont le nom. La manière naturelle de procéder est alors de demander à notre automate de parcourir tous les éléments de 1 à N et de vérifier grâce à la fonction Test si le drapeau d'un n -ième élément est bien celui qu'on lui a donné en entrée. Par exemple si le premier élément $n = 1$ est le Canada, lorsque l'automate va l'analyser, la fonction Test va retourner :

$$\text{Test}_1(\text{🇷🇴}) = \text{Test}_{\text{🇨🇦}}(\text{🇷🇴}) = 0$$

puisque les drapeaux sont différents et que ce n'était donc pas celui du Canada. Ainsi l'automate va continuer à tester les différents éléments successivement jusqu'à trouver la bonne solution :

$$\text{Test}_1(\text{🇷🇴}) = 0$$

$$\text{Test}_2(\text{🇷🇴}) = 0$$

...

$$\text{Test}_{n_0}(\text{🇷🇴}) = \text{Test}_{\text{🇷🇴}}(\text{🇷🇴}) = 1$$

Il ne reste ensuite plus qu'à lire le nom de pays du n_0 -ième élément de la base de données, qui est dans cet exemple précis la Roumanie. En sortie, l'automate va donc fournir à l'expérimentateur le nom de la Roumanie. Finalement, le nombre de tentatives nécessaire pour résoudre ce

problème est en moyenne de $\frac{1+N}{2}$. Si le temps nécessaire à l'automate pour tester un élément est Δt , il lui faudra en moyenne un temps $\frac{1+N}{2}t$ proportionnel à N (quand N est grand) pour résoudre le problème de recherche. L'intérêt de l'algorithme quantique de Grover est qu'il ne lui faut pas un temps qui croît proportionnellement au nombre d'éléments mais en racine carré de ce nombre.

9.2.3 Le rôle du spin nucléaire

Afin de pouvoir physiquement encoder la position des différents éléments dans notre base de données, il nous faut un degré de liberté physique qui contient l'information concernant l'index n d'un élément. Ce degré de liberté est ici notre spin nucléaire qui classiquement a accès à quatre états, et qui peut donc pour sa part indexer une base de données de quatre éléments. Notre spin nucléaire va donc servir à pointer les différents éléments de la base de données. Là où un pointeur classique ne peut naturellement pointer qu'un élément à la fois, notre spin nucléaire soumis à des fluctuations quantiques va pouvoir pointer simultanément un nombre arbitraire d'éléments. C'est en cela que notre algorithme de recherche est quantique.

9.2.4 Recherche par un algorithme quantique

Porte de Hadamard

L'idée de l'algorithme quantique est donc ici d'utiliser les superpositions d'états de notre spin nucléaire, que l'on peut induire expérimentalement, pour être en mesure de rechercher plus efficacement le drapeau dans notre base de données. Toute l'astuce repose alors sur un état quantique pivot que l'on appelle superposition cohérente d'états et qui dans le cas de notre spin nucléaire s'écrit :

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (|-3/2\rangle + |-1/2\rangle + |+1/2\rangle + |+3/2\rangle)$$

On omet à partir de maintenant les informations quant à l'axe de quantification ($0z$) et quant au spin concerné (le nucléaire) puisqu'elles sont tacites. On remarque que cet état est le plus symétrique que l'on puisse imaginer puisqu'il fait intervenir à poids égaux tous les états de base, avec des phases relatives nulles. Le but est alors de se servir de cet état comme pont quantique afin de pouvoir passer d'un état de base à l'autre plus efficacement. La première chose dont on doit donc être capable, est de faire évoluer n'importe quel état de départ $|m_I\rangle$ vers cet état $|s\rangle$. En partant de l'état $|m_I\rangle$, il existe alors un ensemble de paramètres ω_n et Ω_n ne dépendant que de l'état de base de départ, et tel que l'Hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_I(m_I)$ conduise en un

temps $\tau_{Had}(m_J)$ à l'état final $|s\rangle$:

$$|s\rangle = \underbrace{\exp\left(-i\tau_{Had}\tilde{\mathcal{H}}_I(m_J)/\hbar\right)}_{\mathcal{P}_{Had}(m_J)} |m_J\rangle$$

L'opérateur d'évolution $\mathcal{P}_{Had}(m_J)$ permet alors de réaliser ce que l'on appelle une porte quantique de Hadamard, à partir de l'état de base $|m_J\rangle$. Il existe ainsi un tel opérateur par état de la base.

L'Oracle

On introduit maintenant la notion d'*Oracle*. L'*Oracle* est aussi une boîte noire⁴ mais elle est radicalement différente de notre fonction Test. Sa fonction est en effet d'opérer dans l'Hamiltonien (c'est-à-dire sur les instructions expérimentales quant aux champs électriques appliqués) à partir de l'information sur l'état dans lequel se trouve le spin nucléaire. Un atout clef de l'*Oracle* est ici qu'il peut même opérer sur un état quantique du spin nucléaire, c'est-à-dire simultanément sur chacun des états de base de la superposition. Notons que l'*Oracle* ne peut par contre en aucun cas fournir la moindre information sur l'état (qu'il soit classique ou quantique) du spin : seule la mesure le peut. La manière dont l'*Oracle* opère est basée sur un critère. Dans notre cas, ce critère est celui de recherche que l'on a donné en entrée à l'automate. Ce critère est donc le drapeau roumain et on le note donc 🇷🇴. Là où la superposition d'états joue un rôle prépondérant, est que du fait de sa symétrie parfaite entre tous les états de base, l'oracle va être en mesure d'opérer différemment entre les états de base répondant au critère et ceux qui n'y répondent. Ainsi il va influencer l'Hamiltonien pour qu'il conduise le système vers l'état recherché. Plus concrètement cette opération est décrite par la matrice suivante :

$$\mathcal{D}_{\text{🇷🇴}} = \pi\hbar \begin{pmatrix} \delta_{\text{det},1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{\text{det},2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\text{det},3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{\text{det},4} \end{pmatrix} \cdot \hat{\mathcal{O}}_{\text{🇷🇴}} |s\rangle \langle s| \hat{\mathcal{O}}_{\text{🇷🇴}} = \pi\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\text{det},3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'opérateur $\hat{\mathcal{O}}_{\text{🇷🇴}}$ est précisément l'*Oracle*. Une manière de se représenter comment cela peut fonctionner est de constater que d'une certaine manière, en créant une superposition $|s\rangle$ de tous les états de base, nous avons "trouvé" la solution. Il ne reste alors plus qu'à la sélectionner parmi toutes les autres grâce à l'*Oracle* pour pouvoir la mesurer et ainsi extraire l'information recherchée. Dans notre cas, l'oracle opère donc sur la superposition en annulant

⁴ On la nomme ainsi parce qu'on ne connaît pas son fonctionnement. Cette boîte noire est indépendante de notre algorithme de recherche et peut être utilisée sans connaître son fonctionnement comme son nom l'indique.

les composantes correspondant à des états classiques dont le drapeau n'est pas celui recherché. On suppose dans cet exemple que la Roumanie se trouve en troisième position dans la base de données et qu'elle est donc indexée par notre troisième état de base de spin nucléaire. Finalement, quand notre système est calibré correctement, en décalant la résonance sur l'état de base recherché de la valeur calibrée, la superposition d'états va alors évoluer vers ce dernier [25] en un temps noté ici τ_{Grover} :

$$|\text{Roumanie}\rangle = \underbrace{\exp\left(-i\tau_{Grover}\left[\tilde{\mathcal{H}}_I(m_J) + \mathcal{D}_{\text{Roumanie}}\right]/\hbar\right)}_{\mathcal{P}_{Grover}(\text{Roumanie})} |m_J\rangle$$

C'est cette seconde étape qui permet de compléter l'algorithme de Grover. En effet il ne reste alors plus qu'à mesurer l'état pour obtenir l'information (c'est-à-dire l'index) recherchée.

Conclusion

Finalement, l'algorithme de Grover consiste, partant d'un état de base connu de notre spin $|m_I\rangle$ pointant un élément quelconque de notre base de données, à appliquer une porte quantique de Hadamard dans un premier temps. Cette porte de Hadamard va alors transformer notre état de base de départ en la superposition cohérente :

$$|s\rangle = \mathcal{P}_{Had}(m_I) |m_I\rangle$$

Ainsi, grâce à la donnée du drapeau fourni en entrée, l'*Oracle* va opérer de manière à amener notre état de spin vers l'état de base recherché :

$$|\text{Roumanie}\rangle = \mathcal{P}_{Grover}(\text{Roumanie}) |s\rangle$$

Si nous mesurons l'état à ce stade, nous serons donc sûr d'obtenir le bon élément de la base de données. Comme nous avons pu le remarquer, si l'on part de notre superposition cohérente $|s\rangle$, il est suffisant pour calibrer l'algorithme de Grover de trouver les quatre valeurs réelles de $\delta_{det,n}$ permettant d'amener $|s\rangle$ vers l'état de base recherché. Il n'y a donc qu'un paramètre par élément de la base de données à déterminer théoriquement, puis ensuite à calibrer expérimentalement. En revanche, trouver les paramètres ω_n et Ω_n qui permettent de réaliser pour chaque état de base de départ une porte d'Hadamard est plus difficile puisqu'il existe cette fois-ci, six paramètres à déterminer par état de base de départ possible (sept⁵ si l'on compte aussi le temps). Afin de proposer une méthode de recherche efficace et maîtrisée de ces paramètres, je me suis penché

⁵ La recherche des bons paramètres consiste donc à explorer un espace des paramètres de dimension 7. Cette dimension est alors égale à $2N - 1$ pour une base de données de N éléments. C'est pour cela que j'ai souhaité

sur l'étude des évolutions de l'état du spin dans l'espace vectoriel qui le décrit, et ce dans le contexte de la recherche de portes d'Hadamard. C'est ce que je décris dans la suite.

9.3 Évolution et mesure d'un état quantique

Dans cette partie, je me focalise sur les concepts fondamentaux quant à l'évolution et à la mesure du spin nucléaire, qui a vocation dans ce contexte, à pointer les différents éléments de notre base de données. Plus précisément, on commence par se concentrer sur le cas où le spin se comporte comme un qubit puisqu'il est alors possible de faire une description géométrique de son évolution en termes de trajectoires. Cette dernière est donc plus intuitive que la donnée brut des poids et phases relatifs à l'état quantique du spin nucléaire.

9.3.1 Évolution d'un état quantique

Coordonnées et trajectoires sur une sphère de Bloch

On introduit ici les différents concepts relatifs à l'évolution de notre spin nucléaire. On s'intéresse au cas simple d'un qubit que l'on généralisera ensuite au cas d'un qudit à quatre états correspondant au spin nucléaire. Ainsi on suppose ici que l'on a une base de données de deux éléments étant :

- le Canada indexé par l'état $|\text{🇨🇦}\rangle = |m_I = -1/2\rangle_z$ de notre spin nucléaire.
- la Roumanie indexée par l'état $|\text{🇷🇴}\rangle = |m_I = +1/2\rangle_z$ de notre spin nucléaire.

Notre spin nucléaire ayant accès à ces deux états se comporte donc comme un qubit. Tout l'intérêt d'introduire des fluctuations quantiques entre les deux états de base est alors de conférer au degré de liberté des propriétés sans équivalent classique. En effet, ce degré de liberté sera alors capable de pointer simultanément les deux positions dans la base de données, ce qui est décrit par un état étant une combinaison linéaire des deux états du spin nucléaire :

$$|I\rangle = \cos \theta |\text{🇷🇴}\rangle + \sin \theta e^{i\varphi} |\text{🇨🇦}\rangle$$

Chacun des deux états de base est représenté par la suite par un des deux drapeaux du pays correspondant puisque c'est cet élément qui permet à l'*Oracle* d'opérer. Ces drapeaux sont donc des représentants ici pertinents des deux états du spin nucléaire. On a introduit dans la superposition d'états précédente deux paramètres :

m'intéresser à une étude physique des évolutions du spin, plutôt que de limiter cette recherche à une approche numérique brute.

- θ qui quantifie le poids relatif entre les deux états de base. C'est-à-dire la probabilité $\cos^2 \theta$ de mesurer (et donc vérifier) le premier élément, et la probabilité $\sin^2 \theta$ de mesurer le second élément de la base de données.
- φ la phase relative entre ces deux états de base.

L'intérêt du choix de ces paramètres réside dans le fait qu'ils peuvent être représentés géométriquement sur une sphère appelée sphère de Bloch, grâce à des coordonnées sphériques données par θ et φ . Ainsi un degré de liberté classique ne pourrait que se trouver sur un des deux pôles Nord ($\theta = 0$) ou Sud ($\theta = \pi$) de la sphère, chacun correspondant à une des deux positions dans la base de données. Cette sphère de Bloch illustre donc notre spin comme une flèche qui pointe sur sa surface, de manière analogue à la manière dont le spin pointe un élément dans la base de donnée. Il y a donc deux possibilités classiques (Nord et Sud) pour pointer chacun des deux éléments, et un continuum (la surface de la sphère) de possibilités pour pointer simultanément les deux éléments. La superposition d'états à laquelle on aboutit après réalisation d'une porte d'Hadamard, est dans le cas de notre qubit, l'état se trouvant en $\theta = \pi/2$ (sur l'équateur de la sphère) avec une phase relative nulle : $\varphi = 0$.

Trajectoire d'une oscillation de Rabi

La première étape permettant de montrer que l'on est capable d'induire des fluctuations quantiques sur notre spin consiste à faire osciller ce dernier entre les deux pôles comme c'est illustré sur la figure 9.1, où les drapeaux sont là pour indiquer les états de bases classiques (position des éléments dans la base de données) se trouvant sur les pôles de la sphère. De telles oscillations sont appelées oscillations de Rabi et permettent de définir plusieurs temps caractéristiques associés à cette trajectoire périodique. On note :

- $\tau_{2\pi}$ le temps nécessaire pour effectuer une oscillation complète, et faire donc un tour de la sphère de Bloch.
- τ_{π} le temps nécessaire pour effectuer une demi-oscillation, et donc passer d'un pôle à l'autre de la sphère.

L'inconvénient de cette trajectoire dans le contexte de l'algorithme de Grover, est que lorsque l'on atteint l'équateur, il est impossible de revenir sur le pôle de départ directement puisque la trajectoire est engagée vers l'autre pôle. Il est de plus impossible de dévier brusquement la trajectoire (de manière discontinue) puisqu'une modification brusque de l'opérateur Hamiltonien se traduit par une discontinuité de la courbure de la trajectoire, alors que la direction de cette dernière évolue continument. Dans le contexte de l'algorithme de Grover, il sera donc nécessaire d'atteindre tangentiellement l'équateur pour pouvoir dévier la trajectoire continument

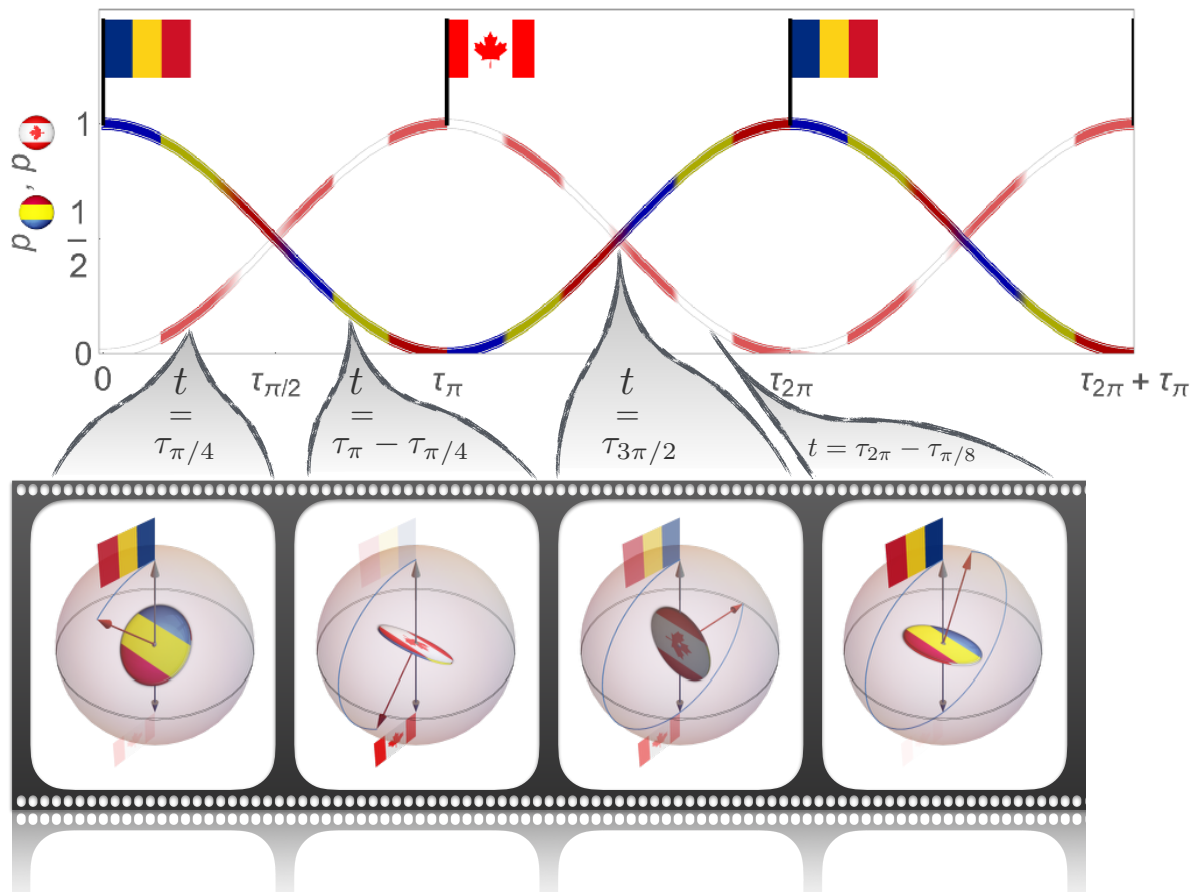


Figure 9.1: Représentation schématique des oscillations de Rabi entre les deux états de base. Les probabilités de mesurer l'un ou l'autre état de base sont tracées en haut. Lorsque la probabilité de mesurer l'un est précisément 1 (donc nulle pour l'autre), cela signifie que le spin pointe uniquement l'élément de la base de données concerné. On indique ces positions classiques une nouvelle fois par nos drapeaux. On représente cette oscillation de Rabi en dessous sur la sphère de Bloch. Chaque pôle est indiqué par un drapeau représentant l'état classique auquel il est associé. Enfin, la pièce au centre possède deux faces, chacune étant associée à un des deux drapeaux. Son orientation dépend donc de celle de l'état quantique sur la sphère de Bloch, et donc du poids relatif entre les deux états. Quand la pièce est horizontale (dans le plan équatorial), le système est dans un état classique. Quand elle est verticale le système est dans une superposition à poids égaux entre les deux états de base. Dans ce second cas, le degré de liberté de rotation de la sphère autour de l'axe de quantification est alors tout simplement le degré de liberté de phase relative entre les deux états de base. Au contraire, quand la pièce est horizontale, sa rotation autour de l'axe de quantification la laisse invariante, ce qui est bien en accord avec le fait que la phase relative n'existe plus pour un état classique du spin. Nous verrons comment la projection de cette pièce parallèlement à l'axe de quantification, et donc sur le plan de l'équateur illustre la mesure destructive en mécanique quantique.

vers le pôle que l'on souhaite atteindre ensuite. Cette condition n'est autre que la condition sur la phase introduite précédemment ($\varphi = 0$). En effet l'angle avec lequel on croise l'équateur est tout simplement relié au point par lequel on traverse ce dernier, et donc finalement relié à la valeur de la phase φ à la traversée.

9.3.2 Mesure d'un état quantique

On oublie temporairement le contexte précis de la recherche d'un élément et on s'intéresse au sens de la mesure en mécanique quantique. En effet pour vérifier que notre algorithme de Grover fonctionne, et plus généralement que le spin nucléaire évolue bien comme on l'a prédit, il va falloir mesurer sa trajectoire sur la sphère de Bloch. L'objet de cette partie est donc de montrer comment se réalise cette procédure de manière générale.

Mesure par projection

Lorsque l'on a fait évoluer l'état quantique vers un point de la sphère de Bloch, il sera nécessaire pour vérifier que cet état a bel et bien évolué comme on l'a prévu, d'effectuer la procédure d'évolution un grand nombre de fois. En effet, la mesure étant destructive en mécanique quantique, lorsque l'on sonde notre état, on le fait alors basculer vers l'un ou l'autre des deux pôles⁶. La projection de l'état est un phénomène stochastique induit par l'interaction entre l'environnement qui permet de sonder l'état du spin, et le spin lui-même. Ainsi la probabilité de mesurer un état de base plutôt qu'un autre dépend tout simplement des poids relatifs de l'état quantique sur ces états de base. Concrètement, la probabilité de mesurer le drapeau roumain sera donnée par $p_{\text{roumain}} = \cos^2 \theta$, alors que celle de mesurer le drapeau canadien sera donnée par $p_{\text{canadien}} = \sin^2 \theta$. J'ai illustré ce principe dit de projection de l'état quantique par une pièce se trouvant au centre de la sphère et dont chaque côté est représenté par les mêmes drapeaux que précédemment. La possibilité de notre degré de liberté à fluctuer est alors illustrée par la possibilité de cette pièce à effectuer des rotations continues dans l'espace. Chaque orientation correspond donc à un point de la sphère. Dès lors que l'on mesure notre état, on projette donc notre pièce sur le plan équatorial, qui est orthogonal à l'axe passant par les pôles (axe de quantification)⁷. La probabilité de mesurer une face (associée à un état de base) dépend de l'orientation de la pièce (état quantique que l'on mesure) comme c'est représenté sur la figure

⁶ Elle est donc destructive au sens où elle détruit la cohérence quantique de l'état en le ramenant vers un état propre de l'opérateur qui décrit la mesure. Dans notre cas ces états propres sont les états de base qui indexent les éléments de notre base de données.

⁷ Cela signifie physiquement que l'opérateur qui sert à faire la mesure possède des états propres qui sont les états de base associés à l'axe parallèlement auquel se fait la projection de notre pièce. Ainsi, pour illustrer cela dans le cas de notre pièce, une projection suivant l'axe (Oz) correspond à une mesure dans l'espace directe, alors qu'une projection de la pièce perpendiculairement à cet axe correspond à une mesure dans l'espace réciproque. Le

9.2. Ainsi, il est nécessaire pour connaître un état de le préparer un grand nombre de fois puis de le mesurer de manière à obtenir une statistique telle que :

$$\frac{p_{\text{🇷🇴}}}{p_{\text{🇨🇦}}} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \cotan^2 \theta = \frac{N_{\text{🇷🇴}}}{N_{\text{🇨🇦}}},$$

où $N_{\text{🇷🇴}}$ et $N_{\text{🇨🇦}}$ sont respectivement le nombre de mesures des drapeaux roumain et canadien. Le rapport entre ces nombres de mesure permet donc de remonter à la valeur de θ . Notons que pour mesurer la phase, il est nécessaire de procéder de manière indirecte et donc de réaliser d'autres combinaisons d'oscillations que l'on ne détaillera pas ici. L'idée étant d'induire des interférences de phases se répercutant sur la valeur de l'amplitude donnée par θ . Ainsi, on comprend que la mesure d'une trajectoire quantique est un travail non aisé puisqu'une fois que l'on est parvenu à créer la bonne trajectoire (ce que l'on ne sait pas a priori), il est nécessaire pour chaque point de cette dernière que l'on souhaite sonder, de réaliser un grand nombre de mesures de manière à obtenir une statistique révélatrice de l'état que l'on sonde (voir illustration sur la figure 9.3). Ainsi les cartes présentées dans l'article qui suit et réalisées par Clément Godfrin dans le cadre de sa thèse ont nécessité un temps très long et une bonne maîtrise des différents outils expérimentaux mis en place pour manipuler les fluctuations quantiques et fréquence de *detuning* conformément au Hamiltonien recherché. Il est donc impossible de réaliser de telles cartes en un temps raisonnable sans une maîtrise parfaite de chaque paramètre du dispositif expérimental.

Mesure non destructive par la boîte quantique des ligands

Comme nous avons pu le voir précédemment, lorsque les spins électronique et nucléaire se trouvent dans un état classique : $|\sigma_J\rangle_z \otimes |m_I\rangle_z$, il est possible d'avoir accès à l'information sur ces deux spins en balayant le champ jusqu'à ce que le spin électronique se renverse, ce que l'on schématise par la transition :

$$|+\sigma_J\rangle_z \otimes |m_I\rangle_z \xrightarrow{B_z^{m_I}} |-\sigma_J\rangle_z \otimes |m_I\rangle_z$$

En effet, le signe du saut en conductance va alors indiquer comme le montre la figure 9.4 l'état de spin électronique, alors que la valeur du champ $B_z^{m_I}$ associée à ce saut indiquera, conformément à ce qui a été dit précédemment, l'état quantique du spin nucléaire. Lorsque l'on manipule le spin expérimentalement de telle sorte qu'il se trouve dans une superposition d'états, il est plus fastidieux, mais possible de remonter de la manière la plus fiable possible

fait que la pièce ne soit ni horizontale ni verticale, n'est autre qu'une représentation géométrique de la dualité onde-corpuscule en mécanique quantique.

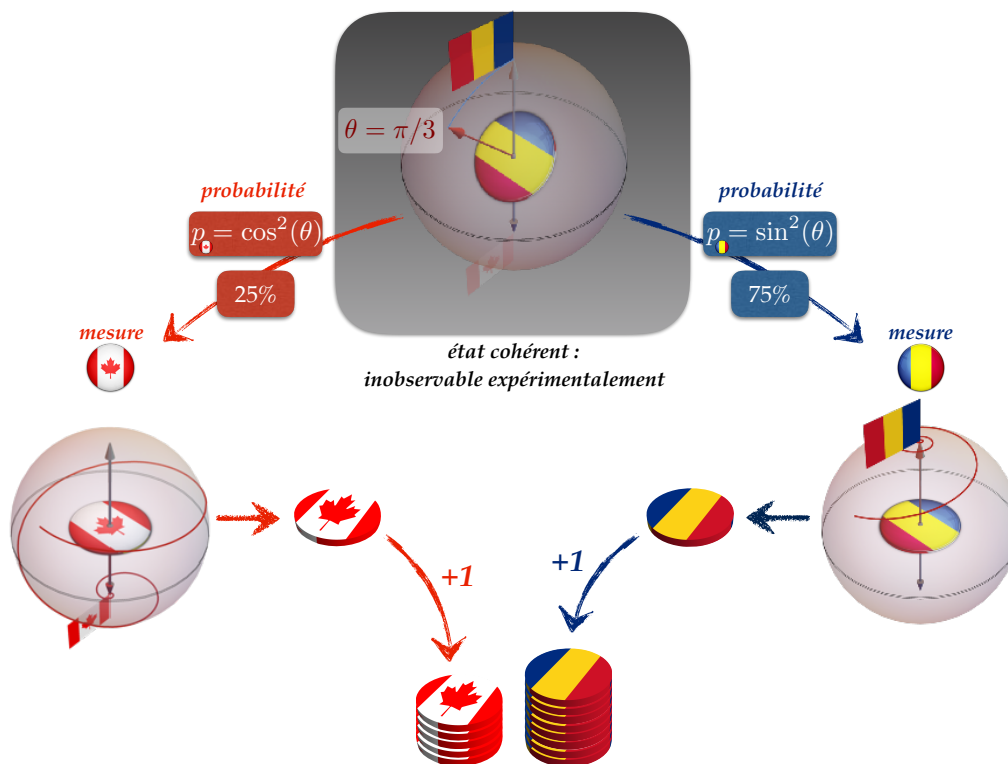


Figure 9.2: Schématisation de la mesure destructive en mécanique quantique. Lors de chaque mesure, l'état quantique est projeté soit sur l'état de la base correspondant au drapeau canadien (probabilité $\sin^2 \theta$), soit sur l'état correspondant au drapeau roumain (probabilité $\cos^2 \theta$). Notre pièce est ici projetée parallèlement à l'axe ($0z$) qui décrit la mesure de l'index d'un élément de la base de données. Il faut imaginer faire évoluer la pièce en l'orientant dans une direction, et ensuite la laisser tomber pour mesurer un état de base qui est indiqué par la face visible de la pièce poser sur le plan équatorial. Ainsi, il est nécessaire de réaliser un grand nombre de mesures pour pouvoir remonter statistiquement au rapport entre ces deux probabilités, et donc à la valeur de θ .

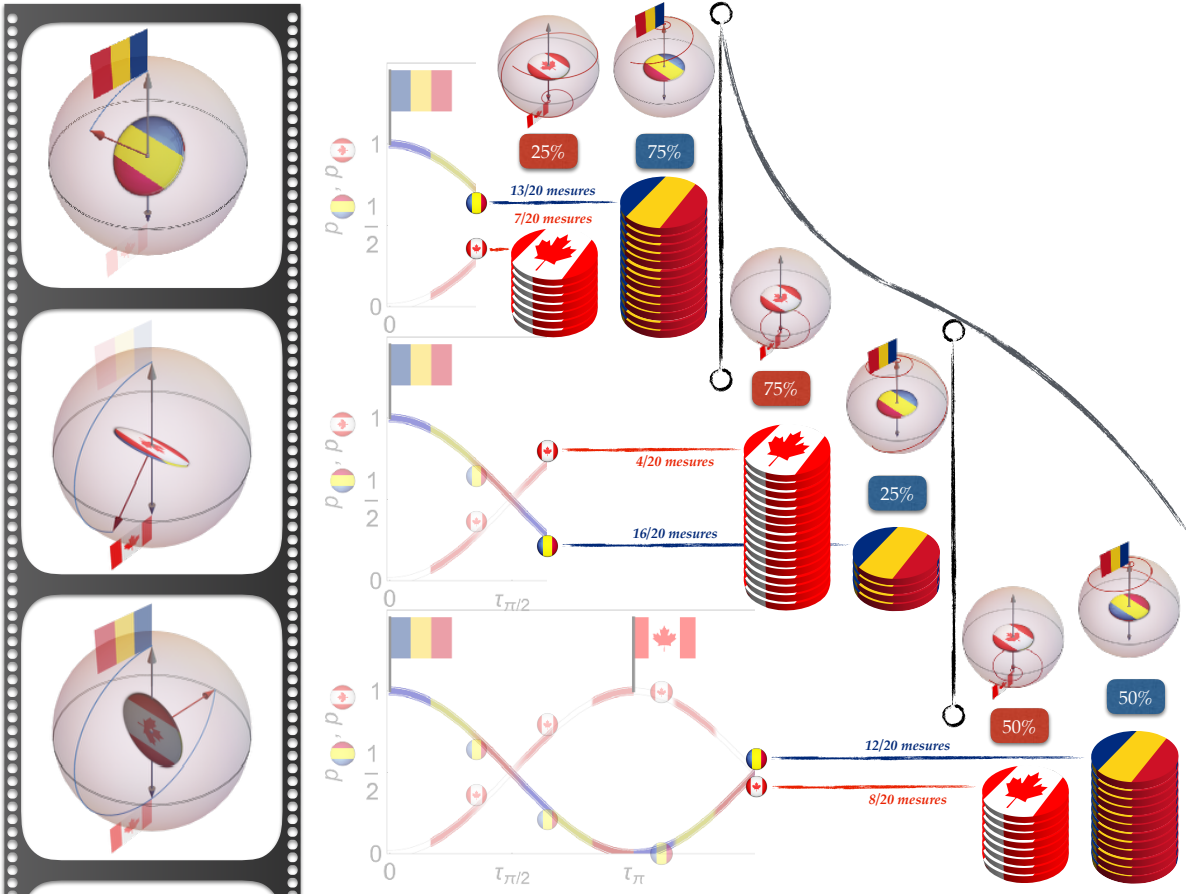


Figure 9.3: Cette figure résume les deux précédentes en montrant comment mesurer une oscillation de Rabi. Pour chacun des points de l'oscillation de Rabi, il est nécessaire d'appliquer le principe de mesure décrit dans la figure précédente.

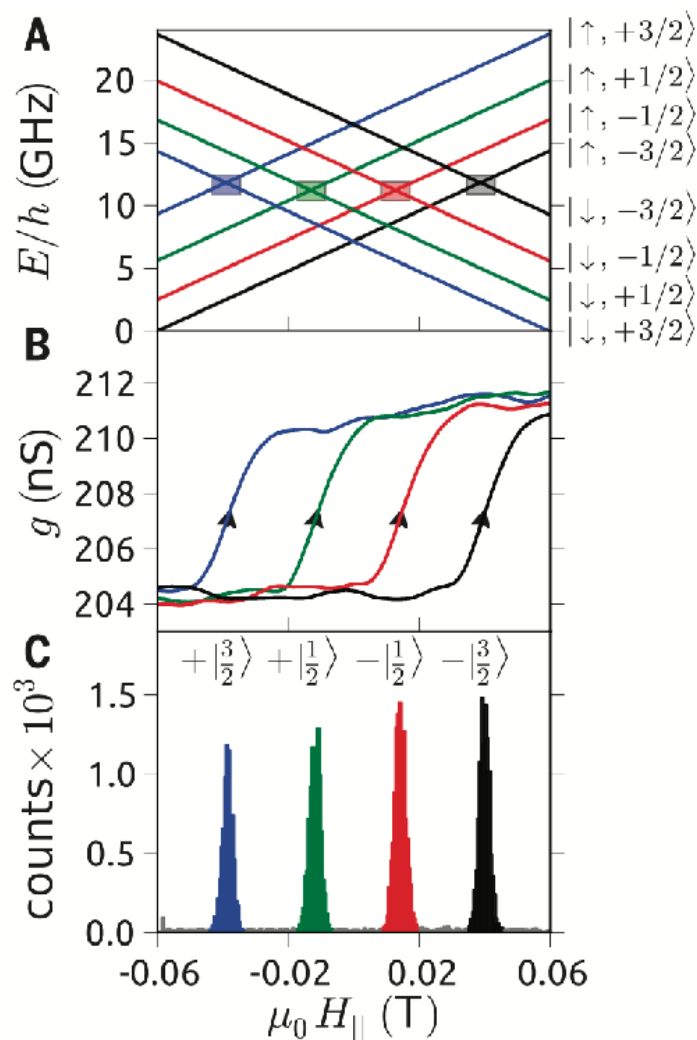


Figure 9.4: Figure extraite de [40]. (a) Les deux niveaux correspondant aux états de base du spin électronique sont chacun séparés en quatre niveaux associés aux quatre états de base du spin nucléaire. Les rectangles pointent la zone de fluctuations quantiques du spin électronique pour chacun des quatre états de base du spin nucléaire. (b) Représentation du saut en conductance relatif à la mesure d'un état de spin nucléaire. La valeur de champ correspondant au saut indique l'état du spin relativement à la figure (a). (c) Représentation d'un grand nombre de mesures du spin nucléaire sous forme d'un histogramme. Les quatre pics sont séparés de manière à pouvoir identifier clairement les statistiques de sauts relatives à chacun des quatre états de base du spin nucléaire.

à l'état du spin nucléaire. Notons néanmoins qu'il y a une différence fondamentale entre la mesure qui est faite ici et la mesure destructive décrite précédemment. En effet, la mesure de notre spin nucléaire est non destructive puisque l'état du spin nucléaire n'est pas projeté contrairement au cas précédent, puisque c'est le spin électronique, et seulement lui, qui est perturbé et renversé avec une probabilité donnée par la théorie de Landau-Zener. Néanmoins, du fait que l'on mesure un des quatre états de base en relevant le champ de renversement du spin électronique, il est tout de même nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de manière à obtenir une statistique donnant accès aux poids sur chacun des états de base. Ce que l'on est capable de mesurer n'est en fait pas la taille d'une pile de pièces (voir figures 9.2 et 9.3), mais plutôt la valeur absolue de la différence entre le nombre de pièces sur deux piles : $|N_{\text{🇧🇷}} - N_{\text{🇨🇦}}|$. Cette dernière est appelée visibilité de la transition entre les deux états de bases correspondant aux piles concernées.

Conséquence sur l'algorithme de Grover

Un des grands avantages de notre système et que du fait que la mesure du spin nucléaire soit non destructive, on peut réaliser plusieurs mesures de l'état de ce dernier sans le détruire. Autrement dit, il n'est pas nécessaire de faire évoluer de nouveau notre système avant chaque mesure. Supposons que l'on ait donc implémenté l'algorithme de Grover de manière à obtenir un état :

$$|I\rangle = \varepsilon |\text{🇨🇦}\rangle + (1 - \varepsilon) |\text{🇧🇷}\rangle$$

alors que ce que l'on cherche est le drapeau correspondant à l'état $|\text{🇧🇷}\rangle$. La valeur de ε correspond donc à l'erreur expérimentale commise sur l'état final. En effectuant la mesure, on a alors une probabilité :

- $\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2+(1-\varepsilon)^2}$ que le spin pointe le troisième élément de la base, et que la fonction Test nous confirme que c'est le drapeau est celui recherché.
- $\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2+(1-\varepsilon)^2}$ que le spin pointe sur un des autres éléments, et que la fonction Test nous informe que le drapeau pointé n'est pas celui recherché.

Dans le second cas, il est alors possible de mesurer une nouvelle fois l'état quantique puisque celui-ci n'est pas détruit (voir figure 9.5). Finalement le nombre moyen de mesures nécessaires pour trouver le bon élément est donné dans le cas général où la base de données est composée de N éléments par :

$$\sum_{m=1}^{\infty} m(N\varepsilon)^m = \frac{N\varepsilon}{(N\varepsilon - 1)^2}$$

Chaque élément non recherché a ici un poids donné par ε . La somme sur m court ici sur le nombre de mesures effectuées. Le nombre moyen de mesure à effectuer décroît exponentiellement quand $N\varepsilon$ tend vers zéro, et il diverge quand $N\varepsilon$ tend vers un. Un dernier ordre de grandeur intéressant du point de vue efficacité est celui de la valeur $N\varepsilon$ à partir de laquelle le nombre moyen de mesures à effectuer devient supérieur à une seule mesure. Cette valeur est

$$N\varepsilon = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} \approx 0.38,$$

ce qui laisse une large marge de manœuvre en termes d'incertitude expérimentale sur l'état en sortie de notre algorithme de Grover.

9.4 Réalisation d'une porte de Hadamard

On se concentre dans cette partie sur la porte d'Hadamard. Rappelons que la superposition cohérente d'états que l'on obtient après réalisation d'une porte d'Hadamard possède deux propriétés remarquables.

- La première est qu'elle pointe à poids égaux tous les éléments de la base de données. C'est grâce à cette propriété que l'on pourra faire basculer rapidement le spin vers un élément donné.
- La seconde vient aussi de la symétrie de la superposition d'états. En effet, cette dernière étant parfaite entre les différents états de base, la procédure qui permet de faire basculer le spin ne va dépendre que du drapeau que l'on souhaite trouver dans la base de données (et non pas de l'état de départ qui sera de fait toujours le même, c'est-à-dire la superposition cohérente d'états en sortie de la porte d'Hadamard). C'est pour cela que l'*Oracle* peut opérer de manière systématique et permettre de réaliser un algorithme de Grover.

9.4.1 Porte d'Hadamard pour un qubit

Dans le cas d'un qubit, l'Hamiltonien décrivant la manipulation peut être écrit en fonction des deux matrices de Pauli à coefficients réels :

$$H_{qb} = \pi\hbar\delta \hat{\sigma}_z + \pi\hbar\Omega \hat{\sigma}_x = \pi\hbar \begin{pmatrix} -\delta & \Omega \\ \Omega & +\delta \end{pmatrix},$$

où $\hat{\sigma}_x$ et $\hat{\sigma}_z$ sont respectivement les représentations du qubit suivant les axes (0x) et (0z), dans la base données par l'axe de quantification (0z). Ainsi la forme de la trajectoire d'évolution du

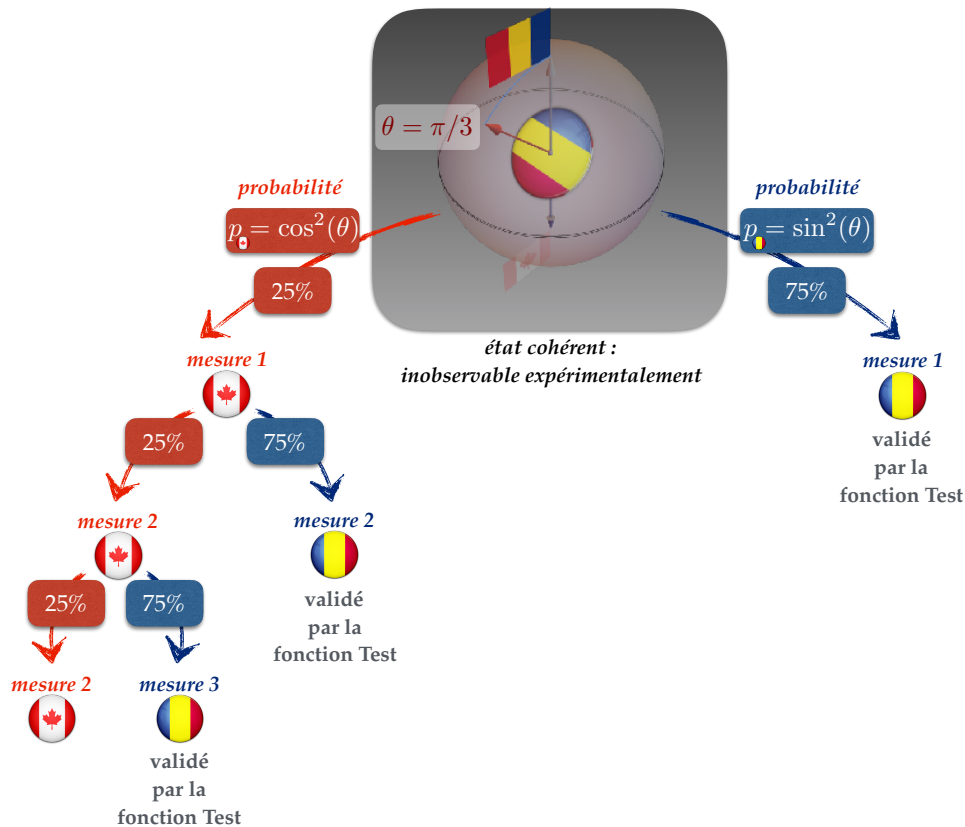


Figure 9.5: Mesures successives d'un état cohérent après une finalisation de l'algorithme de Grover, jusqu'à ce que la fonction Test confirme que l'état mesuré est la bonne solution. Dans cet exemple j'ai très largement exagéré le poids sur l'état non souhaité (c'est-à-dire l'erreur expérimentale). Ainsi la probabilité de mesurer le mauvais drapeau est de 0.25 soit 25% après la première mesure. On constate néanmoins, sur l'arbre de la figure, que la probabilité de mesurer une seconde fois le mauvais drapeau est de 0.25^2 soit 6,25%. Après le troisième essai cette probabilité devient 0.25^3 soit 1,56%. Elle décroît donc très rapidement (exponentiellement).

spin ne dépend que du rapport Ω/δ . En effet plus ce rapport est grand, plus l'amplitude des oscillations sur la sphère de Bloch est grande puisque la puissance du champ impliqué dans la transition correspondant à la valeur Ω devient plus grande devant le gap en énergie 2δ entre les deux états de base. Quant aux valeurs absolues des deux paramètres, elles vont jouer sur la période temporelle d'oscillation notée $\tau_{2\pi}$. En effet, plus ces valeurs seront importantes, plus le spin aura une précession rapide sur la sphère de Bloch. J'ai représenté en vert foncé sur la figure 9.6 des oscillations entre un des deux états de spin et un état de Hadamard (point d'équiprobabilité de mesurer l'un ou l'autre des états). La flèche verte pointant sur un point de l'équateur représente ici l'état en sortie de la porte d'Hadamard pour un qubit et on constate qu'en ce point, il est possible en partant du pôle Nord (respectivement du pôle Sud) de réorienter continument la trajectoire de manière à la rediriger vers le pôle Sud (respectivement vers le pôle Nord) de la sphère.

Généralisation à un pseudo-qubit

Il est tentant de vouloir généraliser la représentation de l'évolution par des trajectoires au cas d'un degré de liberté à plus de deux états de base. Un tel degré de liberté évolue alors dans un espace vectoriel de dimension plus grande. De fait, la difficulté est qu'il n'est pas possible, dans le cas d'un spin $I = 3/2$ par exemple, de s'imaginer une hypersphère de type Bloch de dimension 6 dans un espace de dimension 7, laquelle posséderait quatre pôles correspondant à nos états de base de spin nucléaire. Il est donc nécessaire de trouver une autre représentation qui illustre de manière équivalente la réalisation de nos portes quantiques par des trajectoires. Une proposition d'astuce que je donne ici, est de remarquer qu'une porte quantique consiste à faire évoluer un état initial vers un second état souhaité. De fait, en formant une base à partir de ces deux états on peut retrouver l'équivalent de notre sphère de Bloch précédente pour représenter notre trajectoire. Néanmoins, l'état d'Hadamard n'est pas orthogonal à l'état de départ, et c'est pourquoi ces deux états sont des générateurs de notre sphère de Bloch qui ne forment cependant pas une base. Il faut alors construire le pôle Sud de la sphère de Bloch qui sera le seul orthogonal à l'état initial, qui se trouve dans le plan vectoriel généré par l'état de départ et celui en sortie de la porte d'Hadamard⁸. Finalement, les deux états des pôles forment un espace vectoriel décrivant un degré de liberté qui s'apparente à un qubit, et que l'on nommera pseudo-qubit. On a donc représenté sur la figure 9.6 des oscillations entre un état de départ et l'état issu de la port d'Hadamard pour des pseudo-qubits de différentes dimensions⁹. L'état issu de la porte d'Hadamard étant une superposition de tous les états de

⁸ Notons que ce pôle Sud n'a pas de sens physique particulier puisque ce n'est pas un état de base mesurable, c'est-à-dire que ce n'est pas un état indexant notre base de données.

⁹ Dire que le degré de liberté est de grande dimension est ici un abus de langage puisque c'est l'espace dans lequel il évolue qui est de grande dimension.

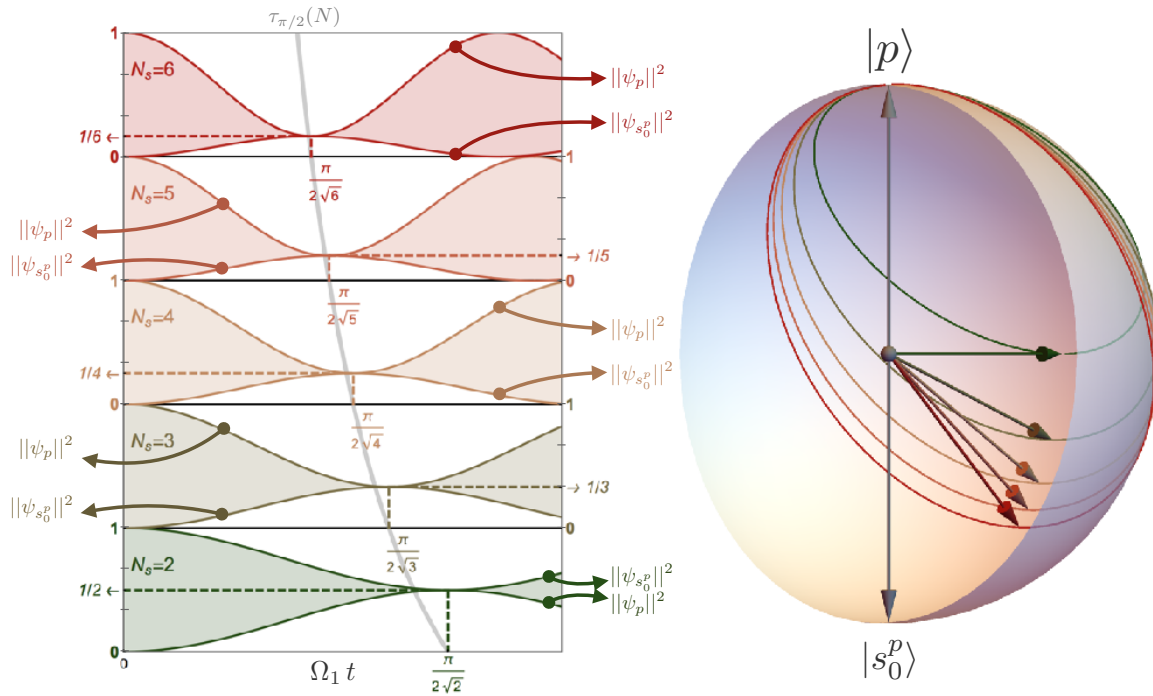


Figure 9.6: Cette figure représente des oscillations entre un état de départ $|p\rangle$ et l'état en sortie de la porte d'Hadamard $|s\rangle$ pour des degrés de liberté de dimensions (de valuation) N_s différentes. Ces degrés de liberté se comportant comme des pseudo-qubits et ils peuvent donc être représentés sur des sphères de Bloch. On trace donc à gauche pour chacun des degrés de liberté deux courbes dont celle du bas correspond à la probabilité de mesurer l'état $|p\rangle$: $\|\psi_p\|^2$ alors que celle du haut correspond à la probabilité de mesurer l'un des autres états de base (donc de ne pas mesurer $|p\rangle$). On trace la période de demi-oscillation $\tau_{\pi/2}$ en fonction de N_s dans le cas où la différence d'énergie entre deux états de base successifs est une constante du problème. On voit alors qu'il est nécessaire de décrire de plus en plus grandes oscillations au fur et à mesure que N_s croît. Il peut sembler paradoxal que le temps d'oscillation soit de plus en plus court mais ça ne l'est pas parce que l'énergie moyenne utilisée par terme de fluctuation entre deux états de base croît proportionnellement à N_s .

base à poids égaux, et le pôle Sud étant une superposition de l'ensemble des états excepté celui de départ, il prendra un poids plus grand que le pôle Nord dans l'état issu de la porte d'Hadamard. C'est pourquoi ce dernier est d'autant plus proche du pôle Sud que le degré de liberté est de grande dimension. Ainsi pour généraliser la trajectoire décrite pour un qubit, il suffit à priori de décrire une oscillation plus large entre l'état de départ noté $|p\rangle$ et l'état orthogonal étant une superposition entre les états restants : $|s_0^p\rangle$. On doit donc jouer sur le rapport Ω/δ de l'Hamiltonien décrivant notre pseudo-qubit :

$$H_{pqb} = \delta (|p\rangle\langle p| - |s_0^p\rangle\langle s_0^p|) + \Omega (|p\rangle\langle s_0^p| + |s_0^p\rangle\langle p|)$$

Néanmoins, le problème rédhitoire ici est que la transition entre les états $|p\rangle$ et $|s_0^p\rangle$ implique de manipuler la transition entre l'état $|p\rangle$ et tous les autres, ce qui n'est pas possible expérimentalement comme discuté précédemment. Même si cela était possible, cela impliquerait d'utiliser des fréquences de champ de plus en plus grandes en fonction de la dimension du spin, ce qui ne serait pas nécessairement satisfaisant.

9.4.2 Porte de Hadamard pour un qudit

Bien que l'on ne soit donc pas capable de reproduire pour un qudit une oscillation rigoureusement équivalente à celle représentée pour un qubit, il est possible de garder comme outil de représentation les trajectoires sur notre nouvelle sphère introduite précédemment, et de tout simplement considérer de nouvelles trajectoires. En effet, le fait de ne pouvoir induire des fluctuations qu'entre des états de base successifs présuppose ici qu'il n'est pas possible de considérer notre qudit comme un pseudo-qubit. Autrement dit, il est impossible de faire évoluer ce dernier sur une sphère de type Bloch. Pour réaliser notre porte d'Hadamard, nous sommes donc contraints de trouver des trajectoires qui vont devoir sortir de notre nouvelle sphère. À cet égard, j'utilise un algorithme de minimisation numérique se basant sur deux critères. Pour les comprendre il faut remarquer qu'une telle trajectoire non confinée sur la sphère est nécessairement à l'intérieur de cette dernière. En effet, cela revient à dire que l'on a une perte de poids sur l'état de pseudo-qubit décrit par la sphère, cette perte de poids étant proportionnelle à l'éloignement de la surface de la sphère. Il est donc possible de décrire généralement tout état de qudit comme :

$$|\psi\rangle = r (\cos \theta |p\rangle + \sin \theta \exp(i \varphi) |s_0^p\rangle) + (1 - r) s_{\perp}^p,$$

où s_{\perp}^p est la composante de l'état orthogonale au plan vectoriel représenté par la sphère. Ainsi les deux critères que l'on utilise pour trouver une évolution vers un état d'Hadamard sont, plutôt que de sonder les composantes sur tous les états :

- d'analyser les valeurs θ et φ associées à la projection de l'état $|\psi\rangle$ sur la sphère.
- la valeur de r qui lorsqu'elle est égale à 1 signale que la trajectoire entre en contact avec la sphère.

De fait, si l'on cherche des trajectoires périodiques, on peut distinguer deux périodes remarquables :

- la période d'oscillation entre l'intérieur et la surface de la sphère : oscillation de r .
- la période d'oscillation sur la sphère : oscillations de θ et φ .

9.4.3 Trajectoire du spin nucléaire durant l'algorithme de Grover

On en revient maintenant au cas de notre spin nucléaire $I = 3/2$ ayant accès à quatre états de base indépendants. Afin de représenter l'ensemble des quatre portes d'Hadamard menant d'un état de base à la superposition d'états en sortie de la porte, on peut se munir dans la logique de ce qui précède de quatre sphères dont les pôles Nord sont les états de bases du spin nucléaire, et les pôles Sud les états orthogonaux à ces derniers par rapport à l'état unique en sortie de la porte d'Hadamard. Remarquons que chacune des sphères représente ici une surface de dimension 2 alors que l'ensemble d'entre elles forment une hypersurface de dimension 7, du fait qu'elles se croisent en un unique point central qui n'est autre que celui en sortie de la porte d'Hadamard¹⁰ (voir figure 9.7). Pour conclure, notons que le *detuning* prend un sens géométrique grâce à cette représentation puisque qu'il consiste à déphaser le pôle Sud de la sphère de Bloch correspondant à l'état de base recherché, de manière à annihiler sa contribution et donc celles des états non souhaités en sortie. Ceci se traduit donc par une redirection de l'état du spin vers le pôle Nord recherché.

9.4.4 Conclusion

Ainsi l'algorithme de Grover peut être imagé comme une ballade dans un vaste espace vectoriel qui se résume comme suit. Partant du pôle Nord d'une des sphères, étant ici un état de base, on manipule notre système de manière à décrire une oscillation entre ce pôle Nord et l'état

¹⁰ Notons que les quatre pôles Nord sont orthogonaux les uns aux autres, que l'état d'Hadamard est le point de contact commun à toutes les sphères, et que les pôles Sud ne sont pas orthogonaux entre eux et génère un espace vectoriel de dimension $4 - 1 = 3$.

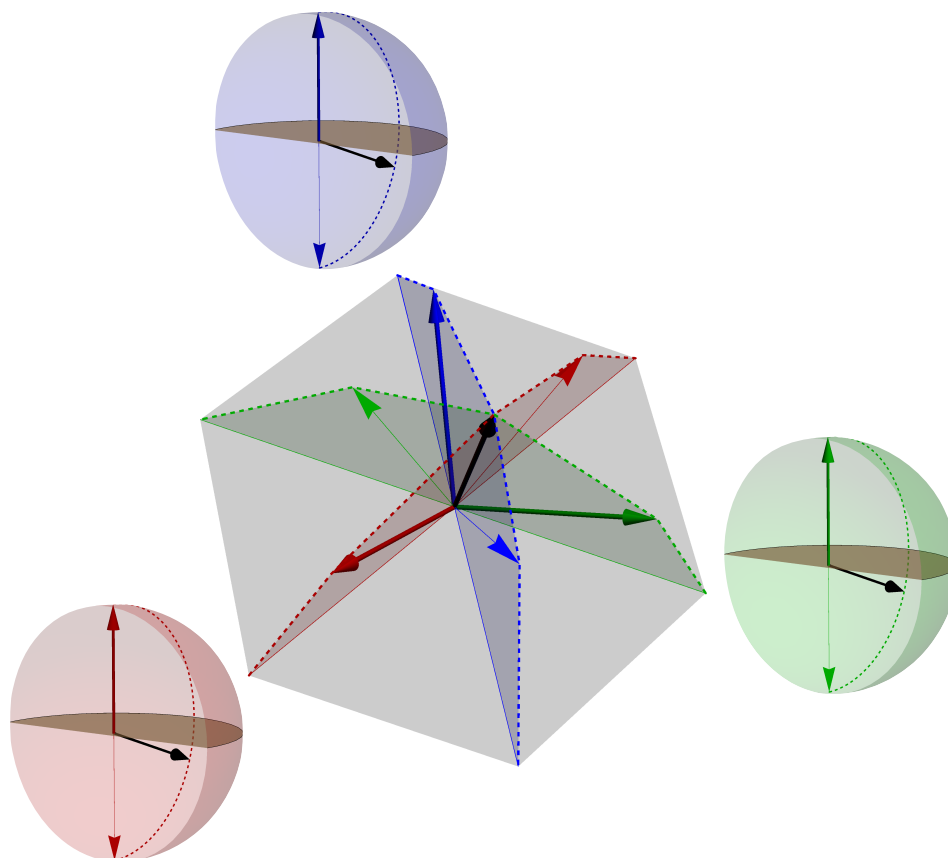


Figure 9.7: On propose ici une représentation schématique de l'espace vectoriel du spin nucléaire lorsque trois des quatre états de base interviennent. On a représenté ici les trois sphères avec leur pôle Nord correspondant aux états de base. L'état en sortie de la porte d'Hadamard est représenté en noir sur chacune des sphères. Les lignes en pointillés sont une coupe des sphères le long du méridien associé aux phases relatives $\varphi = 0$. Au centre se trouve la représentation de l'ensemble des coupes en termes d'espace vectoriel. On retrouve donc les trois pôles Nord qui sont des états orthogonaux générant un espace de dimension 3. L'état central d'Hadamard est bien le point de croisement entre les lignes en pointsillés qui sont les représentations des coupes sur les sphères. Enfin, les plans sont les représentations vectorielles des disques à l'intérieur des pointsillés. Ces plans se croisent quant à eux en une droite vectorielle dont le générateur est l'état issu de la porte d'Hadamard. Cette représentation au centre est intuitive, mais elle ne représente pas les deux phases relatives manquantes et ne permet donc pas de visualiser les trajectoires des oscillations décrivant les portes d'Hadamard.

d'Hadamard qui est le point de contact entre toutes les sphères. De plus, notre trajectoire passe par ce point de contact tangentiellement et horizontalement sur toutes les sphères. Ainsi l'algorithme de Grover consiste à, voulant atteindre le pôle Nord d'une autre sphère, dévier cette trajectoire vers le pôle recherché. Afin de dévier notre trajectoire, la porte d'Hadamard permet de par sa symétrie, à l'*Oracle* d'opérer sur le paramètre de *detuning* $\delta_{det,n}$ associé à l'état recherché pour pouvoir rediriger la trajectoire vers le pôle Nord de la sphère associée à l'état de base recherché.

Conclusion

Le système que forme la molécule $TbPc_2$ et que j'ai eu la chance de pouvoir étudier durant cette thèse, est donc composé de trois sous-structures dont chacune joue un rôle essentiel dans l'implémentation de l'algorithme de Grover. Plus précisément c'est par le biais des interactions en cascade entre ces sous-structures que l'on est capable indépendamment l'un de l'autre et de manière complémentaire, de lire et manipuler le spin nucléaire. Dans cette conclusion je remonte de sous-structure en sous-structure afin de rappeler comment le spin nucléaire se trouvant au cœur de la molécule permet d'implémenter un algorithme quantique.

En effet, nous avons vu dans le chapitre 9 que le noyau dont le degré de liberté est un spin $I = 3/2$ peut être manipuler par application de trois champs électriques, dont chacun est induit par un générateur. Chacun de ces champs permet ainsi d'induire un mode d'oscillation du moment dipolaire du spin électronique, et donc d'induire des fluctuations quantiques entre deux états successifs de base de notre spin nucléaire. Ce sont ces fluctuations quantiques qui permettent de réaliser un algorithme quantique de Grover adapté à la recherche d'un élément dans une base de données non triée.

La seconde couche est alors le spin électronique étudié dans le chapitre 7. Ce spin électronique est un moment magnétique se comportant comme un spin Ising. En effet, du fait de l'influence du potentiel coulombien des ligands, le moment magnétique de ce dernier peut s'orienter vers le haut, ou vers le bas de l'axe médian ($0z$) passant par les ligands. Ce spin électronique peut alors être manipuler en balayant de manière dynamique un champ magnétique suivant l'axe ($0z$), ce qui a pour effet d'induire de manière stochastique des retournements du spin. Les quatre valeurs de retournement possibles du spin électronique dépendent de l'état du spin nucléaire, ce qui permet de faire remonter l'information quant à l'état de ce spin nucléaire jusqu'à la seconde sous-structure formée par le spin électronique.

Ceci nous amène donc naturellement à la troisième sous structure étant la boîte quantique étudiée dans le chapitre 8. Cette dernière se trouve sur la première couche électronique vacante du ligand, laquelle est en contact avec deux électrodes, et une grille permettant d'ajuster le potentiel chimique de la boîte quantique. Le spin de la boîte quantique est soumis au champ induit par le spin électronique, lequel était soumis au champ du spin nucléaire. Ainsi par l'intermédiaire de la seconde couche, le spin de la boîte quantique acquiert l'information sur l'état de spin nucléaire. Cette information peut donc être lue par une mesure de magnéto-conductance à travers la boîte quantique. La conductance lue dépend donc de l'état du spin de la boîte quantique, et donc de fait aussi de celui du spin électronique qui l'influence. Les valeurs de champ associés aux sauts de cette conductance permettent finalement de remonter à l'état du spin nucléaire.

Finalement, la toute dernière couche de notre système n'est autre que Clément Godfrin opérant sur l'aimant moléculaire. Ce dernier applique donc les champs électriques permettant de manipuler le spin nucléaire, de manière à induire des fluctuations quantiques permettant d'implémenter l'algorithme de Grover. Il laisse ainsi ces champs électriques faire fluctuer notre spin électronique pour qu'il influence à son tour le spin nucléaire. Parallèlement à cela, l'information sur le spin nucléaire se transmet au spin électronique, avant de finalement remonter jusqu'à la boîte quantique. Clément G. peut alors extraire l'information en balayant un champ magnétique et en mesurant les sauts de conductances associés. La boucle est ainsi bouclée.

Mise en œuvre d'un algorithme de Grover par manipulation d'un aimant moléculaire unique

Un algorithme quantique utilise des propriétés quantiques telle que la superposition d'états, de manière à offrir des méthodes de résolution de problèmes particuliers outrepassant les approches classiques. De tels algorithmes sont développés pour des problèmes de cryptographie, recherche, optimisation, simulation, et d'inversion de grandes matrices. Nous implémentons ici un algorithme de Grover, permettant de trouver un élément dans une liste non classée. Cet algorithme est mis en œuvre sur un spin nucléaire $I = 3/2$ se trouvant au cœur d'un transistor à aimant moléculaire unique. La manipulation cohérente du qudit associé au spin nucléaire est ici uniquement assurée par des champs électriques oscillants. L'application de l'algorithme de Grover est assurée par la construction via une porte de Hadamard, d'une base de données consistant en une superposition cohérente des différents états de la base. La réalisation de l'algorithme consiste alors, par manipulation d'une unique radio-fréquence à sélectionner un état dans cette base de données. La méthode étudiée ici est universelle et peut donc être appliquée à tout qudit dont les transitions en énergie entre deux niveaux successifs sont toutes inégales deux à deux.



Operating Quantum States in Single Magnetic Molecules: Implementation of Grover's Quantum Algorithm

C. Godfrin,^{1,2} A. Ferhat,^{1,2} R. Ballou,^{1,2} S. Klyatskaya,³ M. Ruben,³ W. Wernsdorfer,^{1,2,4,*} and F. Balestro^{1,2,5,†}

¹CNRS Institut Néel, Grenoble F-38000, France

²Université Grenoble Alpes, Institut NEEL, Grenoble F-38000, France

³Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

⁴Physikalisches Institut, Karlsruhe Institute of Technology, D-76131 Karlsruhe, Germany

⁵Institut Universitaire de France, 103 Boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

(Received 17 July 2017; published 2 November 2017)

Quantum algorithms use the principles of quantum mechanics, such as, for example, quantum superposition, in order to solve particular problems outperforming standard computation. They are developed for cryptography, searching, optimization, simulation, and solving large systems of linear equations. Here, we implement Grover's quantum algorithm, proposed to find an element in an unsorted list, using a single nuclear $3/2$ spin carried by a Tb ion sitting in a single molecular magnet transistor. The coherent manipulation of this multilevel quantum system (qudit) is achieved by means of electric fields only. Grover's search algorithm is implemented by constructing a quantum database via a multilevel Hadamard gate. The Grover sequence then allows us to select each state. The presented method is of universal character and can be implemented in any multilevel quantum system with nonequal spaced energy levels, opening the way to novel quantum search algorithms.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.187702

Introduction.—A quantum algorithm is a finite succession of unitary transformations performed on an initially prepared quantum state that aims to generate a final quantum state encoding the answer to a problem. The concept has attracted considerable attention after the discovery in 1994 by Shor describing that such an algorithm can factorize an integer with an exponentially smaller number of operations than any known classical algorithm [1]. A great deal of effort has been devoted since then to find new powerful quantum algorithms and to implement them in actual devices. Toward this goal, a variety of possible prototypes of a quantum bit (qubit) have been proposed [2–6] including nuclear spin systems [7–11], and experimental proofs of concept of quantum algorithms have been worked out [12–21]. A number of quantum algorithms have been formulated [22], among which one distinguishes those specifically simulating quantum systems, initially suggested by Feynman [23], and those relying on quantum Fourier transforms, such as Shor's algorithm for integer factorization [1]. The third main category of quantum algorithms incorporates the amplitude amplification discovered in 1997 by Grover to search an element in an unsorted list [24,25]. A few years later, a theoretical study proposed the implementation of this algorithm using a molecular magnet [26]. The Grover algorithm first creates an initial equal superposition of states by means of a Hadamard gate. Then it iteratively applies a quantum oracle to negate the amplitude of the searched state followed by a diffusion transform that inverts each amplitude about the average. Grover's algorithm was

proven to be quadratically faster than any classical search algorithm: After a number of iterations close to the square root of the length of the database, the final state collapses onto the searched state with a high probability. In previous experiments, the proof of concept of Grover's algorithm was demonstrated with nuclear magnetic resonance experiments on two [19,20] or three [21] entangled qubits, involving, respectively, four and eight states. A fundamentally different approach to the Grover algorithm was proposed in 1998 that does not make use of entangled qubits nor of a quantum oracle [27]. Instead, it was proposed to implement the algorithm into multilevel systems and to proceed by controlled time evolution of the wave functions of the different involved levels by driving Hamiltonians. Herein, we present the implementation of this approach using a single nuclear spin $I = 3/2$ [28]. After describing this four-level qudit, we present the coherent manipulation of each transition. Finally, the experimental implementation of the multilevel Grover algorithm is described consisting of two subsequent quantum gate operations: (i) A Hadamard gate creates the quantum directory by a coherent superposition of all the states, and (ii) the Hamiltonian of a unitary evolution will then make the system evolve to the desired state.

Reading out nuclear spin states.—All experimental results presented in this work were obtained via electric transport measurements through a three-terminal single-molecule magnet transistor. The device presented in Fig. 1(a) consists of a bis(phthalocyanine)terbium (III) single molecular magnet (SMM) (TbPc₂), contacted to two

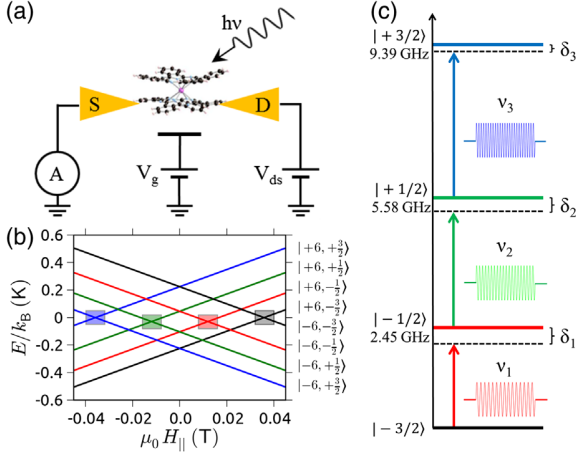


FIG. 1. (a) TbPc_2 molecular spin transistor schematic with source, drain, and gate electrodes: The Pc ligand connected to the source and drain is the readout quantum dot, allowing us to detect the nuclear spin state carried by the Tb^{3+} ion of TbPc_2 [11,31]. Microwave pulses allow a coherent manipulation of the nuclear spin carried by the ion via the ac Stark effect [32]. (b) Zeeman diagram of the molecule. The four colored squares indicate the anticrossing positions. By sweeping back and forth the magnetic field, a QTM is possible at these four positions. The electronic spin conductance dependence of the transistor enables us to read out the nuclear spin states. (c) Energy diagram of the four nuclear spin states. The quadrupole component in the hyperfine coupling enables an independent manipulation of each transition. We define the frequency of the microwave pulse ν_n that drives the $n-1 \leftrightarrow n$ transition and the detuning δ_n between the transition and microwave pulse frequency. Energy level values are taken for an external magnetic field $\mu_0 H_{\parallel} = -60$ mT. The color code from bottom to top is black for nuclear spin state $|-3/2\rangle$, red for $|-1/2\rangle$ and the transition from $|-3/2\rangle$ to $|-1/2\rangle$, green for $|1/2\rangle$ and the transition from $|-1/2\rangle$ to $|1/2\rangle$, and blue for $|3/2\rangle$ and the transition from $|1/2\rangle$ to $|3/2\rangle$.

gold electrodes by using the electromigration technique [29]. The heart of the molecule is a Tb^{3+} ion that is eightfold coordinated by two phthalocyanine (Pc) ligands. It exhibits an electronic configuration $[\text{Xe}]4f^8$ with a total spin $S = 3$ and a total orbital momentum $L = 3$. A strong spin-orbit coupling yields an electronic ground state spin with a total angular magnetic moment $J = 6$. In addition, the ligand field generated by the two Pc ligands lifts the degeneracy of the $J = 6$ multiplet, leading to an energy gap of the order of 600 K from the ground state doublet $m_J = \pm 6$ compared to $m_J = \pm 5$. Because the measurements are performed at a very low temperature (electron temperature $T_{\text{el}} = 50$ mK), the electronic spin can be considered as a ± 6 Ising spin with a uniaxial anisotropy axis perpendicular to the Pc plane [Fig. 1(a)]. In addition to the electronic spin, the monoisotopical $^{159}\text{Tb}^{3+}$ ion carries a nuclear spin $I = 3/2$. The hyperfine interaction of $A \approx 24.9$ mK [30] between the electronic and the nuclear spin results in a fourfold level splitting of each electronic spin state as presented in the Zeeman diagram [Fig. 1(b)]. The quadrupole term

$P \approx 14.4$ mK of the hyperfine coupling yields an unequal energy level spacing between the four nuclear spin states, resulting in three different resonance frequencies $\nu_1 \approx 2.45$ GHz, $\nu_2 \approx 3.13$ GHz, and $\nu_3 \approx 3.81$ GHz [Fig. 1(c)]. Off-diagonal terms in the ligand-field Hamiltonian give rise to a finite tunnel probability from one electronic spin state into the other, conserving the nuclear spin state. The colored rectangles in Fig. 1(b) indicate the position of the avoided level crossings where quantum tunneling of the magnetization (QTM) can occur. We previously reported that the magnetic moment of both the single electronic and nuclear spin can be read out via transport measurements [11,31] and that the coherent manipulation of a single nuclear spin can be performed using electric fields only [32]. In solid state devices, the readout and coherent manipulation of a nuclear spin was also achieved for nitrogen-vacancy centers in diamond [9] and an ionized ^{31}P donor in silicon [10].

The SMM transistor is cooled down using a dilution refrigerator. Using a 3D vector magnet, magnetic fields $\mu_0 H_{\parallel}$ parallel to the easy axis of the TbPc_2 are applied. Microwave pulses of frequency ν_{rf} , amplitude E_{rf} , and duration τ_{rf} are applied via an antenna in the vicinity of the device using two different microwave setups detailed in Supplemental Material [33]. For Rabi (Fig. 2), Ramsey, and Hahn echo experiments (see [33]), we used a monochromatic pulse synthesized by a Rhode & Schwarz SMA100A generator with an arbitrary wave generator (AWG) external pulse modulation. To perform Hadamard gates and demonstrate the Grover algorithm implementation, we used a Tektronix AWG7122B to synthesize the pulse sequences point by point. Initialization, coherent manipulation, and readout of the single nuclear spin use the following cycle: First, the external magnetic field is swept from $+60$ to -60 mT at 100 mT/s [Fig. 1(b)]. If a QTM transition is measured, depending on the field value at which it occurs, the respective nuclear spin state can be accessed. Second, at a constant external magnetic field $\mu_0 H_{\parallel} = -60$ mT, a microwave electrical pulse is applied. Through the ac Stark effect, the hyperfine interaction A is ac modulated. As a result, the nuclear spin undergoes an ac effective magnetic field with amplitude B_{eff} up to 300 mT [32]. Finally, the resulting state is detected by sweeping back the external magnetic field from -60 to $+60$ mT at 100 mT/s. As a QTM event depends on the Landau Zener probability [35–37], the entire sequence is rejected when no QTM transition is detected. After repeating this procedure 1000 times for each pulse sequence, we yield the transition probability between the nuclear states i and j :

$$P_{i,j} = \frac{N_{i,j}}{\sum_n N_{i,n}}, \quad (1)$$

where $N_{i,j}$ is the number of events of initial state i and final states j . First, we study each nuclear spin transition separately. The transition Hamiltonian in the rotating frame is given by

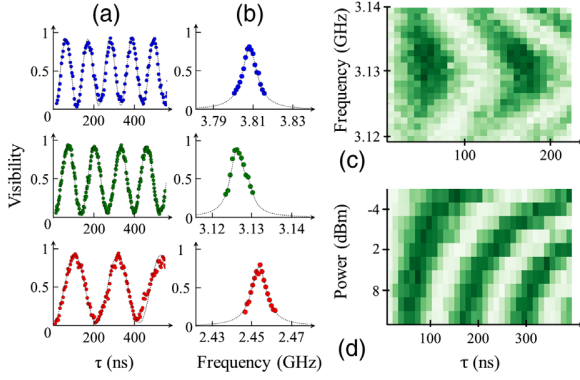


FIG. 2. (a) Rabi oscillations: The frequency of the oscillations can be tuned from 1.5 to 8 MHz (see [33]). Each color represents a qubit transition: from bottom to top, transitions 1, 2, and 3, respectively, in red, green, and blue. (b) By recording the maximum of visibility of the Rabi oscillation as a function of the detuning, we measure the resonance shape of the three transitions. (c) Visibility of the second state as a function of the pulse length and frequency. The detuning increases the frequency of the oscillation and decreases the maximum of visibility. (d) Visibility of the second state as a function of the pulse length and power. A linear dependence of the Rabi frequency as a function of the square root of the pulse power is measured.

$$H_{\text{qubit}} = \pi\hbar(\delta\sigma_z + \Omega\sigma_x) = \pi\hbar \begin{pmatrix} \delta & \Omega \\ \Omega & -\delta \end{pmatrix}, \quad (2)$$

where σ_k are the Pauli matrices, $\delta = \nu_{qb} - \nu_{rf}$ is the detuning between the pulse and the spin transition, and $\Omega = g\mu_N B_{\text{eff}}/\hbar$ is the Rabi frequency. At resonance ($\delta = 0$), the state of the qubit will rotate around the x axis of the Bloch sphere at the frequency Ω , resulting in a coherent oscillation between the population of the two states of the qubit. The visibility, defined as $V_{ij} = P_{i,j} + P_{j,i}$, as a function of the pulse length for the three frequencies of the nuclear spin state ($\nu_1 = 2.452$ GHz, $\nu_2 = 3.128$ GHz, and $\nu_3 = 3.799$ GHz), is displayed in Fig. 2(a). These oscillations exhibit a high-fidelity coherent control of each nuclear spin transitions. As presented in Fig. 2(d) and in detail in Ref. [33], the Rabi frequency fits linearly with the microwave amplitude, as theoretically predicted. The detuning can also be adjusted by pitching the microwave pulse frequency. As shown in Figs. 2(b) and 2(c), the higher the detuning, the lower the oscillation visibility and the higher the oscillation frequency. These results show that the molecular magnet single nuclear spin transistor geometry is a three-qubit system, where all the dynamic parameters can be tuned. Furthermore, we measured coherence times of the order of a millisecond (see [33]), which allow us to make more than a thousand coherent spin manipulations before decoherence processes set in.

Grover algorithm implementation.—In order to benefit from quantum parallelism and to implement Grover's research algorithm, the different transitions were driven simultaneously using a multichromatic microwave pulse.

We make use of the generalized rotating frame [28] to treat the interaction of a multilevel system with a multichromatic pulse. Making the assumption of a near-resonance condition for each pulse frequency and the rotating wave approximation, the Hamiltonian H_{qd} of a four-state qutrit system driven by a pulse composed of three frequencies is

$$H_{qd} = \pi\hbar \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 & 0 & 0 \\ \Omega_1 & 2\delta_1 & \Omega_2 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 2\delta_2 & \Omega_3 \\ 0 & 0 & \Omega_3 & 2\delta_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

where δ_n and Ω_n are, respectively, the frequency detuning and the Rabi frequency of the n th transition. In this frame, the Hamiltonian is time independent. All unitary operations can be described via the evolution operator:

$$U = e^{-iH_{qd}t/\hbar}. \quad (4)$$

The first gate of Grover's algorithm, the Hadamard gate, creates a quantum database, i.e., prepares the system in a coherent superposition of all the nuclear spin states:

$$|\Psi(\tau)\rangle = U(\tau)|\Psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} |n\rangle, \quad (5)$$

where τ is the pulse length that creates the superposition and $|\Psi_i\rangle$ the initial state. In the generalized rotating frame formalism, it is mandatory to find a combination of $2N - 1$ parameters ($N - 1$ for Ω_n , $N - 1$ for δ_n , and the evolution time) that satisfies this equation. Note that both the phase and population of all states must be equal. Parameters were obtained using a variance minimization simulation of the population and phase. The desired pulse was synthesized point by point using a 24 GS/s AWG.

In this section, the visibility is defined as $V_{i,j} = P_{i,j}$. First, starting from the initial state $|+1/2\rangle$, we applied the Hadamard gate to states $|+1/2\rangle$ and $|-1/2\rangle$ yielding a two-state coherent superposition. Whereas a $\pi/2$ pulse creates a superposition of two states with a phase difference of π , the Hadamard gate with a detuning equal to the transition rate ($\delta = \Omega$) ensures a state population and phase equality. As shown in Fig. 3(a), this is obtained starting from the $|+1/2\rangle$ state and driving the second transition with the set of parameter $\delta_2 = \Omega_2 = 3.1$ MHz and a pulse length of 115 ns. Next, a three-state coherent superposition is presented in Fig. 3(b), starting from the $|-1/2\rangle$ state and driving the first and second transitions, using $\delta_1 = \Omega_1 = \Omega_2 = 2.4$ MHz. Because of the Hamiltonian's symmetry, the $|-3/2\rangle$ and the $|+1/2\rangle$ state have the same dynamics. Finally, for the four-state superposition, we started with the $|+1/2\rangle$ state. The set of parameters

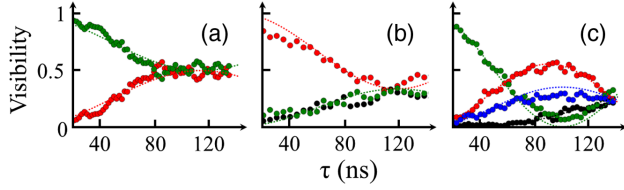


FIG. 3. Evolution of the nuclear spin state population as a function of the microwave pulse length. The color code is the same as used for Fig. 1. From left to right, we show that we are able to create coherent superposition of two, three, and four single nuclear spin states. For the two- (a) and three-state (b) superpositions, we choose experimental parameters that ensure the same phase for all the states when they have the same population, leading to the so-called Hadamard gate.

$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 0$; $\Omega_1 = 2.1$ MHz; $\Omega_2 = 4.2$ MHz; $\Omega_3 = 3.1$ MHz yielded a coherent superposition with a pulse length of 140 ns [Fig. 3(c)]. However, for this coherent superposition, each state has a different phase.

These measurements show that this system can be used as a four-state quantum directory. The second gate of Grover's algorithm is used to amplify the population of a researched state. This can be achieved by creating a resonant condition in between the superposed state and the researched state. Under this condition, the system will oscillate between these two states and, after a half period of oscillation, will be in the researched state. Note that this unitary evolution has a \sqrt{N} dependence of the period:

$$\tau = \frac{\sqrt{N}}{4\Omega} \quad (6)$$

as detailed in Ref. [33]. Experimentally, this resonant condition is obtained by applying a specific energy to the researched state. In the rotating frame, this means a specific detuning. In the general case of an N -element database, the resonant condition is

$$\langle s | H_{qd} | s \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle m | H_{qd} | n \rangle, \quad (7)$$

where $|s\rangle$ is the researched state. For three states, this expression leads to

$$\delta_s = \frac{\Omega_1 + \Omega_2 + \delta_1 + \delta_2}{3}. \quad (8)$$

If we apply a detuning only to the researched state, the condition is

$$\delta_s = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2}. \quad (9)$$

In order to synthesize the microwave pulse sequence with amplitude and phase control, we use a 24 GS/s AWG. Starting from the $|-1/2\rangle$ state, the Hadamard gate is first applied to create the three-state coherent superposition as

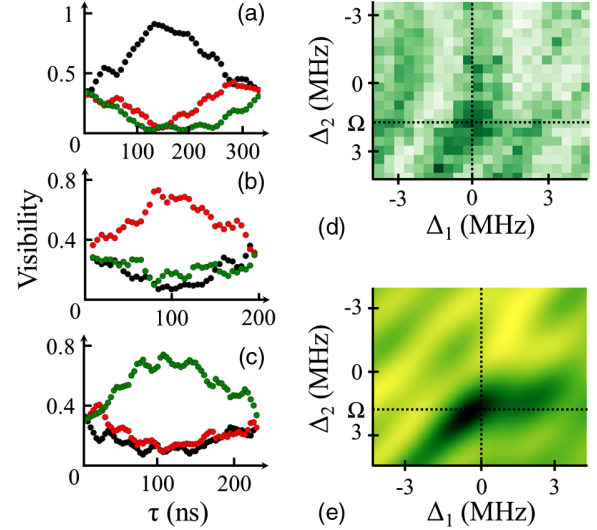


FIG. 4. Grover evolution. Dynamic of the population in a function of the unitary evolution pulse length. Starting from a superposed three states [see Fig. 3(b)], obtained using a Hadamard gate, we show that we are able to create an oscillation between this superposed state and a desired state. Depending on the detuning we choose to apply in this sequence, the population from either the black $|-3/2\rangle$ (a), the red $|-1/2\rangle$ (b), or the green $|+1/2\rangle$ (c) state increases. The Hadamard gate followed by this unitary evolution represents the implementation of Grover's algorithm. Experimental (d) and theoretical (e) visibility as the function of the two pulse frequencies at a fixed pulse duration. The visibility is maximized when the resonant condition is satisfied.

presented in Fig. 3(b). Then, the second pulse is generated with the same power (same Ω) but with a modification of the frequency in order to satisfy the resonant condition. The pulse parameters ($-\delta_1 = -\delta_2 = \Omega_1 = \Omega_2 = 3.4$ MHz) select the $|-3/2\rangle$ state, ($\delta_1 = \Omega_1 = \Omega_2 = 3.0$ MHz) the $|-1/2\rangle$ state, and ($\delta_2 = \Omega_1 = \Omega_2 = 4.9$ MHz) the $|+1/2\rangle$ state [Figs. 4(a)–4(c), respectively]. In all the cases, the population of the nuclear spin is clearly in the researched states (respectively, a visibility of 0.9, 0.7, and 0.75). In order to underline the resonant character of this algorithm, we present a map of the visibility of the $|+1/2\rangle$ state as the function of the two frequencies that composed the pulse for a constant pulse length corresponding to the half-Grover period [Fig. 4(d)]. As expected, the visibility is maximized when the resonant condition is reached ($\delta_1 = 0$ MHz and $\delta_2 = \Omega_1 = \Omega_2 = 4.9$ MHz). The experimental map compares well with the simulation obtained using the generalized rotating frame [Fig. 4(e)], demonstrating the implementation of the Grover search algorithm obtained using the resonance between a single state and a three superposed state of a single nuclear spin.

These results show how the coherent control over a single nuclear spin embedded in a molecular spin transistor can be gained and read out nondestructively. It leads to the first experimental implementation of Grover's algorithm

using a multilevel system. The presented two-step quantum operation can be extended to be performed on alternative spin qubit devices. The great diversity of available molecular magnets with their inherent tunability will potentially provide higher nuclear spin values that might make accessible much bigger databases for the field of molecular quantum computation.

We gratefully acknowledge E. Eyraud, D. Lepoittevin, and C. Hoarau for their technical contributions, T. Fournier, T. Crozes, B. Fernandez, S. Dufresnes, and G. Julie for nanofabrication development, E. Bonet and C. Thirion for help with software development, and R. Vincent and S. Thiele for the development of the experiment. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute. This work is partially supported by ANR-13-BS10-0001 MolQuSpin. This work has been partially supported by the European Community through the FET-Proactive Project MoQuaS (Contract No. 610449), by the German Research Foundation (DFG) through the Transregio Project No. TR88 3MET, and by the Alexander von Humboldt Foundation.

*wolfgang.wernsdorfer@kit.edu

†franck.balestro@neel.cnrs.fr

- [1] P. W. Shor, in *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, edited by S. Goldwasser (IEEE, Los Alamitos, 1994).
- [2] C. Monroe, D. Meekhof, B. King, and D. A. Wineland, *Science* **272**, 1131 (1996).
- [3] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J. M. Raimond, and S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1800 (1996).
- [4] Y. Nakamura, Y. A. Pashkin, and J. Tsai, *Nature (London)* **398**, 786 (1999).
- [5] D. Kim *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 243 (2015).
- [6] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- [7] B. E. Kane, *Nature (London)* **393**, 133 (1998).
- [8] M. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Science* **316**, 1312 (2007).
- [9] P. Neumann, J. Beck, M. Steiner, F. Rempp, H. Fedder, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup, and F. Jelezko, *Science* **329**, 542 (2010).
- [10] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain, W. H. Lim, J. J. Morton, F. A. Zwanenburg, D. N. Jamieson, A. S. Dzurak, and A. Morello, *Nature (London)* **496**, 334 (2013).
- [11] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *Nature (London)* **488**, 357 (2012).
- [12] C. Y. Lu, D. E. Browne, T. Yang, and J. W. Pan, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 250504 (2007).
- [13] B. P. Lanyon, T. J. Weinhold, N. K. Langford, M. Barbieri, D. F. V. James, A. Gilchrist, and A. G. White, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 250505 (2007).
- [14] A. Politi, J. Matthews, and J. O'Brien, *Science* **325**, 1221 (2009).
- [15] E. Martin-Lopez, A. Laing, T. Lawson, R. Alvarez, X. Q. Zhou, and J. L. O'Brien, *Nat. Photonics* **6**, 773 (2012).
- [16] X.-D. Cai, C. Weedbrook, Z.-E. Su, M.-C. Chen, Mile Gu, M.-J. Zhu, L. Li, N.-L. Liu, C.-Y. Lu, and J.-W. Pan, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 230501 (2013).
- [17] S. Barz, I. Kassal, M. Ringbauer, Y. O. Lipp, B. Dakic, A. Aspuru-Guzik, and P. Walther, *Sci. Rep.* **4**, 6115 (2014).
- [18] J. King, S. Yarkoni, M. M. Nevisi, J. P. Hilton, and C. C. McGeoch, *arXiv:1508.05087*.
- [19] J. A. Jones, M. Mosca, and R. H. Hansen, *Nature (London)* **393**, 344 (1998).
- [20] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, and M. Kubinec, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3408 (1998).
- [21] L. M. Vandersypen, M. Steffen, M. H. Sherwood, C. S. Yannoni, G. Breyta, and I. L. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 646 (2000).
- [22] S. Jordan, <http://math.nist.gov/quantum/zoo/>.
- [23] R. Feynman, *Int. J. Theor. Phys.* **21**, 467 (1982).
- [24] L. K. Grover, in *Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on Theory of Computing (STOC, Philadelphia PA, USA, 1996)*, pp. 212–219.
- [25] L. K. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 325 (1997).
- [26] M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature (London)* **410**, 789 (2001).
- [27] E. Farhi and S. Gutmann, *Phys. Rev. A* **57**, 2403 (1998).
- [28] M. N. Leuenberger and D. Loss, *Phys. Rev. B* **68**, 165317 (2003).
- [29] H. Park, J. Park, A. K. Lim, and E. H. Anderson, *Nature (London)* **407**, 57 (2000).
- [30] N. Ishikawa, M. Sugita, and W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **44**, 2931 (2005).
- [31] C. Godfrin, S. Thiele, K. Ferhat, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *ACS Nano* **11**, 3984 (2017).
- [32] S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, *Science* **344**, 1135 (2014).
- [33] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.119.187702> for additional information on the experimental setup and on the coherent manipulation of a multilevel system, which includes Refs. [11,27,28,31,34].
- [34] M. Martens, J. van Tol, N. S. Dalal, S. Bertaina, and I. Chiorescu, *arXiv:1505.03177*.
- [35] L. D. Landau, *Zur theorie der energieübertragung. II. Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 1 (1932).
- [36] C. Zener, *Proc. R. Soc. A* **137**, 696 (1932).
- [37] F. Troiani, C. Godfrin, S. Thiele, F. Balestro, W. Wernsdorfer, S. Klyatskaya, M. Ruben, and M. Affronte, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 257701 (2017).

Bibliographie

- [1] J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton, and R. Conte. Order as an effect of disorder. *J. Phys. France*, 41(11):1263–1272, November 1980.
- [2] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Phys. Rev.*, 79(2):350–356, July 1950.
- [3] Raymond Marie Ferdinand Houtappel. Order-Disorder in Hexagonal Lattices. In *Order-Disorder in Hexagonal Lattices*, pages 1–31. Springer, Dordrecht, 1950. DOI: 10.1007/978-94-017-6061-4_1.
- [4] G. Toulouse and J. Vannimenus. On the connection between spin glasses and gauge field theories. *Physics Reports*, 67(1):47–54, December 1980.
- [5] Gérard Toulouse. The frustration model. In *Modern Trends in the Theory of Condensed Matter*, pages 195–203. Springer, Berlin, Heidelberg, 1980. DOI: 10.1007/BFb0120136.
- [6] G Toulouse. Theory of the frustration effect in spin glasses: I. *Spin Glass Theory and Beyond: An Introduction to the Replica Method and Its Applications*, 9:99, 1987.
- [7] Linus Pauling. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 57(12):2680–2684, December 1935.
- [8] JD Bernal and RH Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548, 1933.
- [9] Evguenii Kozliak and Frank L Lambert. Residual entropy, the third law and latent heat. *Entropy*, 10(3):274–284, 2008.
- [10] Robert B Griffiths. Microcanonical ensemble in quantum statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 6(10):1447–1461, 1965.
- [11] Michael Aizenman and Elliott H Lieb. The third law of thermodynamics and the degeneracy of the ground state for lattice systems. In *Statistical Mechanics*, pages 333–351. Springer, 1981.
- [12] Yunshyong Chow and FY Wu. Residual entropy and validity of the third law of thermodynamics in discrete spin systems. *Physical Review B*, 36(1):285, 1987.

- [13] Harvey S Leff. Proof of the third law of thermodynamics for Ising ferromagnets. *Physical Review A*, 2(6):2368, 1970.
- [14] Christopher L. Henley. The “Coulomb Phase” in Frustrated Systems, July 2010.
- [15] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell. Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Science*, 326(5951):415–417, October 2009.
- [16] M. E. Brooks-Bartlett, S. T. Banks, L. D. C. Jaubert, A. Harman-Clarke, and P. C. W. Holdsworth. Magnetic-Moment Fragmentation and Monopole Crystallization. *Phys. Rev. X*, 4(1):011007, January 2014.
- [17] A. Harman-Clarke. *Topological constraints and ordering in model frustrated magnets / Contraintes topologiques et ordre dans les systèmes modèle pour le magnétisme frustré*. Doctoral, UCL (University College London), March 2012.
- [18] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net. *Phys. Rev.*, 79(2):357–364, July 1950.
- [19] John T Chalker. Geometrically frustrated antiferromagnets: statistical mechanics and dynamics. *Introduction to frustrated magnetism*, pages 3–22, 2011.
- [20] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451(7174):42–45, January 2008.
- [21] Benjamin Canals, Ioan-Augustin Chioar, Van-Dai Nguyen, Michel Hehn, Daniel Lacour, François Montaigne, Andrea Locatelli, Tevfik Onur Menteş, Benito Santos Burgos, and Nicolas Rougemaille. Fragmentation of magnetism in artificial kagome dipolar spin ice. *Nat Commun*, 7:11446, May 2016.
- [22] Frank Pollmann, Krishanu Roychowdhury, Chisa Hotta, and Karlo Penc. Interplay of charge and spin fluctuations of strongly interacting electrons on the kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 90(3):035118, July 2014.
- [23] Clément Godfrin. Traitement quantique de l’information avec un spin nucléaire unique porté par une molécule aimant., April 2017.
- [24] Stefan Thiele. *Read-Out and Coherent Manipulation of an Isolated Nuclear Spin: Using a Single-Molecule Magnet Spin-Transistor*. Springer, 2015.
- [25] Michael N. Leuenberger and Daniel Loss. Grover algorithm for large nuclear spins in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 68(16):165317, October 2003.
- [26] Heiko Lueken. Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields. *Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen*, 3, 2008.
- [27] Enda McGlynn. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, by A. Abragam and B. Bleaney: Scope: textbook, monograph. Level: advanced undergraduate, postgraduate, early career researcher, researcher, specialist, scientist, engineers*. Taylor & Francis, 2013.

- [28] D Smith and JHM Thornley. The use of operator equivalents'. *Proceedings of the Physical Society*, 89(4):779, 1966.
- [29] KWH Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3):209, 1952.
- [30] Dante Gatteschi, Roberta Sessoli, and Jacques Villain. *Molecular nanomagnets*, volume 5. Oxford University Press on Demand, 2006.
- [31] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Quantum Tunneling of Magnetization in Lanthanide Single-Molecule Magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and Bis(phthalocyaninato)dysprosium Anions. *Angewandte Chemie*, 117(19):2991–2995, 2005. 00326.
- [32] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, Tomoko Okubo, Naohiro Tanaka, Tomochika Iino, and Youkoh Kaizu. Determination of ligand-field parameters and f-electronic structures of double-decker bis (phthalocyaninato) lanthanide complexes. *Inorganic chemistry*, 42(7):2440–2446, 2003.
- [33] Jonathan R Friedman, MP Sarachik, J Tejada, and R Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Physical review letters*, 76(20):3830, 1996.
- [34] L Thomas, FL Lioni, R Ballou, D Gatteschi, and others. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383(6596):145, 1996.
- [35] Monica Soler, Wolfgang Wernsdorfer, Kirsten Folting, Maren Pink, and George Christou. Single-molecule magnets: a large Mn₃₀ molecular nanomagnet exhibiting quantum tunneling of magnetization. *Journal of the American Chemical Society*, 126(7):2156–2165, 2004.
- [36] Matteo Mannini, Francesco Pineider, Philippe Sainctavit, Chiara Danieli, Edwige Otero, Corrado Sciancalepore, Anna Maria Talarico, Marie-Anne Arrio, Andrea Cornia, Dante Gatteschi, and others. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature materials*, 8(3):194, 2009.
- [37] Romain Vincent, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411):nature11341, August 2012.
- [38] Lev D Landau. Zur theorie der energieubertragung. II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 2(46):1–13, 1932.
- [39] Clarence Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 137, pages 696–702. The Royal Society, 1932.
- [40] Stefan Thiele, Franck Balestro, Rafik Ballou, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Wolfgang Wernsdorfer. Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets. *Science*, 344(6188):1135–1138, 2014.

-
- [41] AN Korotkov, DV Averin, and KK Likharev. Single-electron charging of the quantum wells and dots. *Physica B: Condensed Matter*, 165:927–928, 1990.
- [42] Leo P Kouwenhoven, Charles M Marcus, Paul L McEuen, Seigo Tarucha, Robert M Westervelt, and Ned S Wingreen. Electron transport in quantum dots. In *Mesoscopic electron transport*, pages 105–214. Springer, 1997.
- [43] Ronald Hanson, Leo P Kouwenhoven, Jason R Petta, Seigo Tarucha, and Lieven MK Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Reviews of Modern Physics*, 79(4):1217, 2007.
- [44] WJ De Haas, J De Boer, and GJ Van den Berg. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica*, 1(7-12):1115–1124, 1934.
- [45] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of theoretical physics*, 32(1):37–49, 1964.
-

Facteur de structure

Facteur de structure

Il est possible de définir la transformée de Fourier d'une configuration par :

$$f(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [n_{\bullet}(\mathbf{r})\hat{\bullet} + n_{\circ}(\mathbf{r})\hat{\circ}]$$

n_{α} est la densité du degré de liberté α . $\hat{\bullet}$ et $\hat{\circ}$ sont des opérateurs dépendant de la nature du degré de liberté. Les degrés de liberté peuvent alors interagir avec un rayonnement en le diffusant notamment. Sachant que $n_{\bullet}(\mathbf{r})n_{\circ}(\mathbf{r}) = 0$ (séparation des degrés de liberté), on peut écrire :

$$n_{\bullet}(\mathbf{r})\hat{\bullet} + n_{\circ}(\mathbf{r})\hat{\circ} = n_{\circ}(\mathbf{r})(\hat{\circ} - \hat{\bullet}) + \hat{\bullet}$$

Cette relation nous permettra d'exprimer le facteur de structure uniquement en fonction de la densité $n_{\circ}(\mathbf{r})$, et ce sans faire d'hypothèse sur la nature des degrés de liberté en présence. Ainsi le facteur de structure relié à l'intensité mesurée expérimentalement s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{S}(\mathbf{q}) &= |f(\mathbf{q})|^2 = \sum_{\Delta\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\Delta\mathbf{r}} \left[g_{\circ\circ}(\Delta\mathbf{r})(\hat{\circ} - \hat{\bullet})^{\dagger}(\hat{\circ} - \hat{\bullet}) + g_{\circ\bullet}(\Delta\mathbf{r})(\hat{\circ} - \hat{\bullet})^{\dagger}\hat{\bullet} + g_{\bullet\circ}(\Delta\mathbf{r})\hat{\bullet}^{\dagger}(\hat{\circ} - \hat{\bullet}) + g_{\bullet\bullet}(\Delta\mathbf{r})\hat{\bullet}^{\dagger}\hat{\bullet} \right] \\ g_{\circ\circ}(\Delta\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} n_{\circ}(\mathbf{r})n_{\circ}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) \\ g_{\circ\bullet}(\Delta\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} n_{\circ}(\mathbf{r}) = N_{\circ} \\ g_{\bullet\circ}(\Delta\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} n_{\circ}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) = N_{\circ} \\ g_{\bullet\bullet}(\Delta\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} 1 = N_s \end{aligned}$$

L'information sur les corrélations est entièrement contenue dans la fonction de corrélations de paires $g_{oo}(\Delta\mathbf{r})$, ou de manière équivalente dans le facteur de structure associé par transformée de Fourier : $S_{oo}(\mathbf{q}) \propto \sum_{\Delta\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\Delta\mathbf{r}} g_{oo}(\Delta\mathbf{r})$. Notons que les fonctions de corrélations de paires g_{oo} , $g_{\bullet o}$, et $g_{\bullet\bullet}$ étant homogènes, $S_{o\bullet}(\mathbf{q}) = S_{\bullet o}(\mathbf{q})\delta(\mathbf{q} = \Gamma)$, $S_{\bullet o}(\mathbf{q}) = S_{o\bullet}(\mathbf{q})\delta(\mathbf{q} = \Gamma)$, et $S_{\bullet\bullet}(\mathbf{q}) = S_{\bullet\bullet}(\mathbf{q})\delta(\mathbf{q} = \Gamma)$ ne contribuent qu'au point Γ de l'espace réciproque.

Perte d'information par la mesure

Il est essentiel de remarquer que le facteur de structure n'est pas équivalent à la connaissance de la position de l'ensemble des degrés de liberté, mais plutôt à la corrélation de leurs positions relatives moyennée sur l'ensemble du système. La première information est contenue dans la phase de l'onde diffusée et est donc perdue lors de la mesure de cette onde dont le signal dépend du carré du module. Physiquement, l'opération consistant à prendre le carré du module de l'onde revient à moyenner l'observable sur l'ensemble du système. Une telle moyenne spatiale détruit donc l'information sur les positions absolues, pour ne laisser que celle sur les positions relatives.

Description effective du champ de ligands

Dans cette annexe, je montre que l'on peut décrire le spin électronique comme un degré de liberté Ising dont les deux états de base sont $|m_J = +6\rangle_z$ et $|m_J = -6\rangle_z$. À cet égard, je développe un modèle effectif qui décrit l'action du champ des ligands dans l'espace cible des états $|m_J = +6\rangle_z$ et $|m_J = -6\rangle_z$. La première chose à faire est ici de projeter le hamiltonien dans l'espace vectoriel des états $|m_J = +6\rangle_z$, $|m_J = +2\rangle_z$, $|m_J = -2\rangle_z$, et $|m_J = -6\rangle_z$. Il est possible de réécrire l'Hamiltonien du champ de ligand comme :

$$\tilde{H}_{lf} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q \langle r^k \rangle u_k \tilde{O}_k^q(\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z)$$

Les opérateurs \tilde{H}_{lf} et \tilde{O}_k^q sont les projections des opérateurs hamiltonien H_{lf} et de Stevens O_k^q dans la base des quatre états précédents. Ce sont donc maintenant des opérateurs 4×4 dont l'action correspond à la couleur marron de la figure B.1. Afin de séparer les interactions avec le champ de ligands des fluctuations qu'il induit, j'introduis l'opérateur diagonal d'interactions :

$$\tilde{V}_{lf} = \underbrace{A_2^0 \langle r^2 \rangle u_2 \tilde{O}_2^0}_{\tilde{V}_2} + \underbrace{A_4^0 \langle r^4 \rangle u_4 \tilde{O}_4^0}_{\tilde{V}_4} + \underbrace{A_6^0 \langle r^6 \rangle u_6 \tilde{O}_6^0}_{\tilde{V}_6}$$

et l'opérateur hors diagonal de fluctuations :

$$\tilde{T}_{lf} = \underbrace{A_4^4 \langle r^4 \rangle u_4 \tilde{O}_4^4}_{\tilde{T}_4}$$

lequel ne possède ici qu'un terme de fluctuations d'ordre 4. La figure B.1 illustre comment le processus d'effet tunnel se déroule quantitativement : il est nécessaire pour le système de passer d'un état Ising à un état excité, ensuite ce dernier peut soit se propager sur l'autre état excité

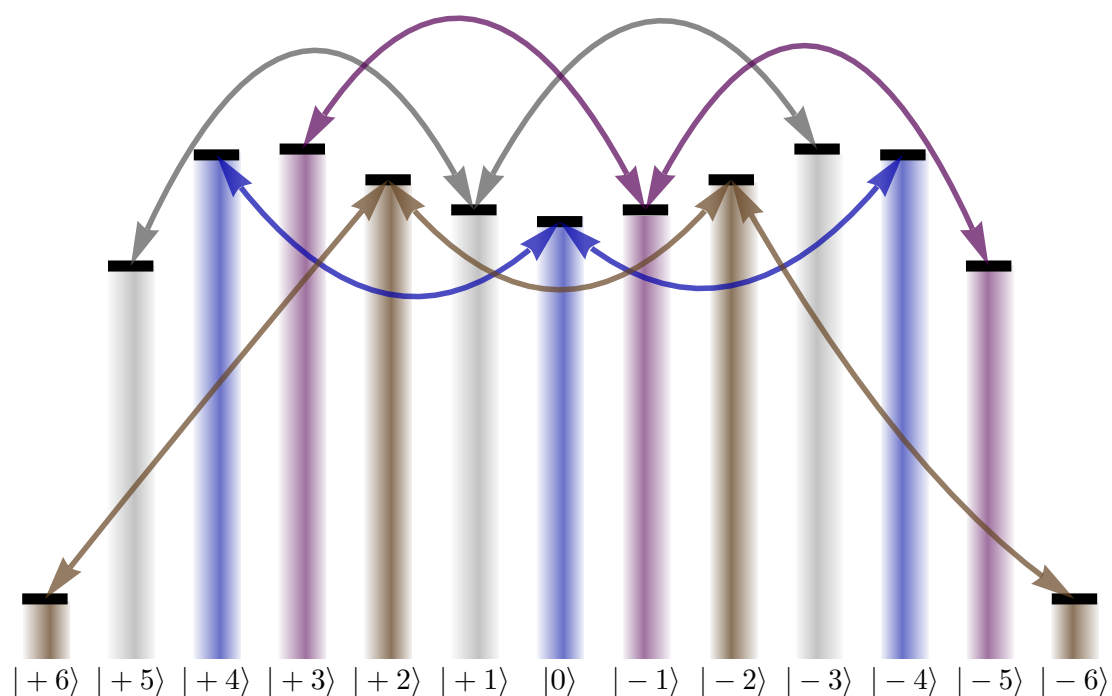


Figure B.1: On représente sur cette figure les treize états de base du spin électronique. Ces derniers sont regroupés suivant trois ensemble d'états pouvant fluctuer entre eux grâce au champ des ligands. Chaque ensemble est associé à une couleur et indépendant des autres ensembles. La hauteur des différents plots colorés représente l'énergie des différents états de base. Ainsi, plus la différence de hauteur entre deux plots sera grande plus les fluctuations quantiques représentées par des flèches se feront difficilement.

soit retourner sur l'état cible de départ (perturbation à l'ordre 2). Enfin dans le second cas, il peut retourner dans l'espace cible en atteignant le second état cible (perturbation à l'ordre 3).¹ En développant les opérateurs de Stevens on constate que l'on peut écrire :

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{lf} &= v_6 (|+6\rangle \langle +6| + |-6\rangle \langle -6|) + v_2 (|+2\rangle \langle +2| + |-2\rangle \langle -2|) \\ v_6 &= +66A_2^0 \langle r^2 \rangle u_2 + 5940A_4^0 \langle r^4 \rangle u_4 + 166320A_6^0 \langle r^6 \rangle u_6 \\ v_2 &= -30A_2^0 \langle r^2 \rangle u_2 + 660A_4^0 \langle r^4 \rangle u_4 + 166320A_6^0 \langle r^6 \rangle u_6\end{aligned}$$

En choisissant une nouvelle référence en énergie qui n'est autre que celle de l'espace cible, on peut écrire finalement :

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{lf} &\simeq u (|+2\rangle \langle +2| + |-2\rangle \langle -2|) \\ u &= v_2 - v_6 = -96A_2^0 \langle r^2 \rangle u_2 - 5280A_4^0 \langle r^4 \rangle u_4\end{aligned}$$

Cela montre que le gap qui joue un rôle dans les fluctuations quantiques est $u = v_6 - v_2 \simeq 800K$ alors que celui qui joue un rôle dans la protection du système face aux fluctuations thermiques est le plus petit : gap entre les états cible et $|\pm 5\rangle$ qui vaut $v_6 - v_5 \simeq 600K$. L'opérateur de fluctuations s'écrit quant à lui en développant les opérateurs de Stevens comme :

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{lf} &= \underbrace{t_{6,2} (|+6\rangle \langle +2| + |+2\rangle \langle +6|) + t_{2,6} (|-2\rangle \langle -6| + |-6\rangle \langle -2|)}_{\tilde{T}_{(\pm)}} \\ &\quad + \underbrace{t_{2,2} (|-2\rangle \langle +2| + |+2\rangle \langle -2|)}_{\tilde{T}_{(0)}}\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}t_{2,6} &= t_{6,2} = 36\sqrt{55}A_4^4 \langle r^4 \rangle u_4 \\ t_{2,2} &= 840A_4^4 \langle r^4 \rangle u_4\end{aligned}$$

L'opérateur $\tilde{T}_{(\pm)}$ permet de passer de la couche d'états cibles à celle d'états excités. L'opérateur $\tilde{T}_{(0)}$ permet quant à lui de fluctuer à l'intérieur de la couche d'états excités. Tout l'intérêt du jeu d'écriture précédent réside dans le fait que la théorie de perturbation à l'ordre 2 s'écrit tout simplement :

$$\tilde{H}_{lf}^{(2)} = \tilde{T}_{\pm} \tilde{V}_{lf}^{-1} \tilde{T}_{(0)} \tilde{V}_{lf}^{-1} \tilde{T}_{\pm}$$

¹ Le cas où le système oscille plus longtemps entre les états excités correspond à des perturbations d'ordre supérieur que l'on néglige ici.

où le premier opérateur (\tilde{T}_{\pm} à droite) permet de passer des états cibles aux états excités. Le second opérateur de fluctuations \tilde{T}_0 permet de transiter d'un état excité à l'autre pour pouvoir enfin retourner dans la couche cible en redescendant via le dernier opérateur (\tilde{T}_{\pm} à gauche). Les opérateurs \tilde{V}_{lf}^{-1} traduisent le fait que lorsque le système est dans ces états excités cela lui coûte de l'énergie, ce qui transcrit physiquement le fait que plus le gap est grand, plus la barrière tunnel est difficile à franchir. Enfin en développant les opérateurs on obtient :

$$\tilde{H}_{lf}^{(2)} = \begin{pmatrix} -\frac{t_{6,2}t_{2,6}}{u} & +\frac{t_{6,2}t_{2,2}t_{2,6}}{u^2} \\ +\frac{t_{6,2}t_{2,2}t_{2,6}}{u^2} & -\frac{t_{6,2}t_{2,6}}{u} \end{pmatrix} = \frac{t_{6,2}^2}{u} \begin{pmatrix} 1 & \frac{t_{2,2}}{u} \\ \frac{t_{2,2}}{u} & 1 \end{pmatrix} = \frac{t_{6,2}^2}{u} \left[-\mathbb{I} + \frac{t_{2,2}}{u} \sigma_x \right]$$

où l'on a introduit la matrice diagonale 2×2 : \mathbb{I} et la matrice une matrice de Pauli décrivant le spin Ising : σ_x . On peut donc tout simplement comprendre notre champ de ligand par l'action effective d'un potentiel électrique d'énergie (ordre 2)

$$\mathcal{V} = -\frac{t_{6,2}^2}{u}$$

qui ne joue physiquement aucun rôle et un champ magnétique transverse (ordre 3)

$$\mathcal{B}_{\perp} = \frac{t_{6,2}^2 t_{2,2}}{u^2 \mu_{BGJ}}$$

Le terme important est ici le terme hors diagonal puisqu'il décrit les fluctuations quantiques entre les deux états Ising cibles. On obtient une levée de dégénérescence à champ nul qui est décrite par ce modèle effectif très simple sans qu'il soit nécessaire d'étudier l'Hamiltonien de champ de ligands qui est bien plus complexe. Le gap associé à la levée de dégénérescence à champ nul est estimé via ce modèle effectif simple à :

$$\Delta = 2\mu_{BGJ}\mathcal{B}_{\perp} = 2\frac{t_{6,2}^2 t_{2,2}}{u^2} = 1,052\,237\,710\,\mu K$$

alors qu'en résolvant exactement le problème via l'Hamiltonien de champ de ligand on obtient une valeur de gap :

$$\Delta = 1,052\,240\,289\,\mu K$$

L'erreur relative commise est donc de l'ordre de 10^{-6} .

Résumé

Cette thèse s'intéresse à deux types de systèmes de différents degrés de liberté en interaction, et soumis à des fluctuations quantiques. Dans le premier projet abordé dans le manuscrit, on établit un diagramme de phase d'électrons en interactions dans un cristal bidimensionnel à géométrie kagome. Ce diagramme de phase est dressé en fonction de deux paramètres étant les interactions coulombiennes entre électrons sur un même atome pour le premier, et sur des atomes plus proches voisins pour le second. Les énergies caractéristiques de ces deux interactions sont quantifiées par rapport à une énergie de référence étant celle des fluctuations quantiques. On met alors en évidence quatre phases dont deux sont nouvelles, alors que les deux autres font le lien avec la littérature déjà existante, et sont en accord avec cette dernière. Ces deux nouvelles phases émergent lorsque l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons sur un même atome domine devant l'énergie caractéristique des fluctuations quantiques. En présence d'une forte répulsion coulombienne entre électrons sur des atomes plus proches voisins, les charges électroniques ne peuvent se délocaliser pour former des ondes de Bloch et sont soumis à ce que l'on appelle une contrainte locale de charge. Apparaissent alors sous la compétition de ces deux interactions coulombiennes, des modes unidimensionnels collectifs le long des chaînes d'atomes antiferromagnétiquement ordonnées. Ces modes ont la particularité d'être stabilisés à la fois par les fluctuations des degrés de liberté de spin, et de charge des électrons. La seconde de ces nouvelles phases émerge lorsque la répulsion coulombienne entre électrons sur des atomes voisins devient faible devant les fluctuations quantiques. La contrainte locale est alors relâchée et les électrons forment des ondes de Bloch le long de ce qui s'apparente à des bulles quantiques unidimensionnelles et polarisées en spin. Ces bulles sont alors piégées dans un cristal d'électrons inversement polarisés, avec lesquels elles sont en interaction antiferromagnétique. Le second projet porte sur l'étude d'un aimant moléculaire de Terbium Double-Decker. Cette molécule peut être modélisée par trois degrés de liberté interagissant en cascade les uns avec les autres. Le premier d'entre eux est un degré de liberté de spin nucléaire porté par le noyau de l'ion terbium de la molécule. Ce spin nucléaire est en interaction d'échange avec un degré de liberté de spin électronique porté par les électrons de l'ion terbium. Enfin, en première approximation, ce spin électronique génère un champ dipolaire auquel sont soumis les deux ligands de l'aimant moléculaire. Ces deux ligands sont couplés à deux électrodes de source et de drain, assurant le transport d'électrons uniques à travers ces derniers. Le tout forme donc un transistor à électron unique dans lequel les ligands servent de boîte quantique. Par mesure de magnéto-conductance, il est donc possible par une lecture en cascade, de remonter à l'état du spin électronique et du spin nucléaire. La première étape du projet a donc consisté à établir un modèle décrivant l'aimant moléculaire couplé à ces deux électrodes, afin de prédire les mesures de conductance réalisées au travers du transistor lors des thèses de Stefen Thiele et Clément Godfrin. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sont en accord quantitatifs. D'autres part, à l'aide de champs électriques radio-fréquences, il est possible de manipuler expérimentalement et de façon cohérente le spin nucléaire. Cette manipulation cohérente du spin nucléaire se fait par l'intermédiaire du nuage électronique de l'ion, et permet ainsi d'être en mesure de réaliser un algorithme quantique sur le spin nucléaire de l'ion terbium. La réalisation d'un programme de simulation a permis de guider la réalisation expérimentale de l'algorithme de Grover, lequel a été implémenté avec succès au cours de la thèse de Clément Godfrin.