



UNIVERSITE DE STRASBOURG

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : Hélène FELDNER

**Propriétés magnétiques de systèmes à deux dimensions :  
système frustré de spins sur réseau carré  
et propriétés magnétiques de systèmes finis de graphène.**

Discipline : Physique théorique

Spécialité : Matière condensée

Directeur de Thèse : Daniel CABRA Professeur.

Unité de Recherche : IPCMS, UMR 7504, CNRS-UdS

Jury de thèse :

Rapporteur : Didier POILBLANC

Rapporteur : Nic SHANNON

Examineur : Rodolfo JALABERT

Examineur : Andreas HONECKER

Directeur de Thèse : Daniel CABRA





## Abstract

This thesis is about the magnetic properties of two different two dimensional systems.

The first one corresponds to models relevant to the study of vanadates or cuprate crystals, that is to different variants of a two dimensional spin 1/2 Heisenberg model. We consider an extended model including three coupling constants, one ferromagnetic between first neighbors ( $J_1$ ) and two antiferromagnetic between second and third neighbors ( $J_2, J_3$ ). This system is frustrated by the competition between the different couplings. Classically the phase diagram comprises four different phases : ferromagnetic ( $F$ ), collinear antiferromagnetic ( $CAF$ ), collinear helicoidal ( $CH$ ), helicoidal ( $H$ ). We study the influence of quantum fluctuations using spin waves by a Holstein-Primakov transformation and using a Schwinger bosons model. Within the first approximation we find two particular regions of the parameter space that deserve further analysis :  $J_3=0$  and  $J_2=|J_1|$ . We analyze these two lines by a mean field approximation of the Schwinger bosons model, finding a new limit between the classical phases  $F$  and  $CAF$  for  $J_3=0$ . We find also new limits of the different classical phases along the line  $J_2=|J_1|$  and depending of the system size helicoidal and collinear helicoidal spin gapped phases show up.

The second system studied corresponds to graphene of finite size. To study this system we use a mean field approximation of the Hubbard model. In a first step we recover within our method well known results and check that the model has been correctly implemented. In a second step, in order to assess the accuracy of this method, we perform complementary exact diagonalization calculations for an open system of 16 sites, and compare our results with quantum Monte Carlo simulations for systems with periodic boundary conditions of 162 sites. We compare the ground state energy, the gap and the staggered magnetization and obtain good quantitative agreement for a Coulomb interaction smaller than  $2t$ . Large graphene sheets do not show any magnetic ordering which indicates that the Coulomb repulsion should be weak for this material. In our last study, we investigate the edge-state magnetism of graphene nanoribbons using a combination of quantum Monte Carlo simulations and a self-consistent mean-field approximation of the Hubbard model. Static magnetic correlations are found to be short-ranged. Nevertheless, the correlation length increases so rapidly with the width of the ribbon that already for ribbons of moderate widths we observe a strong trend towards mean-field type ferromagnetic correlations at a zigzag edge. These ferromagnetic correlations are furthermore shown to be accompanied by a dominant low-energy peak in the local spectral function and we propose that this can be used to detect edgestate magnetism by scanning tunneling microscopy experiments.

## Résumé

L'objet de cette thèse est l'étude des propriétés magnétiques de deux systèmes bidimensionnels.

Le premier correspond à des composés de cuprate ou vanadate qui peuvent être étudiés par un modèle d'Heisenberg de spin  $1/2$  sur réseau carré. Nous avons considéré trois couplages, un couplage premiers voisins ferromagnétique ( $J_1 < 0$ ) et deux couplages deuxièmes et troisièmes voisins antiferromagnétiques ( $J_2 > 0$ ,  $J_3 > 0$ ). Le système ainsi obtenu est frustré par la compétition entre les différents couplages. Classiquement le diagramme de phase est constitué de quatre phases : ferromagnétique ( $F$ ), colinéaire antiferromagnétique ( $CAF$ ), colinéaire hélicoïdale ( $CH$ ) et purement hélicoïdale ( $H$ ). Nous avons étudié l'influence des fluctuations quantiques par le modèle des bosons de Holstein-Primakov et par celui des bosons de Schwinger. La première méthode nous a permis de déterminer deux zones critiques du diagramme de phase :  $J_3 = 0$  et  $J_2 = |J_1|$ . Nous avons traité ces deux lignes par une approximation champ moyen du modèle des bosons de Schwinger. Nous avons ainsi trouvé une modification de la limite classique entre les phases  $F$  et  $CAF$  sur la ligne  $J_3 = 0$ . D'après notre étude les limites des différentes phases classiques le long de la ligne  $J_2 = |J_1|$  seraient également déplacées et, pour certaines tailles de systèmes, des phases colinéaires hélicoïdales et hélicoïdales gappées en spin apparaîtraient.

Le deuxième type de système auquel nous nous sommes intéressés sont les systèmes finis de graphène. Pour étudier ce matériau, nous avons utilisé une approximation champ moyen du modèle d'Hubbard. Dans un premier temps nous avons retrouvé des résultats déjà connus confirmant ainsi une implémentation correcte de notre modèle. Nous avons ensuite cherché à établir la précision de cette méthode. Pour cela nous avons comparé plusieurs quantités statiques, énergie de l'état fondamental, gap et aimantation alternée, évaluées par notre méthode et par une diagonalisation exacte du modèle pour un système fini de 16 sites. Nous avons également comparé ces quantités avec les résultats de simulation Monte Carlo quantique pour un système avec conditions périodiques de 162 sites. Dans les deux cas les résultats obtenus sont très proches pour les valeurs de la constante de Coulomb inférieures à  $2t$ . Or de larges échantillons de graphène ne montrent pas d'aimantation, nous savons donc que la constante de Coulomb de ce matériau est relativement faible. Nous avons ensuite étudié en détails l'aimantation de bord de ruban de graphène, simultanément par approximation champ moyen et simulation Monte Carlo. Ces dernières ont montré que les corrélations de spin sont de courte portée. Cependant la longueur de corrélation augmente rapidement avec la largeur du système. Pour des rubans de relativement faible taille, les résultats de simulation Monte Carlo sont, déjà, qualitativement proche des corrélations de type ferromagnétique obtenues par approximation champ moyen. Nous avons également pu mettre en évidence que cette aimantation ferromagnétique des bords s'accompagne d'un large pic à basse énergie de la densité locale d'état. Et nous proposons que cette signature puisse être utilisée pour détecter expérimentalement le magnétisme de bord du graphène, par microscopie à effet tunnel.



## *Remerciements :*

*Je remercie Daniel Cabra pour m'avoir permis de réaliser cette thèse ainsi que pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées.*

*Ma gratitude va aussi à Andreas Honecker pour avoir accepté de participer à l'encadrement de ma thèse et s'être toujours montré disponible quand j'avais besoin d'aide.*

*Je tiens à remercier également Gerardo Rossini pour les discussions enrichissantes ainsi que les e-mails que nous avons échangés.*

*Merci à tout l'IPCMS, pour son accueil après la fermeture du laboratoire de physique théorique. En particulier à Véronique Wherner, Jean-Paul Kappler et Jean-Pierre Münch pour m'avoir aidé de nombreuses fois à me démêler de problèmes pratiques, parfois difficiles, que j'ai pu rencontrer durant les dernières années de ma thèse. Je remercie également Rodolfo Jalabert et Dietmar Weinmann pour l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer.*

*Un grand merci également à l'institut de physique théorique de Göttingen, ainsi qu'à celui de La Plata pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites.*

*Mes remerciements suivant sont naturellement pour Sebastien, pour entre autre, avoir aménagé un laboratoire de physique théorique (comprenant matériel informatique et support technique) dans notre appartement, ainsi que pour sa patience durant ces dernières années.*

*Je souhaite ensuite remercier ma famille et mes amis (je ne les citerais pas tous, de peur d'oublier quelqu'un) pour m'avoir soutenue moralement durant toute la durée de mes études et de ma thèse. (En particulier Dorothee et Catherine qui ont activement participé à la correction orthographique des pages qui vont suivre.)*

*Je tiens enfin à remercier les différentes compagnies de transport qui ont rendu possible cette thèse aux multiples pôles géographiques, en particulier la Deutsche Bahn pour ne pas avoir toujours été en retard et la SCNF pour ne pas avoir toujours été en grève... Je souhaiterais également souligner l'apport indirecte des shadocks, pour l'inspiration qu'ils m'apportent dans ma vie de tous les jours.*

*"En essayant continuellement on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche." Les shadoks, Jacques Rouxel.*

*En dernier lieu, je remercie les organismes ESF et DAAD pour leur soutien financier sans lequel mes séjours à Göttingen n'auraient pas été possible.*





# Table des matières

---

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
I.1	Modèle de liaisons fortes . . . . .	8
I.2	Modèle de Hubbard . . . . .	10
I.3	Modèle d'Heisenberg . . . . .	11
I.4	Frustration . . . . .	13
<b>II</b>	<b>Système frustré de spins sur réseau carré</b>	<b>15</b>
II.1	Approche classique . . . . .	16
II.2	Ondes de spins : modèle des bosons de Holstein-Primakov . . . . .	19
II.2.1	Modèle . . . . .	19
II.2.2	Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 > 0$ . . . . .	21
II.2.3	Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 < 0$ . . . . .	24
II.3	Ondes de spins : Modèle des bosons de Schwinger . . . . .	32
II.3.1	Modèle et implémentation . . . . .	32
II.3.2	Ligne $J_3=0.0$ . . . . .	36
II.3.3	Ligne $J_2= J_1 $ . . . . .	40
<b>III</b>	<b>Magnétisme des systèmes finis de graphène</b>	<b>47</b>
III.1	Introduction aux principales propriétés du graphène . . . . .	49
III.1.1	Un peu de chimie pour commencer . . . . .	49
III.1.2	Structure de bande . . . . .	49
III.1.3	Importance de la géométrie . . . . .	53
III.2	Approximation champ moyen du modèle d'Hubbard . . . . .	55
III.2.1	Approximation champ moyen . . . . .	55
III.2.2	Solution auto-cohérente . . . . .	56
III.3	Résultats antérieurs . . . . .	57
III.3.1	Transition de Mott-Hubbard . . . . .	57
III.3.2	Effet d'une interaction coulombienne entre premiers voisins . . . . .	59
III.3.3	Aimantation locale des bords . . . . .	61
III.4	Evaluation de la qualité de l'approximation champ moyen . . . . .	64
III.4.1	Comparaison avec une diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard : système de taille finie avec bord ouvert . . . . .	64
III.4.2	Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie avec conditions périodiques . . . . .	66

III.4.3	Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité statiques . . . . .	68
III.4.4	Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité dynamiques . . . . .	70
III.5	Signature dynamique du magnétisme de bord . . . . .	73
<b>IV</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>V</b>	<b>Annexes</b>	<b>85</b>
V.1	Modèle des bosons de Holstein-Primakov . . . . .	85
V.1.1	Expressions développées de $A_{\vec{k}}$ et $B_{\vec{k}}$ . . . . .	85
V.1.2	Aimantation alternée . . . . .	86
V.1.3	Fonction de corrélation de spin . . . . .	86
V.2	Modèle des bosons de Schwinger . . . . .	88
V.2.1	Diagonalisation de l'hamiltonien . . . . .	88
V.2.2	Résolution auto-cohérente . . . . .	89
V.2.3	Calcul de la fonction de corrélation de spin. . . . .	93
V.2.4	Descriptif des phases apparaissant le long de la ligne $J_2=J_1$ . . . . .	94
V.2.5	Aimantation alternée et gap des systèmes de tailles $N=20 \times 20, 40 \times 40, 60 \times 60, 80 \times 80$ le long de la ligne $J_2=J_1$ . . . . .	95
V.3	Approximation champ moyen du modèle d'Hubbard . . . . .	98
V.3.1	Détails numériques de la résolution auto-cohérente . . . . .	98
V.3.2	Grandeurs calculées . . . . .	99
V.3.3	Comparaison avec simulation quantique Monte-Carlo de $A(\omega)$ pour un ruban de largeur $W=4$ et de longueur $L=30$ . . . . .	104
V.3.4	Evolution de $A(\omega)$ avec la longueur $L$ pour une largeur fixe $W$ . . . . .	105

# CHAPITRE I

## Introduction

Le terme "magnétisme" provient du nom Magnésia, région de la Thessalie, d'où est extraite la magnétite. Il s'agit de cristaux contenant du fer naturellement aimanté. Les grecs de l'antiquité avaient déjà connaissance des propriétés inusuelles de cette pierre alors perçues comme d'origine divine. Mais la découverte du magnétisme par les chinois fut probablement antérieure, et il est reconnu qu'ils furent les premiers à l'utiliser à des fins pratiques. Jusqu'au XVII<sup>e</sup> siècle, l'interprétation du magnétisme fut d'ordre métaphysique, voire religieux dans la vision animiste de l'univers. Une âme était attribuée aux aimants pour expliquer leur comportement particulier. Descartes, dans son approche tant physique que philosophique, marque une transition entre la pensée métaphysique et physique. Faisant confiance au pouvoir du raisonnement il contribue ainsi à la naissance de la physique théorique. Pour autant, il fut nécessaire d'attendre le XX<sup>e</sup> siècle et la découverte de l'électron pour commencer une étude concrète du magnétisme [1].

La première application du magnétisme fut une boussole inventée environ 4000 ans av. J-C. en Chine. Celle-ci n'était probablement pas encore utilisée comme objet de navigation, mais pour trouver son chemin vers l'harmonie. C'est grâce à son aimant s'alignant sur le champ magnétique terrestre, que la boussole indique toujours le nord. En occident, ce moyen d'orientation révolutionna les moyens d'explorer le monde à la Renaissance.

Une application plus récente du magnétisme, mais largement utilisée, est le moteur électrique. Ce dernier utilise le champ magnétique créé par le courant électrique circulant dans une bobine. Celui-ci résulte donc cette fois du mouvement des électrons et ne correspond plus au magnétisme statique des aimants.

Aujourd'hui, notre compréhension toujours plus approfondie du magnétisme nous permet de l'utiliser dans des domaines divers tels que :

- ⤵ la décoration (n'oublions pas les charmants magnets de nos réfrigérateurs),
- ⤵ le transport que ce soit grâce au moteur électrique déjà évoqué ou dans un futur proche à la lévitation magnétique,
- ⤵ la médecine avec l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliqué en imagerie médicale (IRM),
- ⤵ le stockage d'information utilisant notamment l'effet de magnéto-résistance géante (Prix Nobel 2007) dans les disques durs modernes.

Les matériaux magnétiques et leur étude sont essentiels aux technologies modernes. Que les phénomènes magnétiques observés résultent du mouvement des électrons ou soient une propriété intrinsèque d'un matériau, ses origines sont de nature quantique. En effet les mécanismes donnant naissance au magnétisme dérivent de propriétés fondamentales de l'électron :

- le spin,
- l'énergie cinétique (délocalisation) des électrons,
- principe d'exclusion de Pauli,
- et la répulsion coulombienne entre électrons.

La source du magnétisme intrinsèque de certains matériaux est due à l'existence de fortes interactions entre électrons. Durant de nombreuses années, des modèles perturbatifs ont été utilisés pour décrire les systèmes interagissants. Mais des découvertes telles que celle des fermions lourds [2], de l'effet Hall fractionnaire [3], ou encore celle de la supraconductivité à haute température [4] ne peuvent être expliquées en utilisant des modèles basés sur la présomption de faibles couplages. Par conséquent, des méthodes alternatives non-perturbatives ont été développées de manière à pouvoir étudier des systèmes quantiques fortement interagissants. Deux modèles fondamentaux permettant l'étude du magnétisme sont le modèle d'Heisenberg et le modèle d'Hubbard. Le premier considère les couplages liant les spins et leurs tendances à s'aligner (ferromagnétisme) ou à s'opposer (antiferromagnétisme). Tandis que le second considère d'une part la possibilité pour les électrons de se déplacer d'une position à une autre au sein du cristal et d'autre part la répulsion coulombienne liée à leur charge. Les systèmes à une dimension correspondant aux chaînes de spins quantiques qui nécessitent un traitement théorique non perturbatif, ont été largement étudiés même si certains problèmes restent encore irrésolus. Les systèmes à deux dimensions suscitent également un fort intérêt. Ces objets, comme leur nom l'indique, n'occupent que deux dimensions de l'espace sur les trois qui leur sont offertes. Ils peuvent être visualisés comme des feuilles d'une épaisseur infiniment mince. Comparativement à des systèmes à trois dimensions, les interactions y sont considérablement accrues et les systèmes bidimensionnels correspondent donc généralement à des systèmes d'électrons fortement corrélés.

L'objet de cette thèse est l'étude des propriétés magnétiques de deux systèmes à deux dimensions de nature extrêmement différentes.

- Le premier est un système de spins frustré sur réseau carré. Ce système est une modélisation de certains composés de cuivre et vanadium. Le magnétisme de ces matériaux est dû aux orbitales  $d$  partiellement remplies des métaux de transition qui les composent. Considérés dans leur globalité, ces matériaux forment des cristaux à trois dimensions mais sont, en réalité, constitués de couches magnétiques séparées par des couches non magnétiques. Telles les pages d'un livre, chaque couche peut être considérée comme un système à deux dimensions. Les éléments magnétiques de ces couches sont organisés selon un réseau carré, de plus il a été montré que ces systèmes pouvaient être étudiés par un modèle d'Heisenberg à trois couplages [5, 6]. Le premier couplage ferromagnétique aura tendance à aligner tous les spins dans une même direction, tandis que les couplages antiferromagnétiques, entre seconds et troisièmes voisins, les poussent à des orientations opposées. Ne pouvant atteindre une configuration satisfaisant tous les couplages, le système est dit frustré.

- ⤵ Le second système étudié correspond à des échantillons de tailles finies du célèbre graphène (prix Nobel 2010). Ce tout nouveau matériau découvert récemment (2004) est le premier cristal à être réellement bidimensionnel [7]. En effet celui-ci peut-être décrit comme des feuilles d'atomes de carbone organisés selon un réseau en nid d'abeille. Bien que le magnétisme ne soit pas une propriété attendue des éléments légers auxquels appartient le carbone, certaines études ont montré, qu'en plus de ses nombreuses et séduisantes caractéristiques, il serait doté de propriétés magnétiques [8]. Les interactions électroniques étant relativement faibles, nous étudierons nos systèmes de taille finie de graphène à l'aide d'un modèle d'Hubbard.

Dans les deux cas étudiés, ce sont les propriétés magnétiques qui nous intéressent. Cependant ces deux systèmes bidimensionnels ne sont pas de même nature et des modèles différents ont été nécessaires à leur étude.

Dans la suite de l'introduction seront présentés le modèle de liaisons fortes, le modèle d'Hubbard, le modèle d'Heisenberg, ainsi que la notion de frustration.

Une première partie traitera du système de spins frustré sur réseau carré, tout d'abord par une approche classique puis en introduisant des fluctuations quantiques sous forme d'ondes de spins par le modèle des bosons de Holstein-Primakov puis par celui des bosons de Schwinger.

Une seconde partie s'intéressera aux propriétés magnétiques des systèmes finis de graphène, utilisant une approximation champ moyen du modèle d'Hubbard. Nous présenterons en premier lieu des résultats déjà connus obtenus par cette méthode, puis une étude de la qualité de l'approximation champ moyen utilisé dans ce cadre et enfin la mise en lumière d'une signature dynamique de la forme de magnétisme propre au graphène.

En annexe seront présentés les détails de certains calculs analytiques et numériques ainsi que des compléments d'information qui auraient pu gêner une lecture continue du texte.

## I.1 Modèle de liaisons fortes

Comme le suggère l'expression "liaisons fortes", ce modèle est adapté pour décrire le cas où les électrons sont étroitement liés à l'atome auquel ils appartiennent. Par contre les interactions avec les autres atomes du solide et avec les autres électrons seront considérées comme limitées.

Dans ce cas, l'Hamiltonien décrivant le cristal peut s'écrire [9] :

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}), \quad \text{avec } H_{at}\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{I.1})$$

où  $H_{at}$  est l'Hamiltonien d'un seul atome placé à l'un des sites du réseau du cristal,

$\psi_n$  sont les orbitales atomiques,

et  $\Delta U(\vec{r})$  contient toutes les corrections nécessaires au potentiel atomique.

Puisque nous considérons le cas où les électrons n'interagissent pas avec le reste du solide, on peut exiger que  $\psi_n(\vec{r})$  soit très petite quand  $r$  est plus grand qu'une distance caractéristique du réseau de l'ordre de la distance inter-atomique. Dans les cas sans interactions l'Hamiltonien  $H$  aura pour valeur propre  $E_n$  et les fonctions  $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$  où  $\vec{R}$  appartient au réseau de Bravais sont des fonctions d'ondes d'états stationnaires du système. Le potentiel ajouté  $\Delta U(\vec{r})$  inclut toutes les corrections à ce cas. Il doit être de même périodicité que le réseau et il permet notamment de décrire des recouvrements entre les différentes orbitales d'un même atome ou d'atomes différents mais proches. Nous considérons que les interactions sont faibles et que par conséquent les zones de recouvrement de  $\Delta U(\vec{r})$  et  $\psi_n(\vec{r})$  sont faibles. Pour retrouver le cas sans interaction il suffit de supposer que  $\Delta U(\vec{r})$  n'apparaît que dans les zones où  $\psi_n(\vec{r})$  est nul.

Intéressons nous aux états propres de ce système simple. Le réseau représentant un système aux propriétés périodiques, les fonctions d'onde d'état devront vérifier la condition de Bloch. Nous cherchons donc une solution  $\psi$  de la forme :

$$\psi = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}). \quad (\text{I.2})$$

Les interactions étant considérées comme faibles on peut considérer que  $\phi$  sera proche des états stationnaires atomiques  $\psi_n$ . L'approximation majeure du modèle de liaisons fortes consiste à considérer que les fonctions d'ondes  $\phi$  seront combinaisons linéaires d'un petit nombre de ces états :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r}). \quad (\text{I.3})$$

Appliqué à l'Hamiltonien du cristal, on obtient l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H_{at} + \Delta U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}). \quad (\text{I.4})$$

Multipliée par  $\psi_m^*$  et intégrée sur  $\vec{r}$  on obtient

$$\begin{aligned}
(\epsilon(\vec{k}) - E_m)b_m &= -(\epsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \right) b_n \\
&+ \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \right) b_n \\
&+ \sum_n \left( \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \right) b_n.
\end{aligned} \tag{I.5}$$

Les deux premiers termes de droite contiennent le produit de fonctions d'ondes stationnaires atomiques à des positions différentes, étant donné que nous avons postulé que celles-ci étaient très localisées, nous pouvons en déduire que ces termes resteront petits. Le dernier terme de droite est constitué du produit du potentiel  $\Delta U(\vec{r})$  et des fonctions d'ondes stationnaires pour un même  $\vec{r}$ , puisque nous avons posé comme hypothèse que le potentiel et les fonctions atomiques avaient peu de zone de recouvrement on peut déduire que ce terme ne contribuera également que faiblement. Au final le produit  $(\epsilon(\vec{k}) - E_m)b_m$  sera donc petit, ce qui signifie que  $b_n$  ne pourra prendre de valeur significative que dans le cas où  $\epsilon(\vec{k}) \approx E_m$ .

Au final considérons le cas le plus simple où un seul état d'énergie  $E_{orb}$  est pris en compte, soit une seule orbitale. Dans ce cas l'équation aux valeurs propres (I.4) permet aisément de déterminer  $b_n$  et on obtient :

$$\epsilon(\vec{k}) = E_{orb} + \frac{-\beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R}} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}, \tag{I.6}$$

$$\text{où } \alpha(\vec{R}) = \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}), \quad \beta = - \int d\vec{r} \Delta U(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2,$$

$$\text{et } \gamma(\vec{R}) = \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}).$$

En général on considère que  $\alpha$  est petit et la structure de bande sera décrite ainsi :

$$\epsilon(\vec{k}) = E_{orb} - \beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \tag{I.7}$$

Utilisant les orbitales atomiques comme base d'état, nous pouvons écrire l'Hamiltonien de tight-binding dans le formalisme de la seconde quantification :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}), \tag{I.8}$$

où  $c_i^\dagger$  et  $c_i$  sont les opérateurs création et annihilation.

Cette notation extrêmement simple et aussi extrêmement claire, à qui est habitué au formalisme de la seconde quantification, correspond simplement au saut d'un électron de l'orbital  $i$  à l'orbital  $j$ , il sera "annihilé" en  $i$  et "créé" en  $j$ . La constante  $t$  étant liée à l'intégrale de transfert  $\gamma$  dans la description précédente. Le cas extrême  $t=0$  représentant le cas où il n'existe aucun recouvrement entre orbital, ce cas est celui d'atomes isolés.

Le formalisme de seconde quantification étant le plus adapté, c'est celui qui sera utilisé dans la suite de ce manuscrit. Les descriptions modernes des structures électroniques sont généralement basées sur le modèle de liaisons fortes. Notamment le modèle d'Hubbard, décrit dans le paragraphe suivant, est développé à partir de ce modèle. C'est pour cette raison que bien que nous n'ayons pas directement utilisé le modèle de liaisons fortes, nous en avons fait une description détaillée ici (largement inspiré de [9]).

## 1.2 Modèle de Hubbard

Le modèle d'Hubbard est le modèle à plusieurs particules le plus simple que l'on puisse concevoir. Pour autant son état fondamental est connu pour être complexe. Dans la plupart des cas sa forme analytique est inconnue, excepté pour les systèmes à une dimension. Les méthodes utilisées dans ce cas sont diverses, pour n'en citer que quelques unes : l'ansatz de Bethe, bosonisation, méthode de Luttinger et Tomonoga, etc ... Malheureusement ces méthodes ne s'appliquent qu'à des systèmes à une dimension et leur application à deux ou trois dimensions n'a pas encore été finalisée. Etant donné que nous étudions des systèmes à deux dimensions il nous faudra donc utiliser des méthodes numériques pour étudier le modèle d'Hubbard.

La forme la plus générale du modèle d'Hubbard est la suivante [10] :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (\text{I.9})$$

Où  $t$  est la constante de liaisons fortes et  $\langle i, j \rangle$  représente l'ensemble des couples premiers voisins.  $U$  est la valeur de la répulsion coulombienne sur un même site.  $c_i^\dagger$  et  $c_i$  sont les opérateurs créations et annihilations et  $n_{i,\sigma}$  la densité au site  $i$  d'électrons de spin  $\sigma$ . En terme des opérateurs création-annihilation cet opérateur s'exprime sous la forme  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ . La répulsion coulombienne dans ce cas ne s'applique pas entre électrons de même spin puisque le principe d'exclusion de Pauli prévient la possibilité que deux électrons se trouvent dans des états identiques. On ne peut donc pas considérer deux électrons de même spin situés au même site du réseau.

De manière visible ce modèle est constitué de celui des liaisons fortes auquel on a ajouté un terme de répulsion coulombienne. Le terme d'interaction sur site pris seul favorise la création de moments magnétiques locaux puisqu'il interdirait à des électrons de spins différents d'occuper le même site. A large  $U$  ( $U \gg t$ ) et pour un semi remplissage électronique, i.e. un nombre d'électrons égal au nombre de sites, le modèle d'Hubbard devient équivalent à un modèle de spin d'Heisenberg (voir paragraphe I.3) couplant antiferromagnétiquement les spins avec une



constante d'échange  $|J| = 4t^2/U$  [9].

Le modèle d'Hubbard possède différentes symétries [9] telles que :

- Il respecte la symétrie  $SU(2)$  des spins. Laissant le modèle invariant sous rotation des axes de quantisation des spins.
- En cas de réseau bi-partie tel qu'est le réseau en nid d'abeille (graphène), le modèle est également symétrique dans les rôles des trous et particules.

L'Hamiltonien (I.9) correspond au cas le plus simple envisageable et donc à une troncation importante des interactions coulombienne au sein d'un solide. Dans de nombreux cas, les interactions coulombiennes à longues portées sont écrantées, notamment par la présence d'un substrat. (I.9) doit donc être considéré comme un Hamiltonien effectif ne prenant en compte que les couplages les plus pertinents à basse énergie [9]. Nous utiliserons ce modèle pour étudier les propriétés magnétiques du graphène.

Des modèles plus sophistiqués peuvent prendre en compte des termes d'interactions coulombienne à plus longue portée. La première étape consistant à introduire une répulsion entre électrons de sites premiers voisins. L'Hamiltonien prend dans ce cas la forme :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'}, \quad (\text{I.10})$$

où  $U$  est la constante d'Hubbard sur site et  $V$  potentiel répulsif entre premiers voisins.

### I.3 Modèle d'Heisenberg

Le modèle d'Heisenberg est un modèle de spin qui permet de traiter directement la dépendance en spin d'un système de plusieurs électrons. La présente description de ce modèle est basé sur l'ouvrage [9] d'Ashcroft et Mermin.

Le spin est aussi appelé moment cinétique intrinsèque de l'électron. Il s'agit d'un opérateur vectoriel à trois composantes  $\hat{S}^x$ ,  $\hat{S}^y$ ,  $\hat{S}^z$  qui tout comme les opérateurs cinétiques usuels répondent à la règle de commutation suivante

$$[\hat{S}^\alpha, \hat{S}^\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}^\gamma, \quad (\text{I.11})$$

$$\text{et les valeurs propres de } \hat{S}^2 \text{ sont } S(S+1). \quad (\text{I.12})$$

Dans le cas de spin  $1/2$ , ces opérateurs s'expriment en terme d'opérateurs créations-annihilations sous la forme (I.13) :

$$\hat{S}_i = 1/2 \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}, \quad (\text{I.13})$$

où  $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'}$  sont les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Considérons par un système de seulement deux électrons. Un tel système peut prendre différentes configurations possibles :

- un état singulet pour lequel le spin total  $S$  est égal à 0,
- trois états triplets pour lequel le spin total  $S$  est égal à 1.

La différence d'énergie entre ces deux types d'états est source d'interaction magnétique appelée aussi interaction d'échange.

L'Hamiltonien de deux électrons peut se construire de la manière suivante :

L'opérateur de spin de chacun des électrons considérés satisfait  $\hat{S}_i^2 = 3/4$  (nous considérons un système de spins  $S = 1/2$ ). Il en est de même pour l'opérateur de spin du système total  $\hat{S}$  :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \\ \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 &= \frac{1}{2} \left( -\frac{3}{2} + S(S+1) \right). \end{aligned}$$

$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  a donc pour valeur propre  $-3/4$  dans l'état singulet ( $S = 0$ ) et  $1/4$  dans l'état triplet ( $S = 1$ ).

Par conséquent si l'on définit l'Hamiltonien  $H^{spin}$  tel que :

$$H^{spin} = 1/4(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (\text{I.14})$$

Celui-ci aura pour valeur propre  $E_s$  dans l'état singulet et  $E_t$  pour chacun des états triplet. Et c'est en effet ce que l'on souhaite. Si on omet le premier terme constant l'Hamiltonien peut s'écrire :

$$H^{spin} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad J = (E_t - E_s). \quad (\text{I.15})$$

Puisque  $H^{spin}$  est basé sur le produit scalaire des opérateurs  $S_1$  et  $S_2$ , il favorise bien des spins parallèles pour  $J$  négatif et antiparallèle pour  $J$  positif.

Dans le cas de  $N$  spins, dans de nombreux cas l'Hamiltonien peut simplement s'écrire comme la somme des interactions entre différentes paires de spins :

$$H^{spin} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (\text{I.16})$$

Il est à noter que cette expression n'est valable que dans le cas où le recouvrement des orbitales des électrons considérés est faible, donc que les atomes auxquels ils appartiennent soient nettement séparés. L'Hamiltonien (I.16) est appelé Hamiltonien d'Heisenberg et  $J_{ij}$  la constante de couplage d'échange. Il correspond au cas fortement corrélé du modèle d'Hubbard présenté dans le paragraphe précédent, dans ce cas  $U \gg t$  et  $|J| = 4t^2/U$ . Cet Hamiltonien ne supposant aucune symétrie spatiale particulière respecte une symétrie  $SU(2)$ , qui ne sera brisée que dans le cas où d'autres interactions seront prises en compte.

## I.4 Frustration

Le concept de frustration fut introduit par Villain [11] et Toulouse [12] à la fin des années 70 dans le contexte des verres de spins et marque le début de l'étude des systèmes frustrés. Un système de spins est dit frustré quand aucune configuration ne peut satisfaire simultanément tout les couplages considérés. Ce type de système fournit un champ idéal de recherche de nouveaux états et propriétés de la matière. Notamment il a été trouvé pour ce type de système des phases exotiques telles que : liquide de spins, RVB (résonance valence bond) ou encore glaces de spin. L'étude des systèmes frustrés est un des domaines de recherche les plus actifs de la physique de la matière condensée. Pour plus de détail sur ce sujet voir par exemple [13].

La frustration d'un système peut avoir deux origines :

- ⤵ la compétition entre différents couplages Fig.I.1,
- ⤵ et la géométrie Fig.I.2.

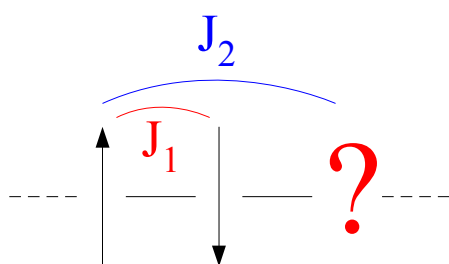


FIGURE I.1 – Frustration due à la compétition entre plusieurs couplages,  $J_1 > 0$  et  $J_2 > 0$ .

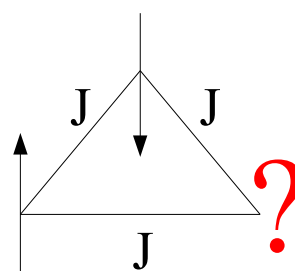


FIGURE I.2 – Frustration géométrique,  $J > 0$ .

Le système frustré étudié ici correspond au premier cas. Le réseau considéré est carré et ne peut donc donner lieu à un type de frustration géométrique. Elle sera due pour ce système à la compétition entre le couplage ferromagnétique et les deux couplages antiferromagnétiques.



## CHAPITRE II

# Systeme frustré de spins sur réseau carré

L'étude des systèmes magnétiques frustrés sur réseaux carrés a jusqu'à présent porté globalement sur des systèmes où différentes interactions antiferromagnétiques sont en compétition. En effet la découverte des cuprates supraconducteurs à "hautes températures" a stimulé un grand nombre de travaux théoriques sur les systèmes d'électrons fortement corrélés sur réseau carré à deux dimensions ayant des couplages antiferromagnétiques entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Du côté expérimental, de nouvelles techniques continuent à être découvertes et améliorées, menant à de grandes avancées depuis la découverte originale. Parmi les Hamiltonien couramment utilisés pour modéliser ces composants figurent le modèle d'Hubbard et d'Heisenberg ainsi que des variations et généralisations de ceux-ci. De nombreux scénarios ont été présentés où ces modèles menaient à des phases supraconductrices mais aucun n'a encore été universellement accepté. En raison des corrélations de courte portée de ces matériaux, des études numériques sont nécessaires pour déterminer qu'elles sont ces mécanismes. Cette question a été étudiée de nombreuses manières, par développement en série [14], par développement pour  $N$  grand [15], par des ondes de spins par la méthode des bosons de Holstein-Primakov [16], par la méthode des bosons de Schwinger [17], par diagonalisation exacte du modèle [18] et encore d'autre [19,20]. Il a été montré que les fluctuations quantiques favorisent des phases exotiques qui n'étaient pas prédites classiquement, tel que des états de liquide de spin, pour certaines valeurs des différents couplages magnétiques [15,17–26]. Ainsi des phases de plaquette de liaison de valence ont été conjecturées.

Récemment ont été découvert un certain nombre de systèmes frustrés où des interactions ferromagnétiques sont cette fois présentes en plus des interactions antiferromagnétiques. Notamment des composés de vanadates ou cuprates tel que  $Pb_2VO(PO_4)_2$  [5,27–30],  $(CuCl)LaNb_2O_7$  [31],  $SrZnVO(PO_4)_2$  [30,32,33],  $BaCdVO(PO_4)_2$  [27,32,34], and  $PbZnVO(PO_4)_2$  [35] peuvent être modélisés par un modèle d'Heisenberg bi-dimensionnel de spin 1/2 avec une interaction premier voisin ferromagnétique (II.1). Les études déjà réalisées sur ce type de systèmes emploient une diagonalisation exacte du modèle [6,18,36,37] ou les ondes de spins [38]. Nous allons présenter ici une étude de ce système à l'aide des ondes de spins par le modèle des bosons de Holstein-Primakov et par celui des bosons de Schwinger.

## Sommaire

<b>II.1</b>	<b>Approche classique</b>	<b>16</b>
<b>II.2</b>	<b>Ondes de spins : modèle des bosons de Holstein-Primakov</b>	<b>19</b>
II.2.1	Modèle	19
II.2.2	Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 > 0$	21
II.2.3	Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 < 0$	24
<b>II.3</b>	<b>Ondes de spins : Modèle des bosons de Schwinger</b>	<b>32</b>
II.3.1	Modèle et implémentation	32
II.3.2	Ligne $J_3=0.0$	36
II.3.3	Ligne $J_2= J_1 $	40

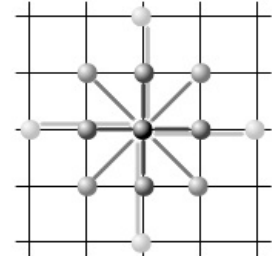
## II.1 Approche classique

### a Modèle d'Heisenberg à trois couplages

Dans cette partie sont présentés les résultats classiques de l'étude du système frustré constitué d'un modèle d'Heisenberg de spin 1/2 (refeq :Heisenberg) (voir paragraphe I.3) sur réseau carré à deux dimensions. Le couplage entre premiers voisins ( $J_1$ ) sera considéré ferromagnétique ( $J_1 < 0$ ) ou antiferromagnétique ( $J_1 > 0$ ) et les couplages entre seconds ( $J_2$ ) et troisièmes voisins ( $J_3$ ) antiferromagnétiques.

$$H = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i \cdot S_j + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} S_i \cdot S_j + J_3 \sum_{\langle i,j \rangle_3} S_i \cdot S_j, \quad (\text{II.1})$$

avec  $J_1 < 0$  couplage premiers voisins ferromagnétique,  
 $J_2 > 0$  couplage deuxièmes voisins antiferromagnétique,  
 $J_3 > 0$  couplage troisièmes voisins antiferromagnétique.



### b Diagramme de phase

En notant  $\theta_x$  la différence d'orientation entre deux spins premiers voisins sur l'axe x et  $\theta_y$  la différence d'orientation entre deux spins premiers voisins sur l'axe y, l'énergie peut s'écrire sous la forme (II.3).

$$E_{Cl} = NS^2(J_1(\cos(\theta_x) + \cos(\theta_y)) + J_2(\cos(\theta_x + \theta_y) + \cos(\theta_x - \theta_y)) + J_3(\cos(2\theta_x) + \cos(2\theta_y))). \quad (\text{II.2})$$

où  $N$  est le nombre de sites du système considéré et  $S=1/2$ .

Les configurations stables minimisant cette énergie sont présentés dans la table II.1 et les diagrammes de phase correspondants sont représentés respectivement en Fig.II.1 pour  $J_1$  ferromagnétique et en Fig.II.2 pour  $J_1$  antiferromagnétique. Le caractère continue ou discontinue des transitions entre phases est présenté en table II.2.

Phases	$(\theta_x, \theta_y)$	Energie/ $NS^2$
Ferromagnétique F ( $J_1 < 0$ )	(0,0)	$2J_1 + 2J_2 + 2J_3$
Antiferromagnétique AF ( $J_1 > 0$ )	$(\pi, \pi)$	$-2J_1 + 2J_2 + 2J_3$
Colinéaire antiferromagnétique CAF	$(0, \pi)$	$-2J_2 + 2J_3$
Hélicoïdale H	$(Q, Q)$ où $\cos(Q) = \frac{-J_1}{2(J_2+2J_3)}$	$-2J_3 - \frac{J_1^2}{2(J_2+2J_3)}$
Colinéaire hélicoïdale CH ( $J_1 < 0$ )	$(0, q_F)$ où $\cos(q_F) = \frac{-J_1-2J_2}{4J_3}$	$J_1 - \frac{(J_1+2J_2)^2}{8J_3}$
Anti-colinéaire hélicoïdale ACH ( $J_1 > 0$ )	$(\pi, q_{AF})$ où $\cos(q_{AF}) = \frac{2J_2-J_1}{4J_3}$	$-J_1 - \frac{(J_1-2J_2)^2}{8J_3}$

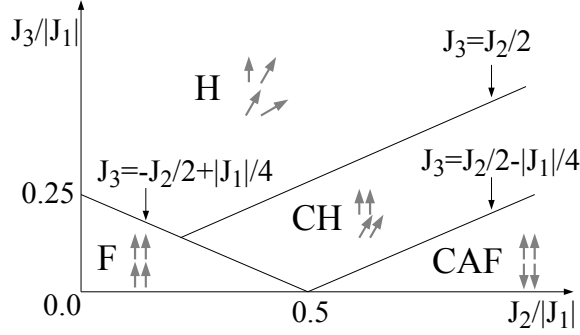
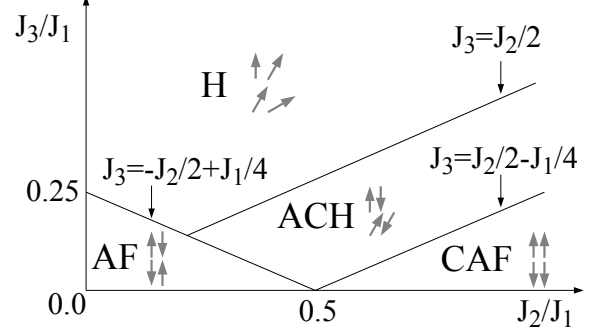
TABLE II.1 – Liste des différents états possibles

Location de la de limite	Equation de la limite	Type de transition	Valeurs des angles
$F-CH$ (cas $J_1 < 0$ )	$J_3 = -J_2/2 +  J_1 /4$	continue	$q_F = 0$
$AF-ACH$ (cas $J_1 > 0$ )	$J_3 = -J_2/2 +  J_1 /4$	continue	$q_{AF} = \pi$
$F-H$ (cas $J_1 < 0$ )	$J_3 = -J_2/2 +  J_1 /4$	continue	$Q = 0$
$AF-H$ (cas $J_1 > 0$ )	$J_3 = -J_2/2 +  J_1 /4$	continue	$Q = \pi$
$CAF-CH$ (cas $J_1 < 0$ )	$J_3 = J_2/2 -  J_1 /4$	continue	$q_F = \pi$
$CAF-ACH$ (cas $J_1 > 0$ )	$J_3 = J_2/2 -  J_1 /4$	continue	$q_{AF} = 0$
$H-CH$ (cas $J_1 < 0$ )	$J_3 = J_2/2 -  J_1 /4$	discontinue	$q_F \neq Q$
$H-ACH$ (cas $J_1 > 0$ )	$J_3 = J_2/2 -  J_1 /4$	discontinue	$q_{AF} \neq Q$

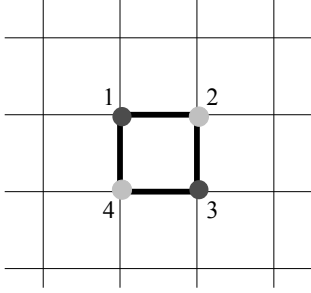
TABLE II.2 – Descriptif des transitions entre les différentes phases

### c Triple point $J_2/|J_1|=0.5$ et $J_3=0.0$

Le point  $J_2=0.5|J_1|$  et  $J_3=0.0$  est un point particulier puisqu'il s'agit d'un point triple (voir Fig.II.1 et Fig.II.2) à la jonction des phases ferromagnétiques (antiferromagnétiques), colinéaires antiferromagnétiques et colinéaires hélicoïdales (anti-colinéaires hélicoïdales). Il est d'autant plus particulier que les états possibles y sont hautement dégénérés. En effet pour ces valeurs des trois couplages toute phase de type colinéaire hélicoïdale avec  $(\theta_x, \theta_y)=(0, \theta)$  (ou anti-colinéaire hélicoïdale avec  $(\theta_x, \theta_y)=(\pi, \theta)$ ), avec  $\theta$  quelconque, est stable et a pour énergie  $E_{Cl}/NS^2=J_1$  ( $-J_1$ ). La phase ferromagnétique (antiferromagnétique) correspond au cas particulier  $\theta=0$  ( $\pi$ ), la phase colinéaire hélicoïdale (anti-colinéaire hélicoïdale) à  $\theta=q_F$  ( $q_{AF}$ ), et celle colinéaire antiferromagnétique correspondent à  $\theta=\pi$  (0) [16, 37].

FIGURE II.1 – Diagramme de phase classique pour  $J_1 < 0$ .FIGURE II.2 – Diagramme de phase classique pour  $J_1 > 0$ .

De plus pour  $J_3=0$  L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme d'une constante et de la somme sur les carrés constituant le réseau (II.3).



$$H = -2J_2S(S+1)N + \sum_{\text{carré}} H_{\text{carré}}. \quad (\text{II.3})$$

Où  $S$  correspond au spin total d'un carré et

$$H_{\text{carré}} = \frac{J_1}{4} \left( \sum_{i=1 \text{ à } 4} \vec{S}_i \right)^2 + \frac{1}{2} \left( J_2 - \frac{J_1}{2} \right) [(\vec{S}_1^A + \vec{S}_3^A)^2 + (\vec{S}_2^B + \vec{S}_4^B)^2].$$

Le carré rouge correspond aux carrés sur lesquelles la sommation s'effectue dans l'éq.II.3. Les sites bleus correspondent au réseau A et les sites gris au réseau B.

De cette façon le rôle particulier de  $J_2 = -J_1/2$  ( $+J_1/2$ ) apparaît clairement. On peut ainsi constater aisément que toute phase où pour chaque carré la différence (la somme) de l'aimantation du sous réseau A et B s'annule, possède également cette même énergie  $J_1$  ( $-J_1$ ). Ce type de phase fait donc aussi partie des états fondamentaux en  $J_2 = \pm J_1/2$  [37].



## II.2 Ondes de spins : modèle des bosons de Holstein-Primakov

### II.2.1 Modèle

Le modèle des bosons de Holstein-Primakov permet d'introduire des fluctuations quantiques sous forme d'ondes de spin dans le modèle d'Heisenberg [39]. Le principe consiste à considérer de légères fluctuations du spin par rapport à sa valeur attendue. Pour cela Holstein et Primakov ont introduit un opérateur bosonique que je noterai  $a$  et qui est tel que  $[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{i,j}$ . Les opérateurs de spin prennent la forme (II.4).

$$\begin{aligned}
S^z &= S - n_a, \\
S^- &= \sqrt{2S} a^\dagger \sqrt{1 - \frac{n_a}{2S}}, \\
S^+ &= \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n_a}{2S}} a, \\
\text{où } n_a &= a^\dagger a.
\end{aligned} \tag{II.4}$$

Les opérateurs de spin ainsi décrits respectent les règles de commutations usuelles  $[S^\alpha, S^\beta] = i\epsilon^{\alpha,\beta,\gamma} S^\gamma$  et les valeurs propres de  $S^2$  sont bien  $S(S+1)$ . Pour résoudre les problèmes inhérents à la racine carrée, on peut réaliser un développement en série de puissance appelé dans ce cas "expansion en ondes de spins". Restreint au premier ordre en  $1/S$  les opérateurs de spin prennent la forme (II.5) [40].

$$\begin{aligned}
S^z &= S - n_a, \\
S^- &\approx \sqrt{2S} a^\dagger \left(1 - \frac{n_a}{4S}\right), \\
S^+ &\approx \sqrt{2S} \left(1 - \frac{n_a}{4S}\right) a.
\end{aligned} \tag{II.5}$$

L'Hamiltonien d'Heisenberg peut à présent s'écrire sous la forme (II.6) en conservant l'ordre en  $1/S$ .

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\
&= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} S^2 + S(a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j - a_i^\dagger a_i - a_j^\dagger a_j).
\end{aligned} \tag{II.6}$$

Ce développement tronqué correspond à un développement semi-classique des fluctuations du spin autour de la direction  $z$ . On obtient ainsi un Hamiltonien d'ondes de spins non interagissantes [10] et donc composé uniquement de termes quadratiques en opérateurs création-annihilation. Il est à garder en mémoire également que cette méthode brise la symétrie  $SU(2)$ , en privilégiant la direction  $z$ , en raison de la forme de ses opérateurs.

a Application des bosons de Holstein-Primakov au cas général d'une phase  $(\theta_x, \theta_y)$

Considérons une phase telle que les spins soient séparés d'un angle  $\theta_x$  dans la direction  $x$  et  $\theta_y$  dans la direction  $y$  et choisissons que le spin situé à l'origine soit parallèle à l'axe  $z$ . Celui situé en  $r_i = n_i \vec{r}_x + m_i \vec{r}_y$  ( $\vec{r}_x$  et  $\vec{r}_y$  vecteurs unitaires) formera donc un angle avec l'axe  $z$  égal à  $\theta_i = n_i \theta_x + m_i \theta_y$ . Les opérateurs de spins s'écrivent dans ce cas sous la forme (II.7) :

$$\begin{aligned}\tilde{S}_i^z &= \cos(\theta_i) S_i^z + \sin(\theta_i) S_i^x, \\ \tilde{S}_i^x &= \cos(\theta_i) S_i^x - \sin(\theta_i) S_i^z, \\ \tilde{S}_i^y &= S_i^y.\end{aligned}\tag{II.7}$$

Et l'Hamiltonien (II.6) s'écrit à présent sous la forme (II.8).

$$\begin{aligned}H &= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ &= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (c_{\vec{R}} S^2 \\ &\quad + S[-c_{\vec{R}}(a_i^\dagger a_i + a_j^\dagger a_j) + \frac{c_{\vec{R}} + 1}{2}(a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) + \frac{c_{\vec{R}} - 1}{2}(a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j a_i)]),\end{aligned}\tag{II.8}$$

$$\text{où } \vec{R} = \vec{r}_j - \vec{r}_i \text{ et } c_{\vec{R}} = \cos(\theta_j - \theta_i).$$

utilisant la transformée de Fourier suivante :

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i},$$

où la sommation sur  $\vec{k}$  se fait sur la zone de Brillouin, soit  $-\pi < k_x \leq \pi$ ,  $-\pi < k_y \leq \pi$ .

L'Hamiltonien s'écrit à présent sous la forme (II.9) :

$$\begin{aligned}H &= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{R}} S^2 + S[-2c_{\vec{R}} + (c_{\vec{R}} + 1)\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})] a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}} \\ &\quad + S[\frac{c_{\vec{R}} - 1}{2}\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})(a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}}^\dagger + a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}})].\end{aligned}\tag{II.9}$$

Qui peut aussi s'écrire ainsi :

$$H = NS^2 \left[ \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} c_{\vec{R}} \right] + S \sum_{\vec{k}} [A_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + B_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}}^\dagger + a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}})],\tag{II.10}$$

$$\text{où } A_{\vec{k}} = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} [-2c_{\vec{R}} + (c_{\vec{R}} + 1)\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})],\tag{II.11}$$

$$B_{\vec{k}} = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} [\frac{c_{\vec{R}} - 1}{2}\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})].\tag{II.12}$$

Pour diagonaliser cet Hamiltonien et être à même de calculer l'énergie fondamentale ainsi que différents paramètres d'ordres, une transformation de Bogoliubov (II.13) est nécessaire. Celle-ci consiste simplement à écrire de nouveaux opérateurs créations et annihilations comme combinaison linéaire des précédents opérateurs.

$$\begin{aligned} c_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}} a_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} a_{-\vec{k}}^{\dagger}, \\ c_{-\vec{k}} &= u_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} - v_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Pour que les nouveaux opérateurs respectent les règles de commutation bosonique, les paramètres  $u$  et  $v$  doivent respecter la relation  $u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 = 1$  et l'on peut donc écrire  $u_{\vec{k}} = \cosh(\theta_{\vec{k}})$  et  $v_{\vec{k}} = \sinh(\theta_{\vec{k}})$ . En écrivant l'Hamiltonien avec ces nouveaux opérateurs et en imposant que les coefficients non diagonaux doivent être nuls on arrive à la condition (II.14).

$$\frac{2B_{\vec{k}}}{A_{\vec{k}}} = \tanh(2\theta_{\vec{k}}) \iff \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{2B_{\vec{k}}}{A_{\vec{k}}}\right)^2}} = u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2. \quad (\text{II.14})$$

On obtient ainsi la valeur des coefficients de la transformation de Bogoliubov (II.15).

$$u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{2B_{\vec{k}}}{A_{\vec{k}}}\right)^2}} \right), \quad v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{2B_{\vec{k}}}{A_{\vec{k}}}\right)^2}} - 1 \right). \quad (\text{II.15})$$

Et l'Hamiltonien à présent diagonalisé s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= NS(S+1) \left[ \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} c_{\vec{R}} \right] \\ &+ S \sum_{\vec{k}} \sqrt{A_{\vec{k}}^2 - (2B_{\vec{k}})^2} / 2 + S \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} \sqrt{A_{\vec{k}}^2 - (2B_{\vec{k}})^2}. \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Le premier terme correspond à l'énergie classique, le second à la correction de l'énergie due aux fluctuations et le troisième et dernier terme est nul quand le système se trouve dans son état fondamental. Une phase ne peut-être considérée comme stable que si le coefficient du troisième terme est positif. Dans notre cas cela sera toujours le cas. En revanche l'influence des ondes de spins ne pourra être considérée que dans le cas où  $A_{\vec{k}}^2 - (2B_{\vec{k}})^2 > 0$ .

### II.2.2 Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 > 0$

Comme il a déjà été dit, le système frustré constitué de 3 couplages antiferromagnétiques sur réseau carré à deux dimensions a déjà été étudié de diverses manières [14–20]. Notamment Moreo *et al* [16] ont étudié ce système et l'influence des ondes de spins sur son diagramme de phase par le biais des bosons de Holstein-Primakov. Dans cette partie sera détaillée une étude de ce système par cette même méthode. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de [16] et démontre une utilisation efficiente de cette méthode. Ce qui me permet d'être certaine de la justesse des résultats obtenus pour le cas où le couplage premier voisin sera considéré ferromagnétique.

a Levé de la dégénérescence en  $J_2=1/2J_1$ ,  $J_3=0.0$

Comme je l'avais présenté dans la première partie, il existe une infinité d'états fondamentaux en  $J_2=0.5J_1$ ,  $J_3=0.0$ . En effet, l'ensemble des états anti-colinéaires hélicoïdaux pour lesquels  $(\theta_x, \theta_y)=(\pi, \theta)$  sont stables et possèdent la même énergie  $-J_1$ . Il est possible de constater que les fluctuations quantiques lèvent cette dégénérescence par une simple étude de l'énergie fondamentale. Le terme de correction lié aux fluctuations quantiques sera noté  $C_{\vec{k}}$  (II.17) et correspond au second terme de l'Hamiltonien après transformation de Fourier et transformation de Bogoliubov (II.16). Le premier terme de (II.16) correspond à l'énergie classique et le troisième et dernier terme est nul dans le cas de l'état fondamental. Il nous suffit donc d'étudier l'évolution de  $C_{\vec{k}}$  fonction de  $\theta$  pour déterminer l'état de plus basse énergie parmi les états anti-colinéaires hélicoïdaux.

$$C_{\vec{k}} = \sqrt{A_{\vec{k}}^2 - (2B_{\vec{k}})^2}. \quad (\text{II.17})$$

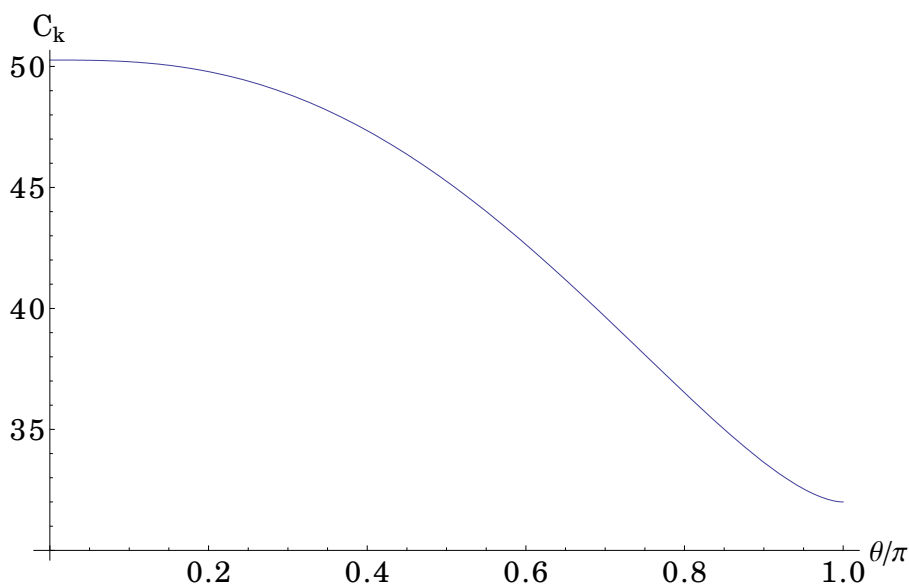


FIGURE II.3 – Evolution de  $C_{\vec{k}}$  avec  $\theta$  pour l'état  $(\theta_x, \theta_y)=(\pi, \theta)$ .

La figure II.3 représente le terme  $C_{\vec{k}}$  fonction de l'angle  $\theta$  pour la phase anti-colinéaire hélicoïdale où  $(\theta_x, \theta_y)=(\pi, \theta)$  pour  $J_2=0.5J_1$  et  $J_3=0$ . Le résultat que nous obtenons ici, indique que l'état anti-colinéaire hélicoïdal de plus basse énergie est l'état antiferromagnétique correspondant à l'organisation  $(\theta_x, \theta_y)=(\pi, \pi)$ . Les fluctuations quantiques permettent donc de lever la dégénérescence parmi les états anti-colinéaires hélicoïdaux en  $J_2=0.5J_1$ ,  $J_3=0$  en faveur de l'état antiferromagnétique. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les fluctuations quantiques sont connues pour privilégier les états antiferromagnétiques.

L'étude de l'influence des ondes de spins sur l'énergie de l'état fondamental, bien qu'intéressante en ce point précis, ne permet pas de déterminer leur influence sur les limites des différentes phases. Il a donc été nécessaire de choisir un paramètre d'ordre adapté pour cela.

*b Utilisation de l'aimantation alternée  $M_S$  pour déterminer l'influence des fluctuations quantiques sur les limites des différentes phases*

Pour déterminer les nouvelles limites des différentes phases du diagramme de phase classique nous avons utilisé le paramètre d'ordre  $M_S$ .  $M_S$  peut être considéré comme une aimantation alternée généralisée où l'angle de rotation des spins par rapport à l'axe  $z$  est corrigé. Voir le détail du calcul de  $M_S$  en annexe V.1.2).

$$\begin{aligned}
M_s &= \frac{1}{N} \sum_i \cos(-\theta_i) \langle \tilde{S}_i^z \rangle - \sin(-\theta_i) \langle \tilde{S}_i^x \rangle \\
&= -\frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y v_k^2. \tag{II.18} \\
\tilde{S} &\text{ est défini en (II.7),} \\
\text{et } v_k^2 &\text{ est un des deux coefficients de Bogoliubov défini en (II.13) et (II.15).}
\end{aligned}$$

L'aimantation alternée (II.18) ainsi défini correspond à une phase précise (choix des angles  $\theta_i$ ) et est calculée pour l'état fondamentale correspondant à cette phase. Le coefficient  $v_k^2$  est différent pour chaque phase. L'aimantation alternée d'une phase précise ne pourra donc pas être évalué pour des couplages correspondant à une autre phase.

Les nouvelles limites des différentes phases classiques correspondent simplement à celles où l'aimantation alternée des différentes phases s'annule. Pour plus de clarté, je vais détailler le cas des limites des phases antiferromagnétiques ( $AF$ ) et colinéaires antiferromagnétiques ( $CAF$ ) en  $J_3=0$ . En Fig.II.4 est représentée l'aimantation alternée de la phase  $AF$  et l'on peut constater clairement que celle-ci s'annule autour de 0.4 et plus précisément en 0.379, cette valeur de  $J_2/J_1$  est donc la valeur limite de la phase antiferromagnétique en  $J_3=0$ .

L'aimantation alternée de la phase  $CAF$  en  $J_3=0$  est représentée en Fig.II.5 et dans ce cas elle s'annule en 0.513. La nouvelle limite de cette phase en  $J_3=0$  est donc extrêmement proche de celle trouvée classiquement.

En appliquant cette méthode à l'ensemble du diagramme de phase nous obtenons de nouvelles limites aux différentes phases. Celles-ci sont représentées en Fig.II.6 sous la forme de lignes rouges. Les lignes noires correspondent aux limites classiques, quant aux lignes violettes elles correspondent aux résultats qualitatifs publiés par Moreo *et al* en 1990 [16]. Nos résultats concordent dans l'esprit avec ceux-ci et les différences proviennent d'une plus grande précision dans nos calculs en raison de l'emploi de méthodes numériques plus adaptées. On peut constater que le diagramme de phase est clairement redéfini. Cette méthode permet également de mettre en lumière des zones particulières. Notamment la zone intermédiaire se trouvant entre les phases  $AF$  et  $CAF$  a été explorée par différentes méthodes qui semblent indiquer une phase de spin liquide [15, 17–26].

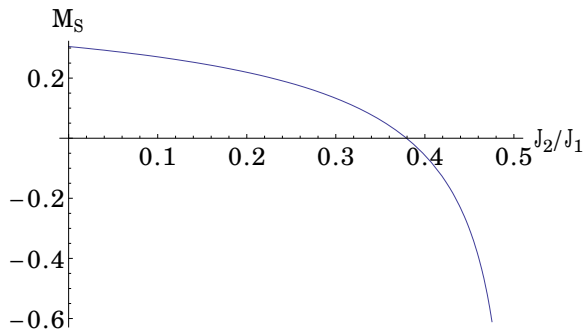


FIGURE II.4 – Evolution de l'aimantation alternée de la phase antiferromagnétique avec  $J_2/J_1$  en  $J_3=0.0$ .

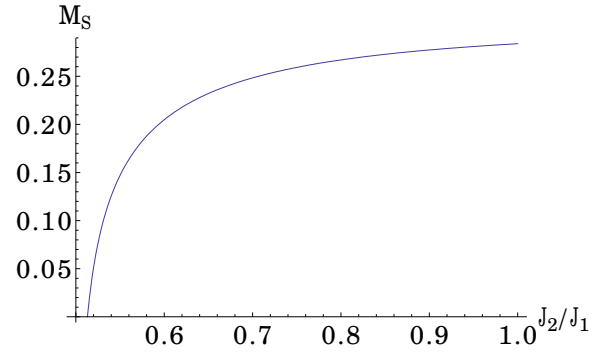


FIGURE II.5 – Evolution de l'aimantation alternée de la phase colinéaire antiferromagnétique avec  $J_2/J_1$  en  $J_3=0.0$ .

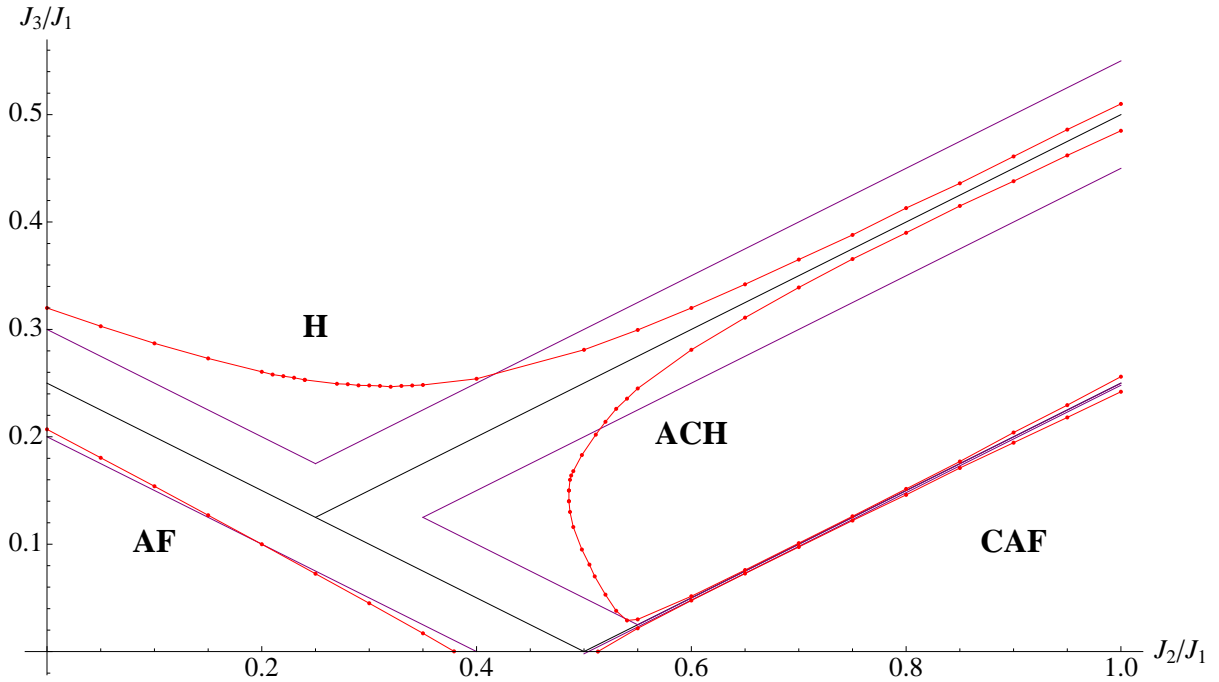


FIGURE II.6 – Influence des fluctuations quantiques sur le diagramme de phase classique  $J_1 > 0$ . Les lignes noires correspondent aux limites classiques des différentes phases, les lignes violettes à celles obtenues par la méthode des ondes de spin par Moreo *et al* en 1990, et les lignes rouges sont les limites que j'ai obtenues en utilisant comme paramètre d'ordre  $M_S$ .

### II.2.3 Influence des fluctuations quantiques pour $J_1 < 0$

Les fluctuations quantiques introduites sous forme d'ondes de spins ont modifié de manière significative le diagramme de phase du modèle d'Heisenberg antiferromagnétique appliqué au

réseau carré. Nous allons à présent étudier le diagramme de phase du même modèle ayant cette fois un couplage premier voisin ferromagnétique.

*a Levé de la dégénérescence en  $J_2=1/2|J_1|$ ,  $J_3=0.0$*

De même que dans le cas où  $J_1 > 0$ , dans le cas ferromagnétique une infinité d'états fondamentaux sont possibles en  $J_2=0.5|J_1|$ ,  $J_3=0.0$ . Cette fois l'ensemble d'états stables est celui des états colinéaires hélicoïdaux où  $(\theta_x, \theta_y)=(0, \theta)$  d'énergie  $J_1$ . L'étude de l'influence des ondes de spins sur l'énergie fondamentale permet à nouveau de vérifier que les fluctuations quantiques lèvent la dégénérescence parmi ces états. Je rappelle que le terme de correction lié aux fluctuations quantiques est noté  $C_{\vec{k}}$  (II.17). L'évolution de cette quantité en fonction de  $\theta$  est représentée en Fig.II.7. Elle nous permet de déterminer que l'état de plus basse énergie en  $J_2=0.5|J_1|$ ,  $J_3=0.0$  parmi les états colinéaires, est l'état colinéaire antiferromagnétique correspondant à  $(\theta_x, \theta_y)=(0, \pi)$ .

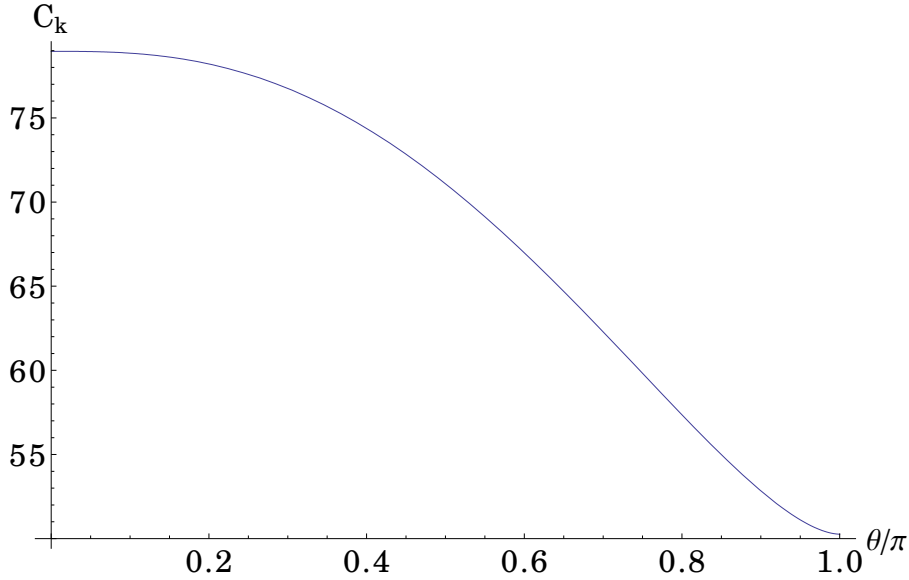


FIGURE II.7 – Evolution de  $C_{\vec{k}}$  avec  $\theta$  pour l'état  $(\theta_x, \theta_y)=(0, \theta)$ .

De même que dans l'étude précédente où  $J_1$  était antiferromagnétique, il est nécessaire dans le cas  $J_1$  ferromagnétique d'utiliser un paramètre d'ordre adapté à l'étude des limites des différentes phases.

*b Utilisation de l'aimantation alternée  $M_S$  pour déterminer l'influence des fluctuations quantiques sur les limites des différentes phases.*

Nous utilisons à nouveau  $M_S$  (II.18) dans une première approche pour étudier l'influence des ondes de spins sur le diagramme de phase. Les résultats obtenus grâce à ce paramètre d'ordre sont présentés en Fig.II.8.

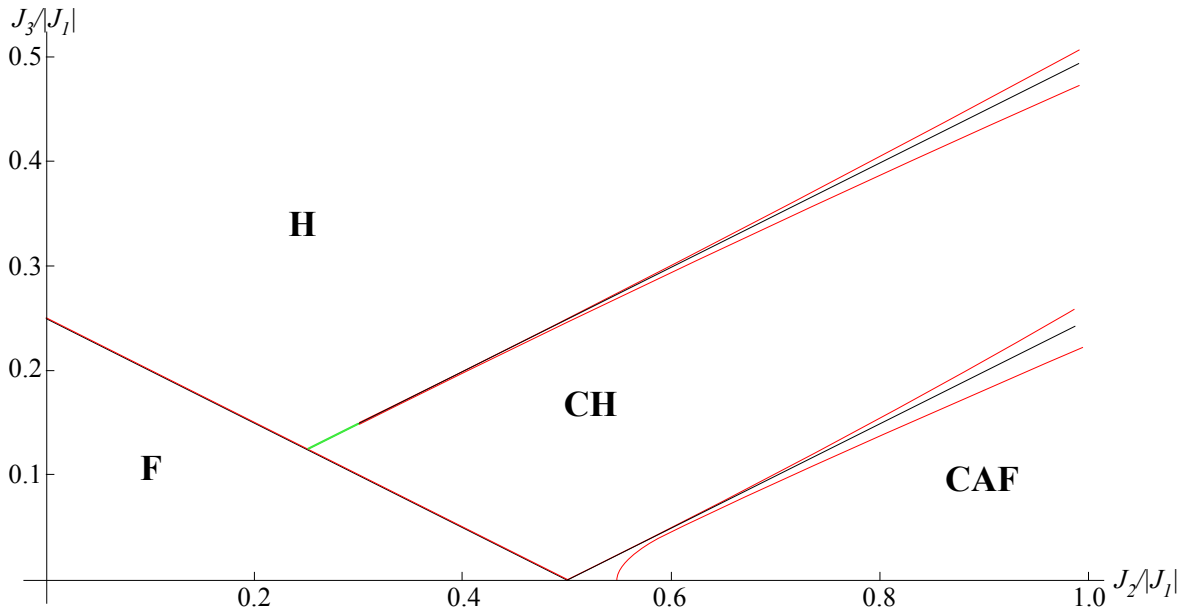


FIGURE II.8 – Influence des fluctuations quantiques sur le diagramme de phase classique. Les lignes noires correspondent aux limites classiques des différentes phases et les lignes rouges sont les limites qualitatives obtenues avec paramètre d'ordre  $M_S$ . La zone verte correspond à une phase où il n'est pas possible de déterminer précisément en utilisant le paramètre d'ordre  $M_S$  si la limite est modifiée.

La limite de la phase ferromagnétique n'est pas du tout modifiée par les ondes de spins comme il se doit puisque la contribution des fluctuations quantiques pour cette phase est nulle. Les autres limites sont peu modifiées, l'utilisation du paramètre  $M_S$  permet tout de même de mettre en lumière 3 zones particulières :

- La zone  $J_3=0$ , pour  $J_2 \geq 0.5|J_1|$ , autour du point de transition entre les phases ferromagnétiques ( $F$ ) et colinéaires antiferromagnétiques ( $CAF$ ).
- Les limites de la phase colinéaire hélicoïdale ( $CH$ ) avec les phases colinéaires antiferromagnétiques ( $CAF$ ) et hélicoïdales ( $H$ ) pour  $J_2 \approx |J_1|$ .
- Et la zone de transition entre les phases hélicoïdales ( $H$ ) et colinéaires hélicoïdales ( $CH$ ) pour  $0.25|J_1| < J_2 < 0.29|J_1|$ .

Cette troisième zone est une zone difficile à étudier. Premièrement l'évaluation numérique du paramètre  $M_S$  pose certains problèmes. En effet l'intégration réalisée numériquement rencontre des problèmes de convergence. Pour calculer  $M_S$ , les meilleurs résultats sont obtenus pour une intégration du coefficient  $v_{\vec{k}}$  utilisant la méthode "Adaptive Monte Carlo" du logiciel *mathematica*, avec un maximum de point de 500 000.  $M_S$  est représentée le long de la ligne  $J_2=0.27|J_1|$



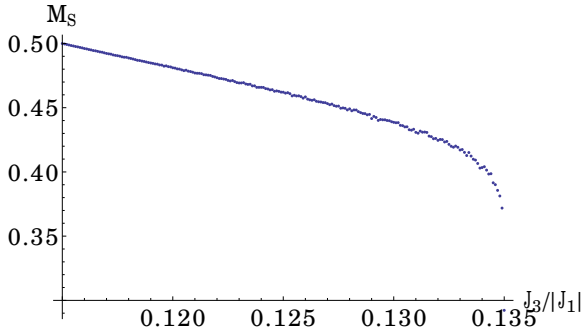


FIGURE II.9 – Evolution de l'aimantation alternée de la phase colinéaire hélicoïdale (CH) avec  $J_3/|J_1|$  en  $J_2/|J_1|=0.27$ .

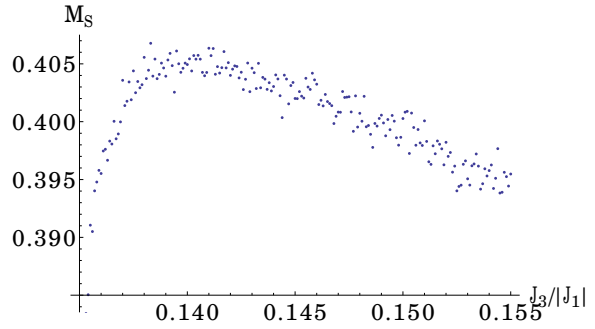


FIGURE II.10 – Evolution de l'aimantation alternée de la phase hélicoïdale (H) avec  $J_3/|J_1|$  en  $J_2/|J_1|=0.27$ .

autour de la limite des phases (soit au niveau de la zone verte voir Fig.II.8), pour  $J_3 < 0.135|J_1|$  (phase *CH*) en Fig.II.9 et pour  $J_3 > 0.135|J_1|$  (phase *H*) Fig.II.10. Comme il apparaît clairement sur ces deux graphiques l'aimantation alternée ne devient nulle pour aucune des deux phases au niveau de la limite. Les observables devenant difficilement calculables avec une bonne précision en limite de phase, il est impossible d'établir clairement par cette méthode quelle phase est prédominante sur la limite. Il est même possible d'imaginer qu'une des deux phases en pratique "déborderait" de ces limites classiques pour envahir la phase voisine. Mais la méthode des ondes de spins traitée de cette manière ne nous permet pas de répondre à cette question.

*c Utilisation de la fonction de corrélation de spin pour déterminer l'influence des fluctuations quantiques sur les limites des différentes phases*

La méthode utilisant l'aimantation alternée comme paramètre d'ordre pour déterminer les limites des différentes phases semble insuffisante dans certain cas à décrire clairement la situation. L'utilisation d'un autre paramètre d'ordre semble donc nécessaire. La fonction de corrélation de spin (II.19) peut remplir ce rôle.

$$\langle \vec{S}_{\vec{r}_{0,0}} \vec{S}_{\vec{r}_{i,j}} \rangle = S_{\vec{r}_{0,0}}^x \cdot S_{\vec{r}_{i,j}}^x + S_{\vec{r}_{0,0}}^y \cdot S_{\vec{r}_{i,j}}^y + S_{\vec{r}_{0,0}}^z \cdot S_{\vec{r}_{i,j}}^z, \quad (\text{II.19})$$

où  $\vec{r}_{i,j} = i\vec{r}_x + j\vec{r}_y$ .

Le détail des calculs se trouve en annexe V.1.3.

La fonction de corrélation de spin est difficile à interpréter de manière directe pour des phases autres que suivant un ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique. Cette étude se restreindra donc aux phases colinéaires hélicoïdales et colinéaires antiferromagnétiques car ces deux phases suivent toute deux une organisation ferromagnétique dans une des deux directions de l'espace. Le résultat obtenu est présenté en Fig.II.11.

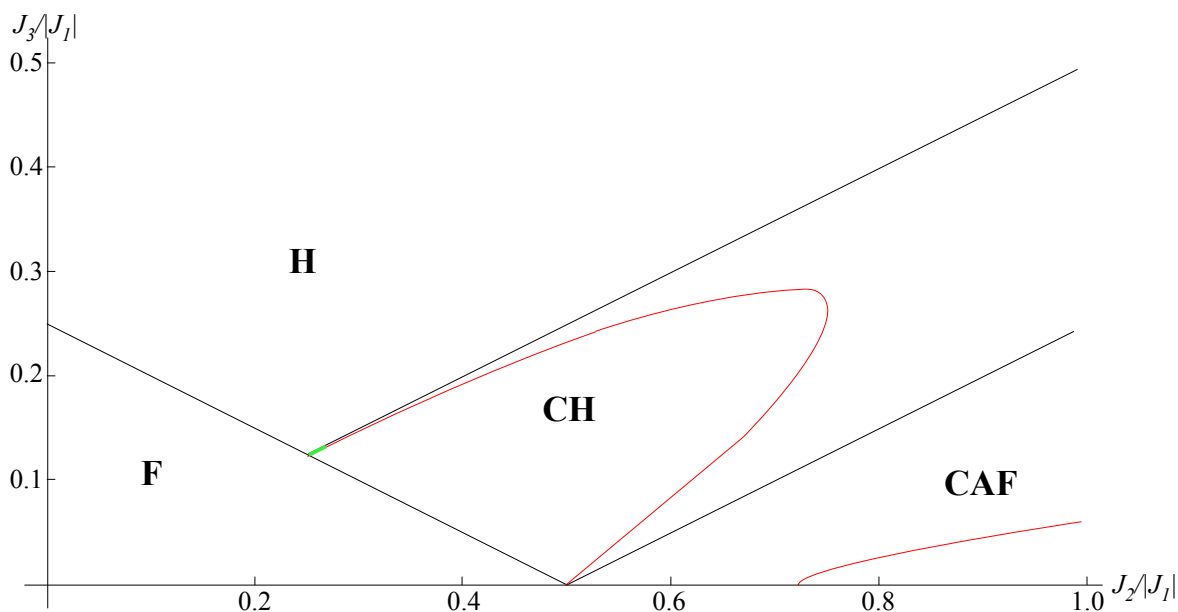


FIGURE II.11 – Influence des fluctuations quantiques sur le diagramme de phase classique pour  $J_1 < 0$ . Les lignes noires correspondent aux limites classiques des différentes phases et les lignes rouges sont les nouvelles limites obtenues en utilisant comme paramètre d'ordre la fonction de corrélation de spin. La zone verte correspond à une phase où il est à nouveau impossible de déterminer précisément si la limite est modifiée.

De même que dans le cadre de l'utilisation de l'aimantation alternée, pour expliciter la procédure suivie, je vais présenter quelques exemples précis.

En premier voici les représentations des fonctions de corrélation de spin dans les directions  $x$  et  $y$  (Fig.II.12) au point  $J_2=0.5|J_1|$  et  $J_3=0.125|J_1|$  (point violet de la figure du haut en Fig.II.12), c'est à dire en plein milieu de la phase  $(0,q)$ . En ce point précis  $q_{cl}=\pi/2$ . Nous pouvons ainsi avoir un aperçu de la fonction de corrélation de spin dans une zone où les fluctuations quantiques n'ont a priori qu'une faible influence dès lors que nous sommes éloignés de toutes frontières avec d'autres phases.

Le résultat obtenu correspond de manière visible à une phase  $(0,\pi/2)$ . La fonction de corrélation de spin dans la direction  $x$  évolue vers un comportement linéaire et positif et celle dans la direction  $y$  est caractéristique d'une organisation magnétique où l'angle séparant deux spins voisins égale  $\pi/2$ .

Nous allons à présent nous intéresser à l'évolution de ce paramètre le long de la ligne  $J_2=0.6|J_1|$ . En Fig.II.13 sont représentés les résultats obtenus pour quelques points le long de cette ligne. L'évaluation des limites d'une phase par ce paramètre d'ordre n'est pas aisée. J'ai donc choisi de me concentrer sur l'évolution de la fonction de corrélation de spin évaluée dans la direction où cette phase possède un ordre ferromagnétique (direction  $x$  dans ce cas).

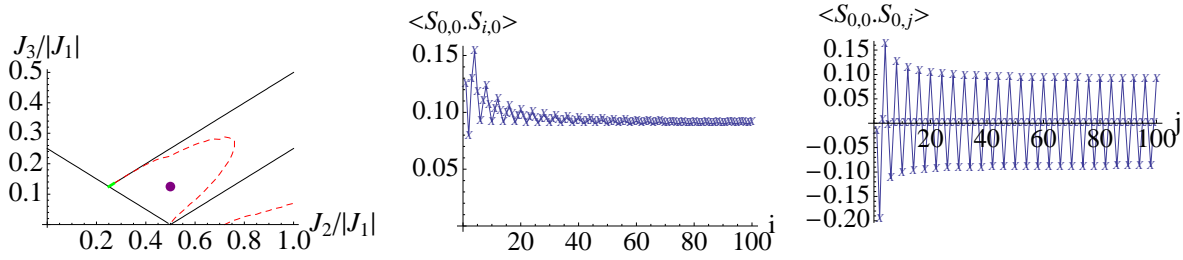


FIGURE II.12 – Fonction de corrélation de spin dans les direction  $x$  (figure de droite) et direction  $y$  (figure de gauche) au point  $J_2/|J_1|=0.5$  et  $J_3/|J_1|=0.125$ .

Dans ce cas la fonction de corrélation de spin devrait être globalement linéaire et positive. En effet on pourra constater en Fig.II.13 qu'elle suit globalement un comportement linéaire, par contre elle évolue de valeur positive au cœur de la phase vers des valeurs négatives quand on approche la limite classique avec la phase CAF. Et elle aura un comportement totalement différent d'une organisation ferromagnétique à proximité de la phase hélicoïdale (H) en  $J_3=0.3|J_1|$ . J'ai donc choisi comme limite de la phase  $(0,q)$  le moment où la fonction de corrélation de spin, bien que toujours linéaire, devient globalement nulle, avant de devenir négative. On obtient ainsi pour  $J_2=0.6|J_1|$ , une première limite en  $J_3=0.262|J_1|$  et une seconde en  $J_3=0.081|J_1|$ . On peut remarquer qu'en  $J_3=0.3|J_1|$  le comportement de la fonction de corrélation de spin, dans la direction  $x$ , correspond à celui d'une organisation hélicoïdale excepté que les valeurs prises sont uniquement négatives.

Les nouvelles limites de la phase colinéaire antiferromagnétique ont été obtenues de manière similaire.

Si l'on s'intéresse à présent à la limite entre les phases colinéaires hélicoïdales (CH) et hélicoïdales (H) pour  $0.25|J_1| < J_2 < 0.29|J_1|$  (zone verte Fig.II.8). L'évaluation de la fonction de corrélation de spin dans cette zone ne pose pas de problème numérique contrairement à celle de l'aimantation alternée. Mais ce paramètre d'ordre ne permet pas plus de déterminer si la limite entre les deux phases est modifiée. En Fig.II.14 sont représentés quelques résultats obtenus le long de la ligne  $J_2=0.26|J_1|$  entre les valeurs des limites classiques  $J_3=0.12|J_1|$  de la phase ferromagnétique et  $J_3=0.13|J_1|$  de la phase hélicoïdale.

Comme on peut le constater au point limite entre les deux phases  $J_2/J_1=0.26$ ,  $J_3/J_1=0.13$  la fonction de corrélation dans la direction  $x$  ainsi que dans la direction  $y$  correspond à la phase colinéaire hélicoïdale. Il en est de même tout le long de la zone verte du graphique Fig.II.11 ou Fig.II.8. La limite de cette phase n'est donc à priori pas modifiée par les fluctuations quantiques dans cette région.

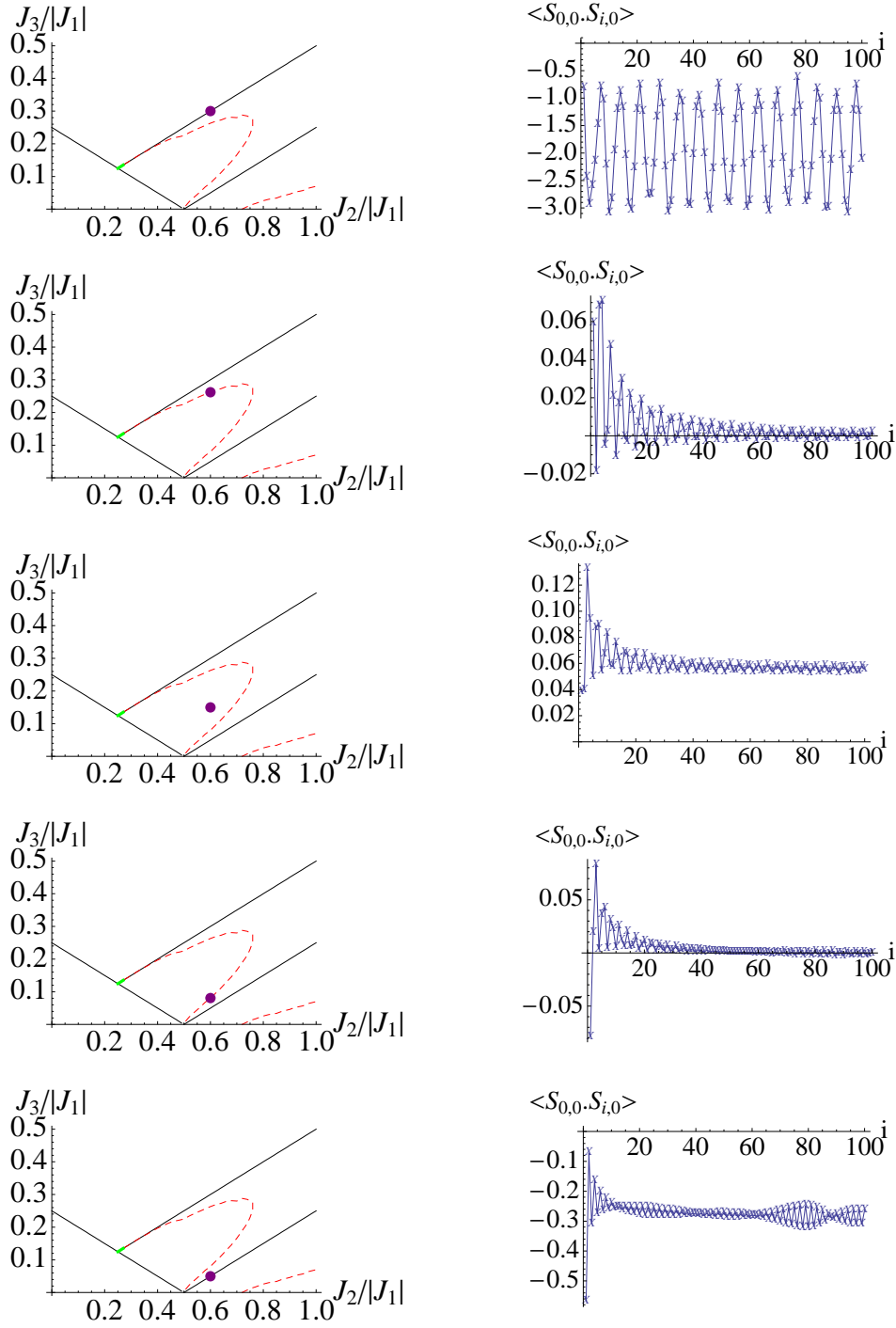


FIGURE II.13 – Fonction de corrélation de spin dans la direction  $x$  aux points  $J_2/|J_1|=0.6$  et  $J_3/|J_1|=0.3, 0.262, 0.15, 0.081, 0.05$ .

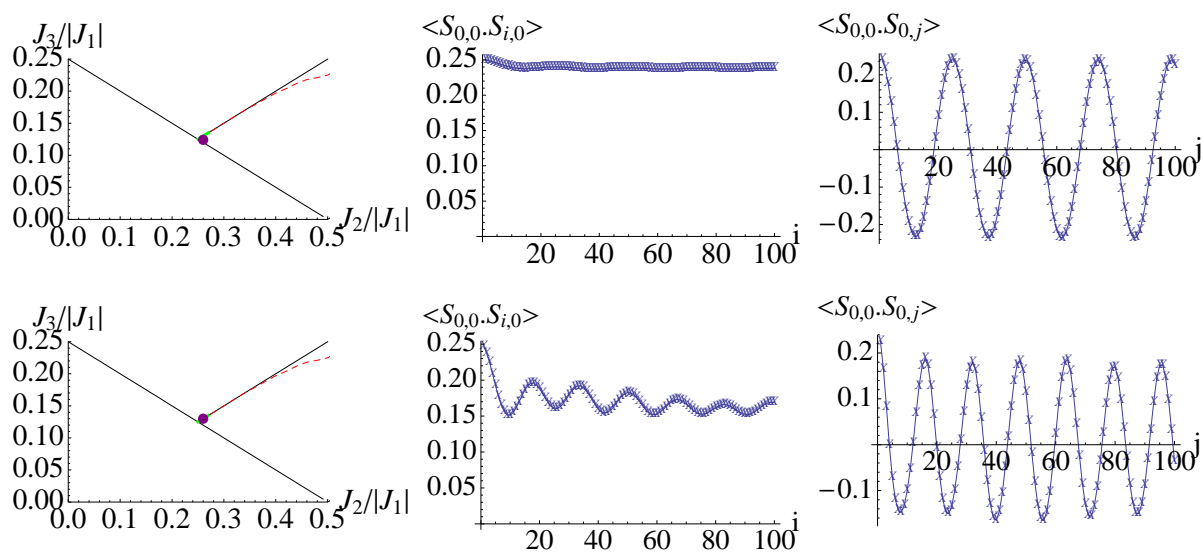


FIGURE II.14 – Fonction de corrélation de spin dans la direction  $x$  aux points  $J_2/|J_1|=0.26$  et  $J_3/|J_1|=0.124$  et  $J_3/|J_1|=0.13$  limite classique avec la phase hélicoïdale (H).

## II.3 Ondes de spins : Modèle des bosons de Schwinger

### II.3.1 Modèle et implémentation

#### a Modèle

Le modèle des bosons de Schwinger, contrairement à celui des bosons de Holstein-Primakov présenté dans la section précédente, permet d'introduire des fluctuations quantiques dans le modèle d'Heisenberg tout en respectant l'invariance rotationnelle de celui-ci. Les opérateurs de spins sont représentés par deux types de bosons,  $b_\uparrow$  et  $b_\downarrow$ , sous la forme (II.20). Ils respectent la règle de commutation suivante  $[b_{i,\sigma}, b_{j,\sigma'}^\dagger] = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}$ .

$$\begin{aligned} S_i^z &= \frac{1}{2}(b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} - b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow}), \\ S_i^x &= \frac{1}{2}(b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\uparrow} + b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\downarrow}), \\ S_i^y &= \frac{i}{2}(b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\uparrow} - b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\downarrow}). \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Il est aisé de vérifier que les opérateurs de spin ainsi décrits respectent les règles de commutation usuelles  $[S^\alpha, S^\beta] = i\epsilon^{\alpha,\beta,\gamma} S^\gamma$ . Pour restreindre l'espace local de Hilbert à  $2S+1$  et que l'opérateur de spin soit bien défini par  $S^2 = S(S+1)$ , il est nécessaire d'imposer la contrainte (II.21) [10].

$$S = \frac{1}{2}(b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} + b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow}). \quad (\text{II.21})$$

En introduisant l'opérateur de liaison antiferromagnétique  $A$  (II.24) créant un singulet de spin et l'opérateur de liaison ferromagnétique  $B$  (II.24) créant une paire de spin de même orientation, on peut écrire le produit scalaire de spins :

$$S_i S_j =: B_{i,j}^\dagger B_{i,j} : - A_{i,j}^\dagger A_{i,j}. \quad (\text{II.22})$$

et l'Hamiltonien s'écrit sous la forme (II.23).

$$H = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (: B_{i,j}^\dagger B_{i,j} : - A_{i,j}^\dagger A_{i,j}), \quad (\text{II.23})$$

:  $\mathcal{O}$  : est l'ordre normal de l'opérateur  $\mathcal{O}$ ,

$$A_{i,j} = \frac{1}{2}(b_{i,\uparrow} b_{j,\downarrow} - b_{i,\downarrow} b_{j,\uparrow}), \quad B_{i,j}^\dagger = \frac{1}{2}(b_{i,\uparrow}^\dagger b_{j,\uparrow}^\dagger + b_{i,\downarrow}^\dagger b_{j,\downarrow}^\dagger), \quad (\text{II.24})$$

$$\text{avec } A_{i,j}^\dagger A_{i,j} = \frac{1}{4}(\vec{S}_i - \vec{S}_j)^2 \text{ et } : B_{i,j}^\dagger B_{i,j} : = \frac{1}{4}(\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2. \quad (\text{II.25})$$

Cette écriture utilisant à la fois l'opérateur  $A$  et l'opérateur  $B$  tient compte aussi bien de l'état antiferromagnétique que des états intermédiaires entre celui-ci et l'état ferromagnétique [41].

*b Approximation champ moyen et diagonalisation de l'Hamiltonien*

Contrairement à l'Hamiltonien développé au premier ordre de la méthode d'Holstein-Primakov, l'Hamiltonien (II.23) contient des termes quartiques en opérateurs bosoniques. Nous avons donc choisi d'appliquer une approximation champ moyen. Il a déjà été montré que cet approximation donne des résultats fiables quand on la compare à une diagonalisation exacte du modèle [42, 43] tout en permettant d'accéder aisément à des systèmes de grandes tailles. Dans cette méthode, la contrainte (II.21) est imposée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (II.27).

$$H_{MF} = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (\langle B_{\vec{R}}^\dagger \rangle B_{i,j} + B_{i,j}^\dagger \langle B_{\vec{R}} \rangle - \langle A_{\vec{R}}^\dagger \rangle A_{i,j} - A_{i,j}^\dagger \langle A_{\vec{R}} \rangle) - \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle + H_\lambda, \quad (\text{II.26})$$

$$\text{et } H_\lambda = \sum_i \lambda (b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} + b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow} - 2S), \quad (\text{II.27})$$

correspond à l'imposition de la contrainte avec  $\lambda$  multiplicateur de Lagrange.

$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = |B_{i,j}|^2 - |A_{i,j}|^2$  pour  $i, j$  appartenant à  $\langle i, j \rangle_r$ ,  $\vec{R} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ ,

et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  sont les opérateurs  $A$  et  $B$  calculés pour l'état fondamental.

Pour un système périodique  $A$  et  $B$  sont uniformes et ne dépendent que de  $\vec{R}$ .

Après transformée de Fourier, l'Hamiltonien s'écrit sous la forme (II.28) :

$$H_{MF} = \sum_{\vec{k}} \left[ \Psi_{\vec{k}}^\dagger M_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}} - \gamma_{-\vec{k}}^B - \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (|B_{\vec{R}}|^2 - |A_{\vec{R}}|^2) \right] - 2\lambda N S, \quad (\text{II.28})$$

$$\text{avec } \Psi_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} b_{\vec{k}\uparrow} \\ b_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \text{ et } M_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \gamma_{\vec{k}}^B & -\gamma_{\vec{k}}^A \\ -\gamma_{\vec{k}}^A & \gamma_{-\vec{k}}^B \end{pmatrix}, \quad (\text{II.29})$$

$$\gamma_{\vec{k}}^B = \lambda + \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \langle B_{\vec{R}} \rangle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad \gamma_{\vec{k}}^A = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \langle A_{\vec{R}} \rangle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \quad (\text{II.30})$$

Nous souhaitons à présent diagonaliser l'Hamiltonien et donc réaliser à nouveau une transformation de Bogoliubov. Celle-ci est un peu plus difficile à réaliser que la précédente puisque nous avons, cette fois, des bosons de deux espèces. L'essentiel des manipulations à cette transformation est présenté en annexe V.2.1. L'Hamiltonien diagonalisé s'écrit (II.31).

$$H_{MF} = \sum_{\vec{k}} \left[ \omega(\vec{k}) \eta_{\vec{k}}^\dagger \eta_{\vec{k}} \right] - N\lambda - N \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (|B_{\vec{R}}|^2 - |A_{\vec{R}}|^2) - 2\lambda N S, \quad (\text{II.31})$$

$$\Psi_{\vec{k}} = \tau^{-1} \eta_{\vec{k}}, \quad \eta = \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \text{ et } \omega(\vec{k}) = \tau^{-1\dagger} M_{\vec{k}} \tau^{-1}$$

$$\omega(\vec{k}) \text{ valeurs propres généralisées de } M. \quad (\text{II.32})$$

### c Solution auto-cohérente

Les équations de champ moyen sont résolues de manière auto-cohérente. Les paramètres champ moyen sont aux nombres de 12. Il s'agit de  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  pour les différents ensembles de voisins considérés, c'est à dire  $\vec{r}_x$  et  $\vec{r}_y$ ,  $\vec{r}_x + \vec{r}_y$  et  $\vec{r}_x - \vec{r}_y$  et  $2\vec{r}_x$  et  $2\vec{r}_y$ .

Les valeurs initiales des opérateurs  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  sont évaluées, nous dirons de manière "classique", à partir des relations (II.25) pour un angle de rotation de spin donné (voir V.2.2a). Cet angle est : choisi arbitrairement, évalué à partir du résultat classique pour les valeurs des couplages donnés, ou choisi aléatoirement numériquement.

La résolution auto cohérente du problème est constituée de deux grandes étapes :

- La recherche de  $\lambda$  critique tel que la contrainte soit respectée pour les valeurs actuelles des différents paramètres (voir en annexe paragraphe V.2.2.b).
- Le calcul des nouveaux paramètres  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  et de l'énergie de l'état fondamentale (voir en annexe les paragraphes V.2.2 c et d).

Ces deux étapes sont répétées jusqu'à obtenir convergence, c'est à dire que les valeurs obtenues des paramètres et de l'énergie ne diffèrent pas de plus de la précision souhaitée, soit  $10^{-8}$  ici, par rapport à la valeur obtenue à l'itération précédente. L'énergie fondamentale peut se calculer de deux manières différentes (voir annexe V.2.2d) : soit directement à partir des paramètres  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  soit à partir du spectre d'énergie. D'un point de vue technique, les paramètres  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  ne seront donc solution que dans la cas où l'on obtient le même résultat pour l'énergie fondamentale quelque soit la méthode utilisée. Quelques détails numériques sont donnés en annexe V.2.2.e.

### d Paramètres d'ordre

Les paramètres d'ordre utilisés dans les sections suivantes pour l'étude de l'influence des fluctuations quantiques sur le diagramme de phase sont :

- la relation de dispersion  $\omega(\vec{k})$  (II.31),
- le gap,
- la fonction de corrélation de spin,
- ainsi que l'aimantation alternée.

#### Relation de dispersion :

Dans le cas où le gap est nul, i.e. où la relation de dispersion présente des modes nuls, le vecteur d'ordre  $\vec{\theta} = (\theta_x, \theta_y)$  est lié à la position du minimum de la relation de dispersion par la relation  $\vec{\theta} = 2\vec{k}_{min}$ . En effet dans ce cas les minima de la relation de dispersion correspondent aux positions des maxima de la fonction de structure de spin  $S(\vec{q})$ . On peut donc à partir des minima de la relation de dispersion déterminer l'organisation magnétique du système considéré [44–47]. Le vecteur d'ordre sera alors commensurable, i.e. dépendant de la taille du système.



Par exemple, si l'on considère la relation de dispersion de notre système de spins sur réseau carré avec comme valeur de couplage  $J_1=-1$ ,  $J_2=0.75$  et  $J_3=0.0$ , soit en plein milieu de la phase classique *CAF*, on peut constater que les bosons condensent aux points  $\vec{k}_{min}=(\pm\pi/2,0)$  (voir Fig.II.15). Le vecteur d'ordre correspondant est  $\vec{\theta}=(\pi,0)$  et on peut donc en déduire que les fluctuations quantiques n'ont pas modifié l'ordre du système pour ces valeurs de couplage. Ce qui est cohérent puisque nous sommes loin de toutes limites.

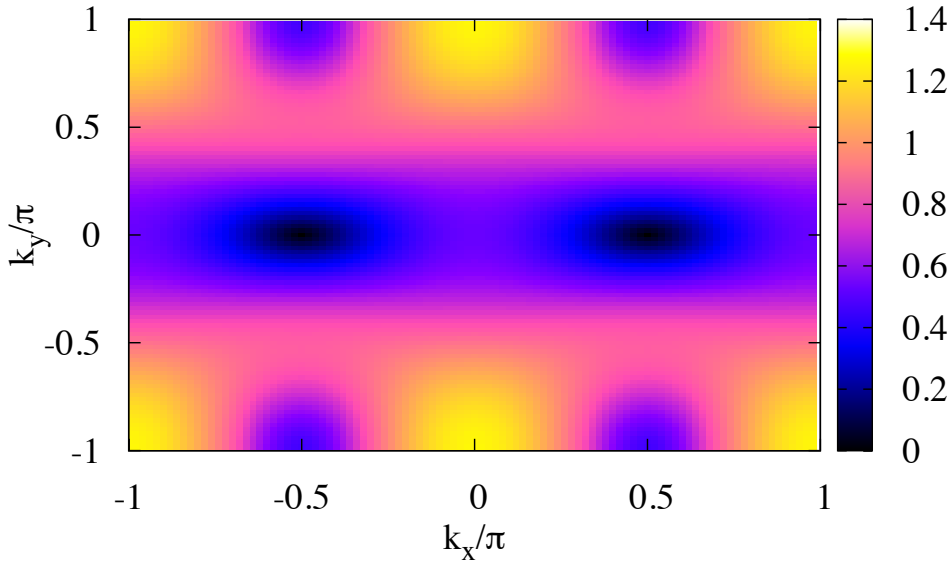


FIGURE II.15 – Relation de dispersion pour  $J_1=-1$ ,  $J_2=0.75$  et  $J_3=0$  pour un système de taille  $N=100\times 100$ . Les bosons condensent aux points  $k_y=0$ ,  $k_x=\pm\pi/2$  ce qui correspond au vecteur d'ordre  $(0,\pi)$  et donc à une phase *CAF*.

#### *Gap :*

La gap est aisément déterminé à partir de la relation de dispersion et correspond au minimum de celle ci. Il nous permet évidemment de déterminer si la phase possède un gap nul ou non et donc de pouvoir cibler rapidement les zones où la portée de corrélation sera courte. Même dans le cas de phase sans gap, les systèmes finis possèdent toujours un gap légèrement différent de zéro. Pour être sûr que celui-ci est nul nous avons donc besoin d'extrapoler sa valeur pour des systèmes infinis à partir de simulations réalisées pour différentes tailles finies.

#### *Fonction de corrélation de spin :*

Celle-ci est définie par  $\langle S_i S_j \rangle$  et correspond donc à une combinaison linéaire de produits quartiques en opérateurs bosoniques (voir annexe V.2.3). L'étude de la fonction de corrélation de spin permet de déterminer directement une organisation de type *CAF* et si les corrélations sont de courte ou de longue portée pour tous les types de phases.

*Aimantation alternée :*

Celle-ci est calculée à partir de la fonction de corrélation de spin suivant la formule (II.33) issue de [36].

$$M_n^2(\theta_x, \theta_y) = \frac{1}{N(N+2)} \sum_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle e^{i(\theta_x, \theta_y) \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}, \quad (\text{II.33})$$

où  $\vec{\theta} = (\theta_x, \theta_y)$  est le paramètre d'ordre et  $\vec{R}_i$  est la position du spin  $\vec{S}_i$ .

Elle sera maximum pour les valeurs de  $(\theta_x, \theta_y)$  correspondant aux vecteurs d'ordre. Elle nous permet donc de déterminer celui-ci quand la lecture directe de la fonction de corrélation de spin est difficile, c'est à dire pour toutes les phases de type hélicoïdal.

### II.3.2 Ligne $J_3=0.0$

Le cas où  $J_3$  est nul revient à ne considérer que les deux premiers couplages : premiers voisins et seconds voisins (II.1). Le résultat classique pour  $J_3=0$  est constitué d'une phase ferromagnétique et d'une phase colinéaire antiferromagnétique (*CAF*) ayant pour limite commune  $J_2=0.5|J_1|$  (voir Fig.II.1). Dans le cas où  $J_1$  est antiferromagnétique il a été montré que la zone entourant  $J_2=0.5J_1$  correspondait à une phase de type spin liquide. Les études déjà réalisées pour  $J_1$  ferromagnétique sont basées sur une diagonalisation exacte du modèle [6,36,37]. Richter *et al* [36] prédisent un simple déplacement du point critique en  $J_2=0.39|J_1|$  et à priori sans apparition de nouvelles phases. Tandis que Sindzingre *et al* [18] et Shannon *et al* [6] prédisent une phase *CAF* pour  $J_2>0.6|J_1|$  et l'émergence d'une phase de type "*quadrupolar (bond-nematic) state*" pour  $0.4|J_1|<J_2<0.6|J_1|$ . Dans les deux cas les systèmes étudiés sont de faible taille, au plus 40 sites, et il est donc probable que les effets de taille soient importants.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de Richter *et al* [36]. La Fig.II.16 montre une comparaison de l'énergie par site, qu'ils ont obtenue par diagonalisation exacte, avec nos résultats obtenus par approximation champ moyen. On peut voir que l'adéquation de nos résultats avec ceux obtenus par diagonalisation exacte est extrêmement bonne. Nous pouvons donc, sans doute, considérer nos résultats comme fiables, au minimum dans cette zone particulière du diagramme de phase.

Le cas ferromagnétique n'est pas modifié par les fluctuations quantiques. Nous ne pouvons donc calculer aucune quantité pour cet état par cette méthode, mais certaines d'entre elles, telle que l'énergie de l'état fondamental, pourront être calculées par d'autres méthodes plus simples. L'Hamiltonien est en effet directement diagonal sans besoin d'une transformation de Bogoliubov. Dans le cas de grands systèmes ( $N>40$ ), le programme a des difficultés à trouver une solution auto-cohérente à proximité de la zone ferromagnétique. Dans une première approche nous avons donc étudié la valeur critique au dessus de laquelle nous pouvons obtenir une solution auto-cohérente. Cette première valeur critique de  $J_2$  est donc hautement sensible à la taille du système. La meilleur approximation de son évolution est une dépendance linéaire en  $1/N$ . Par l'étude de système compris entre  $N=52 \times 52$  et  $N=100 \times 100$ , nous avons obtenus comme valeur critique pour un système infini  $J_{2c}^{CAF}=0.58|J_1| \pm 0.1$  (voir Fig.II.18).

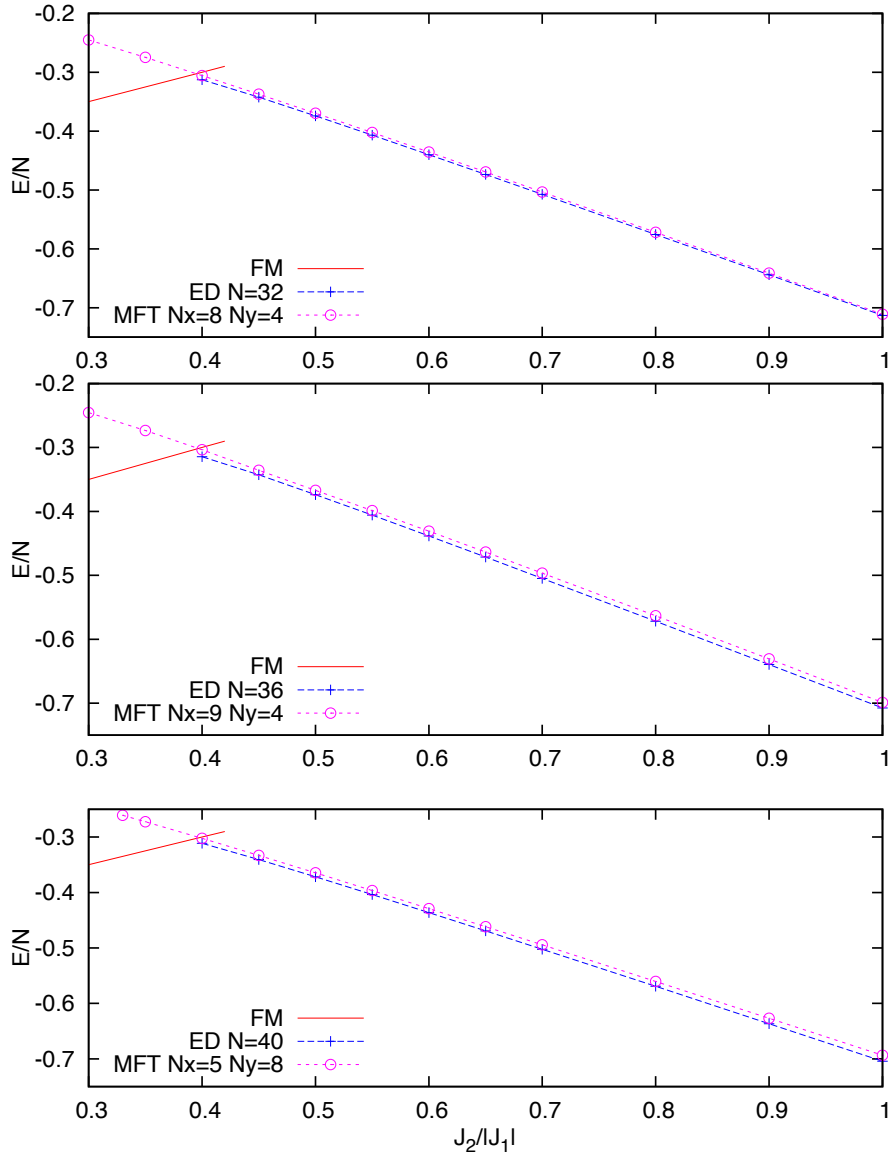


FIGURE II.16 – Comparaison de l'énergie par site de l'état fondamental obtenue par diagonalisation exacte [36] et par approximation champ moyen du modèle des bosons de Schwinger, pour des systèmes de taille  $N = 32, 36, 40$ .

L'énergie de l'état ferromagnétique se calcule de manière exacte aisément.

$$\langle \uparrow \uparrow \dots \uparrow | H | \uparrow \uparrow \dots \uparrow \rangle = NS^2(2J_1 + 2J_2 + 2J_3) = E_{Cl,F}. \quad (\text{II.34})$$

Dans une deuxième approche pour déterminer la valeur critique de  $J_2$  (notée cette fois  $J_{2c}^{FM}$ ), de la même manière que [36], nous avons pris comme point de transition celui où l'énergie de l'état ferromagnétique devient supérieure à celle de l'état de plus basse énergie obtenu

par nos simulations. Comme nous l'avons déjà signalé, plus la taille du système est grande plus les problèmes de convergence augmentent à proximité de la zone ferromagnétique. Dans le cas de grands systèmes ( $N > 40$ ) où nous n'obtenons pas de solution auto-cohérente à proximité de la zone ferromagnétique, nous avons prolongé les résultats obtenus pour les faibles valeurs de  $J_2$  en utilisant une extrapolation linéaire. Pour cela nous avons supposé l'absence de nouvelle phase entre la phase ferromagnétique et la phase colinéaire ferromagnétique. Voir par exemple Fig.II.17 où est représentée l'énergie pour un système de taille  $N=100 \times 100$ .

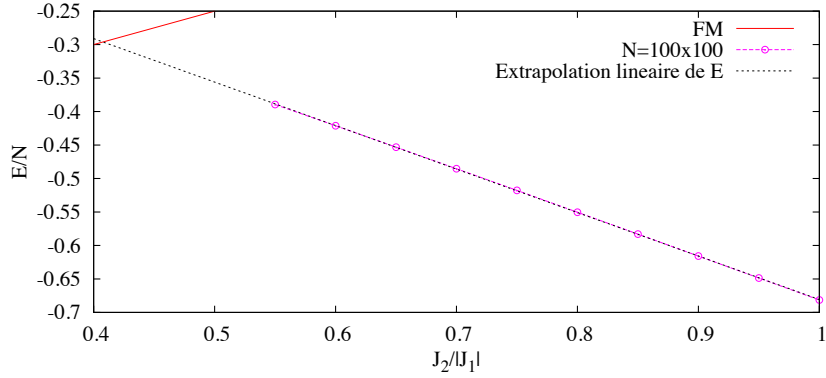


FIGURE II.17 – Energie par site de l'état fondamental obtenue par approximation champ moyen du modèle des bosons de Schwinger pour un systèmes de taille  $N = 100 \times 100$ .

Nous avons ensuite déterminé la valeur de  $J_2^{FM}$  à partir du résultat obtenu pour des systèmes dont la taille est comprise entre  $N=40 \times 40$  et  $N=100 \times 100$ . La valeur critique dépend légèrement de la taille du système étudié, la meilleur approximation de son évolution est à nouveau une dépendance linéaire en  $1/N$ . Le résultat que nous obtenons ainsi (voir Fig.II.19) pour un système de taille infini est  $J_2^{FM} = 0.408|J_1| \pm 0.001$ .

Richter *et al* [36] obtiennent une valeur critique de  $J_2$  égale à environ  $0.39|J_1|$  ce qui est très proche de notre valeur finale. La légère différence s'explique probablement par la différence de taille des systèmes étudiés.

Pour les valeurs de  $J_2$  supérieures à  $J_2^{CAF}$  nous retrouvons la phase classique  $CAF$  pour tous paramètres d'ordre considérés. La gap tend vers 0 pour  $N$  tend vers l'infini et l'aimantation alternée est maximale pour  $(\theta_x, \theta_y) = (0, \pi)$  pour toutes les valeurs de  $J_2$  comprises entre  $J_2^{CAF} = 0.58|J_1|$  et  $|J_1|$  (voir Fig.II.20). L'état fondamental correspond donc à une organisation de type  $CAF$  pour ces valeurs.

Pour examiner la zone dans laquelle une phase de type spin liquide pourrait émerger, nous avons étudié la fonction de corrélation de spin en  $J_2 = 0.5|J_1|$ . En Fig.II.22 est représentée cette quantité pour  $N=40 \times 40$  soit le plus grand système pour lequel nous ayons pu obtenir une solution auto-cohérente en ce point. Dans le cas  $J_1$  ferromagnétique on peut clairement constater

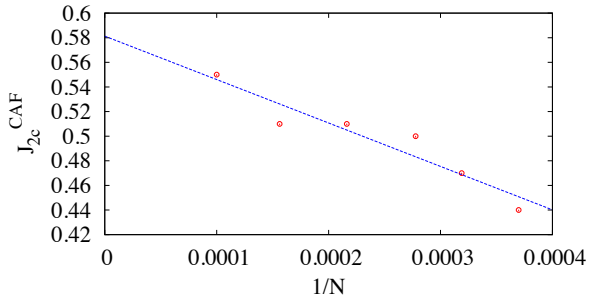


FIGURE II.18 – Evolution de la valeur critique de  $J_2$  pour  $J_3=0$  fonction de l'inverse de la taille du système  $N$ . Extrapolation réalisée avec les résultats obtenus pour  $N=40 \times 40$ ,  $52 \times 52$ ,  $56 \times 56$ ,  $60 \times 60$ ,  $68 \times 68$ ,  $80 \times 80$ ,  $100 \times 100$ .

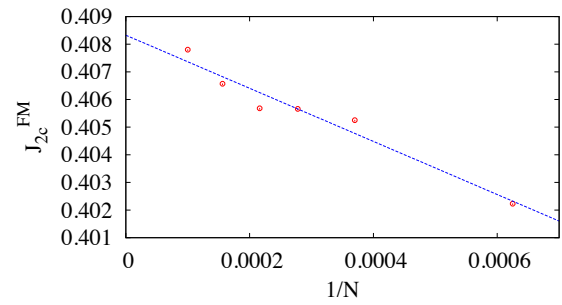


FIGURE II.19 – Evolution de la valeur critique de  $J_2$  pour  $J_3=0$  fonction de l'inverse de la taille du système  $N$ . Extrapolation réalisée avec les résultats obtenus pour  $N=40 \times 40$ ,  $52 \times 52$ ,  $60 \times 60$ ,  $68 \times 68$ ,  $80 \times 80$ ,  $100 \times 100$ .

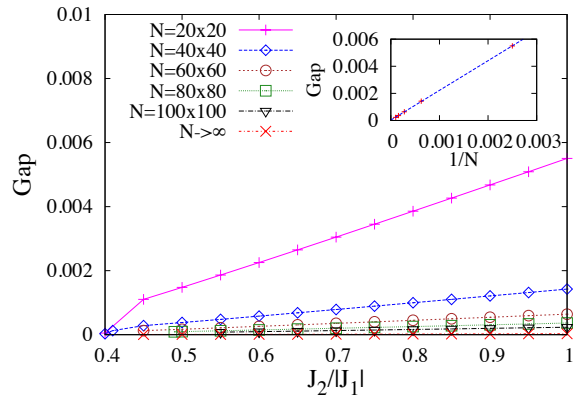


FIGURE II.20 – Gap fonction de  $J_2/|J_1|$  pour  $J_3=0$ , pour  $N=20 \times 20$ ,  $40 \times 40$ ,  $60 \times 60$ ,  $80 \times 80$ ,  $100 \times 100$  et  $N \rightarrow \infty$  obtenu par extrapolation linéaire.

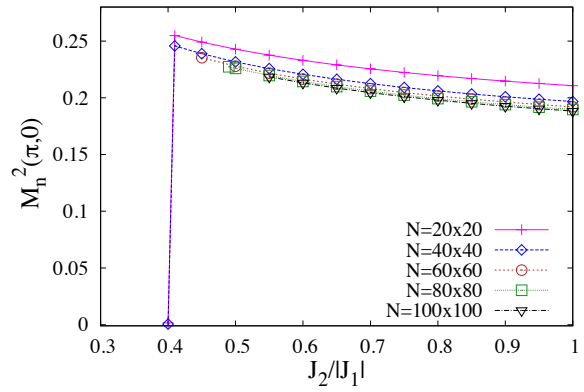


FIGURE II.21 – Aimantation alternée fonction de  $J_2/|J_1|$  pour  $J_3=0$  et pour  $N=20 \times 20$ ,  $40 \times 40$ ,  $60 \times 60$ ,  $80 \times 80$ ,  $100 \times 100$ .

que le système suit une organisation typique d'une phase *CAF*. Tandis que si l'on s'intéresse au comportement de la fonction de corrélation de spin pour un même système, pour la même valeur de  $J_2$ , mais pour  $J_1$  antiferromagnétique, son comportement est radicalement différent et correspond probablement à un état RVB, ce qui est en accord avec les prédictions [15, 17–26].

En conclusion, nous avons trouvé comme limite de la phase ferromagnétique  $J_2=0.408|J_1|$ , sous l'hypothèse qu'il n'y ait pas de nouvelles phases entre la phase ferromagnétique et la phase colinéaire ferromagnétique. Notre méthode montre également que le système se trouve dans un état *CAF* pour  $J_2 > 0.58|J_1|$ , et nous n'avons trouvé aucune indication de l'émergence d'une phase différent de la phase *CAF* entre ces deux valeurs.

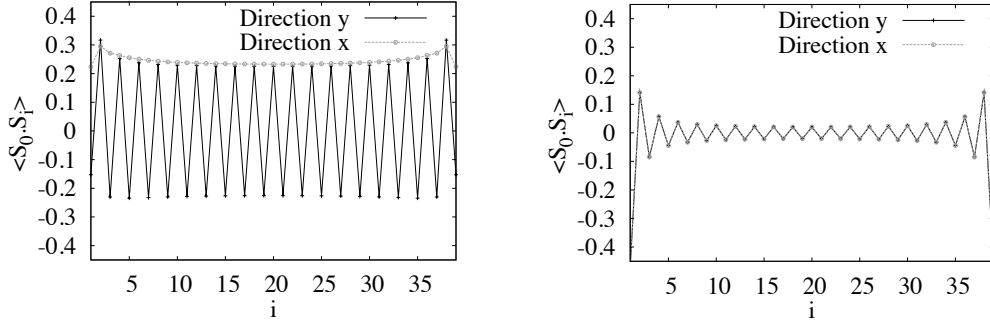


FIGURE II.22 – Fonction de corrélation de spin pour un système de taille  $N = 40 \times 40$  en  $J_3 = 0$  et  $J_2 = 0.5|J_1|$ . Panneau de gauche :  $J_1 < 0$ . Panneau de droite en  $J_1 > 0$ .

### II.3.3 Ligne $J_2 = |J_1|$

Nous allons à présent nous intéresser à la ligne  $J_2 = |J_1|$ . Classiquement, le résultat obtenu le long de cette ligne consiste en trois phases : colinéaire antiferromagnétique (*CAF*) pour  $J_3$  compris entre 0 et  $0.25|J_1|$ , colinéaire hélicoïdale (*CH*) pour  $J_3$  compris entre  $0.25|J_1|$  et  $0.5|J_1|$  et hélicoïdale (*H*) pour  $J_3$  supérieur à  $0.5|J_1|$ . La seule étude, à notre connaissance, comportant cette partie du diagramme de phase est celle de Sindzingre *et al* [18] qui prédit :

- une phase *CAF* avec une valeur critique de  $J_3$  comprise entre  $0.4|J_1|$  et  $0.5|J_1|$ , soit une valeur beaucoup plus élevée que la limite classique,
- puis autour de  $J_3 = 0.5|J_1|$  une phase avec un gap de spin et une courte longueur de corrélation de spin,
- suivie d'une phase hélicoïdale,
- et enfin une phase hélicoïdale avec pour paramètre d'ordre  $\vec{\theta} = (\pi/2, \pi/2)$  pour  $J_3$  approximativement supérieur à  $0.9|J_1|$ .

Nous avons étudié en détails les systèmes de tailles  $N = 20 \times 20, 40 \times 40, 60 \times 60, 80 \times 80, 100 \times 100$  le long de la ligne  $J_2 = |J_1|$ . Nous avons ainsi trouvé cinq phases différentes (par ordre d'apparition en fonction de  $J_3$ ) :

- Une phase *CAF* où  $\vec{\theta} = (0, \pi)$ .
- Une phase colinéaire hélicoïdale *CH* où  $\vec{\theta} = (0, q)$  avec  $q$  commensurable.
- Une phase colinéaire hélicoïdale *CHGS* gappée en spin avec  $\vec{\theta} = (0, q')$  et  $q'$  non commensurable.
- Une phase hélicoïdale *H2* où  $\vec{\theta} = (Q, Q')$  avec  $Q \neq Q'$  commensurables tous deux.
- Une phase hélicoïdale *H1* où  $\vec{\theta} = (Q, Q)$  avec  $Q$  commensurable.
- Une phase hélicoïdale *HGS* gappée en spin avec  $\vec{\theta} = (Q'', Q'')$  et  $Q''$  non commensurable.

Les résultats obtenus pour chacun des systèmes étudiés sont représentés graphiquement en Fig.II.23. Un descriptif complet de chacune des phases, en fonction des différents paramètres d'ordre, se trouve en Annexe V.2.4. Le vecteur d'ordre  $\vec{\theta}$  a été déterminé pour chacune des phases par l'étude de l'aimantation alternée. Les phases dites gappées en spin présentent un gap plus élevé que les autres phases ainsi qu'une courte portée de corrélation. Toutes les phases

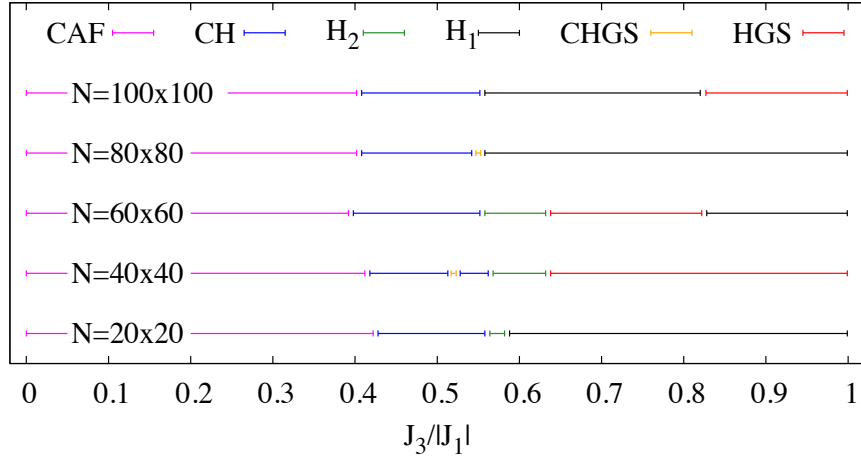


FIGURE II.23 – Récapitulatif des phases apparaissant le long de la ligne  $J_2=|J_1|$  pour des systèmes de différentes tailles.

n'apparaissent pas pour chaque taille de systèmes, les effets des dimensions du système sur le résultat est extrêmement important. Ce qui n'est pas étonnant puisque les dimensions du système déterminent les valeurs possibles des angles commensurables. L'existence et les limites de chacune des phases sont discutées plus loin.

Regardons, à présent, en détails le système  $N = 100 \times 100$ , à titre d'exemple. En Fig.II.24 sont représentés le gap et l'aimantation alternée pour ce système.

Les trois premières phases obtenues pour ce système sont équivalentes à celles obtenues classiquement, c'est à dire une phase colinéaire antiferromagnétique, suivie d'une phase colinéaire hélicoïdale puis une phase hélicoïdale. La principale différence est le déplacement des limites de chaque phase vers de plus hautes valeurs de  $J_3$ . Pour la transition  $CAF-CH$  la valeur critique classique est de  $0.25|J_1|$ , et nous obtenons pour ce système  $0.41|J_1|$  par la méthode des bosons de Schwinger. Pour la transition  $CH-H$  la valeur critique classique est de  $0.5|J_1|$  et nous obtenons ici  $0.56|J_1|$ .

D'autre part, un type de phase qui n'existait pas classiquement apparaît pour  $J_3 > 0.8|J_1|$ . Il s'agit d'une phase possédant un gap de spin, en effet si l'on regarde le gap on s'aperçoit que celui-ci augmente clairement pour  $J_3 > 0.8|J_1|$ . Et si l'on étudie la fonction de corrélation, elle évolue continument d'un comportement correspondant à une longueur de corrélation infinie (voir panneau de gauche Fig.II.25) à celui correspondant à un ordre magnétique de courte portée (voir panneau de droite Fig.II.25). La phase étant gappée, la relation de dispersion ne peut pas nous donner d'informations sur le vecteur d'ordre. Nous devons donc regarder pour cela l'aimantation alternée qui nous indique que  $\vec{\theta}=(0.46\pi, 0.46\pi)$ . Pour toutes ces raisons, on peut établir sans équivoque que ce système, pour  $J_3 > 0.8|J_1|$ , est dans une phase  $HGS$ .

Si l'on analyse de la même façon les systèmes de tailles  $N=20 \times 20$ ,  $40 \times 40$ ,  $60 \times 60$ ,  $80 \times 80$  le long de la ligne  $J_2=|J_1|$  on obtient les résultats présentés en Fig.II.23.

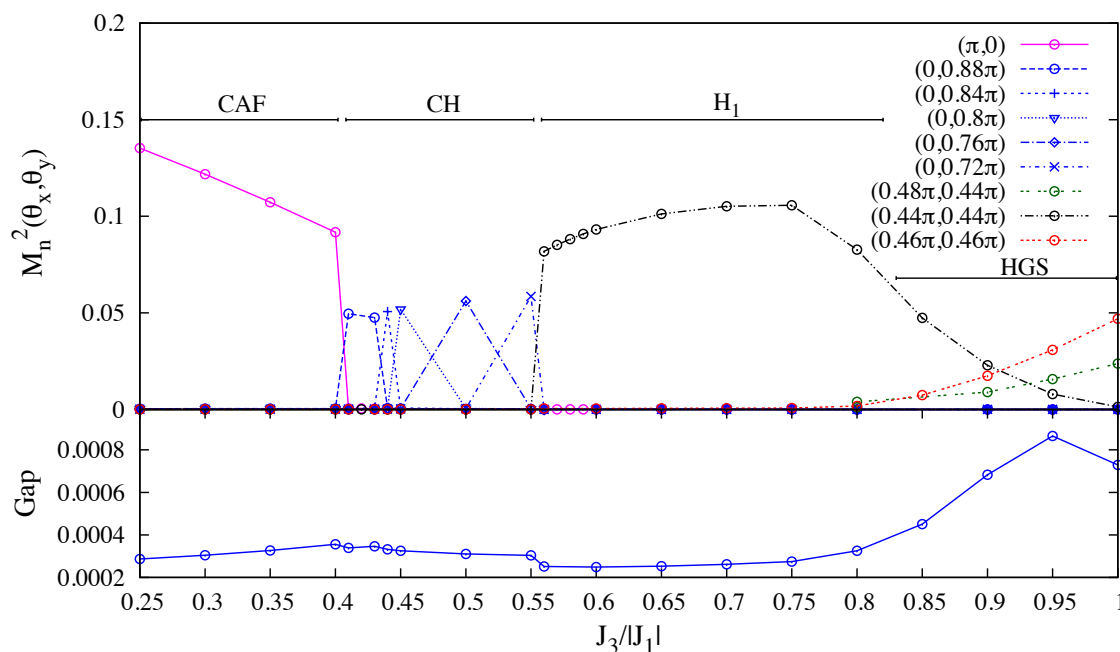


FIGURE II.24 – Aimantation alternée et gap pour  $J_2=|J_1|$  fonction de  $J_3$  pour un système de taille  $N=100 \times 100$ . Dans le panneau supérieur est représentée l’aimantation alternée. Pour la courbe magenta l’aimantation alternée est évalué pour une valeur de  $(\theta_x, \theta_y)$  correspondant à une phase  $CAF$ , pour les courbes bleues pour des valeurs correspondant à une phase  $CH$ , les courbes noires correspondent à une évaluation de l’aimantation pour une phase de type  $H1$ , la courbe verte pour une phase  $H2$  et la courbe rouge correspond à des valeurs de  $(\theta_x, \theta_y)$  non commensurables, soit correspondant à une phase  $HSG$  ici.

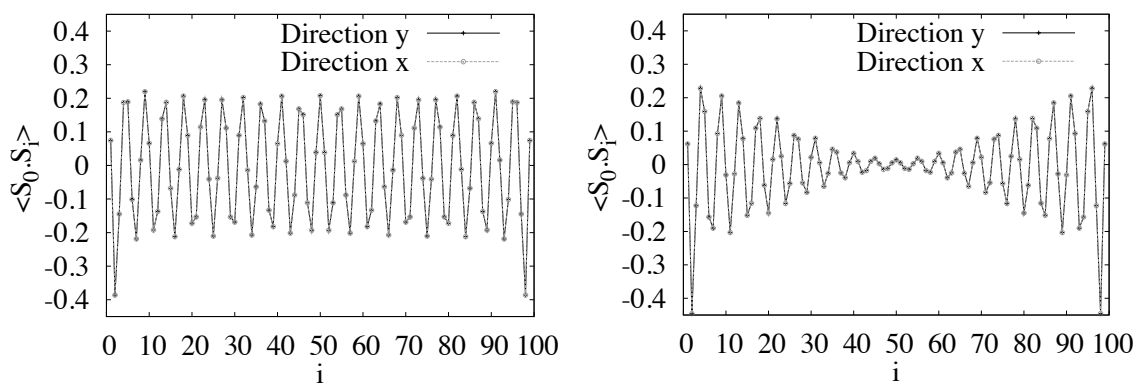


FIGURE II.25 – Fonction de corrélation de spin pour un système de taille  $N = 100 \times 100$  en  $J_2 = |J_1|$ . Panneau de gauche en  $J_3=0.7|J_1|$  (phase  $H1$  avec  $\vec{\theta} = (0.44\pi, 0.44\pi)$ ) et panneau de droite  $J_3=0.95|J_1|$  (phase  $HGS$  avec  $\vec{\theta}=(0.46\pi, 0.46\pi)$ ).



On peut aisément constater que la valeur critique de  $J_3$  entre les phases  $CAF$  et  $CH$  dépend peu de la taille du système et on trouve  $0.4|J_1| < J_{3c} < 0.42|J_1|$ . Quand on augmente la taille du système, la valeur critique de  $J_3$  tend vers  $J_{3c1} = 0.41|J_1|$ . De la même manière, si l'on s'intéresse à la limite entre les phases colinéaires hélicoïdales ( $CH$  et  $CHGS$ ) et les phases purement hélicoïdales ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $HGS$ ) on obtient  $J_{3c2} = 0.56|J_1|$ .

Les phases  $H_2$  apparaissent entre les phases colinéaires hélicoïdales et les phases hélicoïdales de vecteur d'ordre isotrope  $\vec{\theta} = (\theta, \theta)$  gappées ou non. Ces phases semblent disparaître quand on augmente la taille du système. Les systèmes de taille finie ne permettent aux systèmes de spin que l'accès à un nombre fini d'angles commensurables. Dans ce contexte, une interprétation possible de la phase  $H_2$  serait que celle-ci apparaît quand, en raison de la taille du système, aucun vecteur d'ordre commensurable adapté n'est accessible. L'apparition des phases gappées  $CHGS$  et  $HGS$  pourrait éventuellement être également interprétée comme un effet des dimensions finies des systèmes étudiés.

#### *Phase colinéaire hélicoïdale (CH).*

Regardons à présent plus en détails la phase colinéaire hélicoïdale. On a déterminé au paragraphe précédent, que les limites de cette phase sont  $J_{3c1} = 0.41$  et  $J_{3c2} = 0.56$ , ce qui correspond à un déplacement de  $\Delta J_3 = J_{3c1} - J_{3c1}^{cl} = 0.16$  de la limite inférieure par rapport au résultat classique. Si l'on compare les valeurs de  $q$  obtenues par la méthode des bosons de Schwinger en fonction de  $J_3$  avec celles obtenues classiquement, les résultats sont clairement différents. Par contre si on les compare avec ceux obtenus classiquement déplacés de  $\Delta J_3$ , on peut constater que les résultats sont très similaires (voir Fig.II.26). On peut donc en déduire que l'évolution en fonction de  $J_3$  du paramètre  $q$  du vecteur d'ordre  $\vec{\theta} = (0, q)$  suit une évolution comparable à l'angle classique  $q_F^{cl}$  (voir Tab.II.1).

#### *Phase hélicoïdale (H).*

L'angle  $Q_{cl}$  de la phase hélicoïdale classique évolue très lentement avec  $J_3$ . On peut constater que les valeurs du paramètre  $Q$ , obtenues par la méthode des bosons de Schwinger, sont très proches des valeurs classiques ou encadrent celles-ci dans le cas de phase  $H_2$ .

La taille du système détermine les valeurs possibles des angles commensurables. Pour avoir une description plus claire de l'organisation magnétique du système pour  $J_3 > 0.56|J_1|$ , une façon simple consiste à choisir la taille du système en fonction des angles auxquels elle donne accès. Pour  $J_3 > 0.56|J_1|$ ,  $Q_{cl}$  est compris entre  $0.42\pi$  et  $0.5\pi$ . Les systèmes qui permettent des angles compris dans cet intervalle sont :

- $N = 38 \times 38 \rightarrow \theta = \dots, 0.4211\pi, \dots$
- $N = 28 \times 28 \rightarrow \theta = \dots, 0.4285\pi, \dots$
- $N = 41 \times 41 \rightarrow \theta = \dots, 0.4390\pi, \dots$
- $N = 63 \times 63 \rightarrow \theta = \dots, 0.4127\pi, 0.4662\pi, \dots, 1.5556\pi = -0.4444\pi, \dots$
- $N = 31 \times 31 \rightarrow \theta = \dots, 0.4516\pi, \dots$
- $N = 26 \times 26 \rightarrow \theta = \dots, 0.4615\pi, \dots$

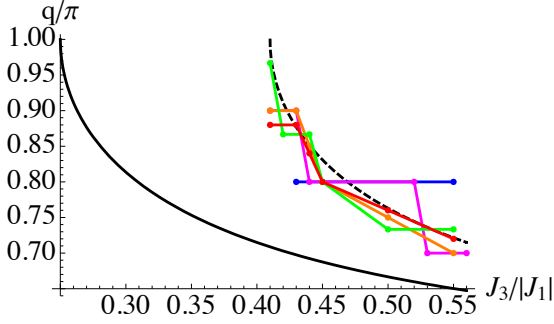


FIGURE II.26 – Evolution de la valeur de  $q$  le long de la ligne  $J_2=|J_1|$  fonction de  $J_3/|J_1|$ . Les lignes noires correspondent au résultat classique, celle en pointillés correspondant au résultat classique décalé de  $\Delta J_3=0.16$ .

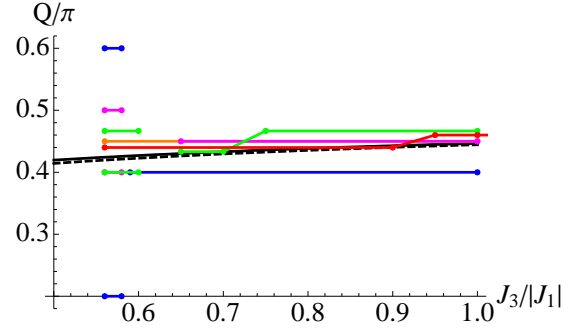


FIGURE II.27 – Evolution de la valeur de  $Q$  le long de la ligne  $J_2=|J_1|$  fonction de  $J_3/|J_1|$ . Les lignes noires correspondent au résultat classique, celle en pointillés correspondant au résultat classique décalé de  $\Delta J_3=0.06$ .

Figure II.26-II.27 - Les lignes colorées correspondent à l'évolution de  $q$  en fonction de  $J_3$  pour différentes tailles de système  $N=20\times 20$  (bleu),  $40\times 40$  (magenta),  $60\times 60$  (verte),  $80\times 80$  (orange),  $100\times 100$  (rouge)

- $N=34\times 34 \rightarrow \theta=\dots, 0.4706\pi, \dots$
- $N=29\times 29 \rightarrow \theta=\dots, 0.3448\pi, 0.4828\pi, \dots$
- $N=45\times 45 \rightarrow \theta=\dots, 0.4\pi, 0.48889\pi, \dots$

En étudiant ces systèmes on peut donc couvrir la gamme des  $\theta$  compris entre  $0.4\pi$  et  $0.5\pi$  par pas approximatif de  $0.01\pi$ .

En Fig.II.28 sont représentés, pour ces différents systèmes, le gap et l'aimantation alternée en  $(\theta, \theta)$ , avec  $\theta$  prenant la valeur pour laquelle ils ont été choisis. Pour compenser les effets de taille, le gap a été multiplié par la taille du système, car il a été montré précédemment que le gap dépend linéairement de celle-ci (paragraphe II.3.2, Fig.II.20). Il dépend également légèrement des valeurs du couplage, le résultat ainsi représenté ne peut donc pas être interprété quantitativement, mais donne une bonne impression qualitative contrairement à une représentation directe du gap. Ces deux quantités évaluées pour cet ensemble de systèmes, montrent que le paramètre  $Q$ , caractérisant les phases hélicoïdales  $H_1$ , est compris entre  $0.43\pi$  et  $0.48\pi$  pour  $J_3$  compris entre  $0.6|J_1|$  et  $|J_1|$ . La valeur supérieure est nettement supérieure à la prédiction classique. On peut donc supposer que les fluctuations quantiques entraînent une évolution de  $Q$  plus rapide que dans le cas classique. Ceci est en accord avec le résultat de Sindzingre *et al* [18] qui prédisent une valeur de  $Q$  égale à  $\pi/2$  pour les grandes valeurs de  $J_3$ .

Dans cette étude n'utilisant que des systèmes où les dimensions permettent des angles commensurables compris entre  $0.4\pi$  et  $0.5\pi$ , uniquement trois systèmes montrent des phases gappées en spin. Il s'agit de  $N=38\times 38$ ,  $N=34\times 34$  et  $N=29\times 29$ . Ces trois systèmes autorisent des angles

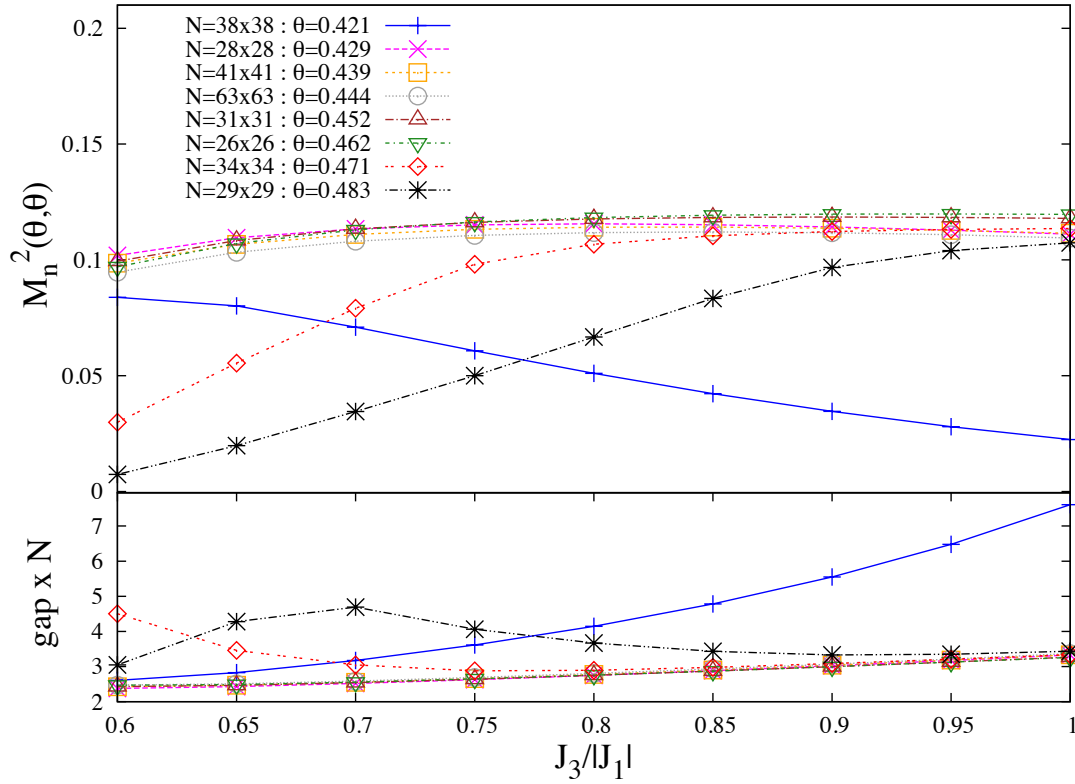


FIGURE II.28 – Aimantation alternée (panneau du haut) et  $\text{gap} \times N$  (panneau du bas) pour différentes tailles de systèmes.

commensurables se trouvant aux extrêmes de la palette de valeurs examinées. En effet on peut constater que  $N=38 \times 38$ , qui est le système avec le plus petit angle de la gamme étudiée, présente un gap quand  $J_3$  augmente. Et au contraire les systèmes donnant accès aux angles les plus élevés,  $N=34 \times 34$ ,  $N=29 \times 29$ , développent un gap, pour les premières valeurs de  $J_3$  étudiées, qui disparaît quand  $J_3$  augmente. Sans la confirmer, tous ces éléments sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle les phases gappées en spin disparaîtraient pour des systèmes infinis.

*Conclusion sur  $J_2=|J_1|$* 

Au final, nous obtenons comme limite entre les phases *CAF* et *CH*  $J_{3c1}=0.41|J_1|$ , et entre les phases de nature colinéaire hélicoïdale et purement hélicoïdale une limite en  $J_{3c2}=0.56|J_1|$ . L'évolution en fonction de  $J_3$  du paramètre  $q$ , caractérisant les phases colinéaires hélicoïdales, serait très proche du résultat classique, tandis que l'évolution du paramètre  $Q$ , des phases hélicoïdales, évoluerait plus rapidement que dans l'approche classique. D'autre part, dans cette région, le type de phases observées par notre méthode dépend fortement de la taille du système. Nous avons ainsi observé l'apparition de phases colinéaires hélicoïdales et hélicoïdales gappées en spin. Ces phases sont caractérisées par un gap non nul, des corrélations de spin de courte portée et un vecteur d'ordre non commensurable.

## CHAPITRE III

# Magnétisme des systèmes finis de graphène

Le graphène est un cristal à deux dimensions uniquement composé d'atomes de carbone. La première étude a son sujet a été menée par Wallace en 1947 [48], Celle-ci portait principalement sur sa structure électronique. A l'époque le graphène n'était pas étudié pour lui-même puisque le théorème Mermin-Wagner prédisait que des cristaux à deux dimensions ne pouvaient pas être stables [49, 50]. Il se restreignait à un modèle jouet pour les physiciens théoriciens et était uniquement utilisé pour acquérir une meilleure compréhension des autres allotropes du carbone. Le graphite, notamment, était, dans les années suivant la seconde guerre mondiale, un sujet d'étude important, ce matériau étant utilisé dans les réacteurs nucléaires.

Et cela resta ainsi jusqu'en 2004, année au cours de laquelle deux physiciens et leur équipe observèrent pour la première fois une couche de graphène [7, 51]. Pour cela il leur suffit d'un crayon de papier, de scotch pour détacher les couches de carbone du graphite, d'un microscope et d'une bonne dose de curiosité. Le graphite constituant nos mines de crayons est composé de feuilles de carbone, donc de graphène, liées les unes aux autres par de faibles forces de type van der Waals. Il est donc aisé de séparer quelques feuilles, et l'on produit probablement quelques fragments de graphène à chaque fois que l'on se sert d'un crayon de papier. Mais si produire du graphène ne présente pas une grande difficulté, le trouver est beaucoup plus difficile. Sans compter que l'on a longtemps cru en l'impossibilité de cristaux à deux dimensions, il n'existait pas d'outils permettant de détecter un objet de l'épaisseur d'un atome. Le graphène ne fut trouvé que grâce à un effet d'optique subtil se produisant quand celui se trouve sur de l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  [52, 53] et, pour cette découverte, A. Geim et K. Novoselov furent récompensés par le prix Nobel de physique 2010.

Bien que basé sur le même élément chacun des allotropes du carbone possède des propriétés différentes. Ces différences sont, entre autre, liées à leur dimensionalités : le fullerène est considéré de dimension zéro, les nanotubes de carbone de dimension un et le graphite de dimension trois. Si ces différents composés présentent déjà un intérêt justifié, les propriétés caractéristiques au graphène se révélèrent extraordinaires. Pour n'en citer que quelques unes :

- électrons sans masse, chiraux, de Dirac [54],
- semi-métal [48, 55],
- très haute mobilité électronique [55],

- extrêmement fin (un atome d'épaisseur),
- extrêmement résistant mécaniquement,
- souple (voir par exemple [56]),
- transparent à 90% (voir par exemple [56]).

Si pour toutes ces raisons le graphène suscite depuis sa découverte un immense intérêt dans les médias et est en train de révolutionner le monde de l'industrie micro-électronique [57, 58], il possède également d'intéressantes propriétés magnétiques. Bien qu'il ne soit pas en lui-même magnétique, des nanostructures de graphène montre de nombreux scénarios de magnétisme aussi bien en pratique qu'en théorie [8], ce qui en fait un matériau prometteur pour des composés basés sur la spintronique [59, 60]. Quand l'électronique ordinaire ne voit que la charge de l'électron, la spintronique exploite aussi le degré de liberté qu'est le spin (moment cinétique intrinsèque). Cette technologie ouvrirait de nouvelles possibilités en particulier dans le cadre du stockage d'information et relance la question de l'ordinateur quantique. C'est pourquoi les études des propriétés magnétiques du graphène présentent actuellement un si vif intérêt dans la communauté scientifique.

## Sommaire

---

<b>III.1 Introduction aux principales propriétés du graphène . . . . .</b>	<b>49</b>
III.1.1 Un peu de chimie pour commencer . . . . .	49
III.1.2 Structure de bande . . . . .	49
III.1.3 Importance de la géométrie . . . . .	53
<b>III.2 Approximation champ moyen du modèle d'Hubbard . . . . .</b>	<b>55</b>
III.2.1 Approximation champ moyen . . . . .	55
III.2.2 Solution auto-cohérente . . . . .	56
<b>III.3 Résultats antérieurs . . . . .</b>	<b>57</b>
III.3.1 Transition de Mott-Hubbard . . . . .	57
III.3.2 Effet d'une interaction coulombienne entre premiers voisins . . . . .	59
III.3.3 Aimantation locale des bords . . . . .	61
<b>III.4 Evaluation de la qualité de l'approximation champ moyen . . . . .</b>	<b>64</b>
III.4.1 Comparaison avec une diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard : système de taille finie avec bord ouvert . . . . .	64
III.4.2 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie avec conditions périodiques . . . . .	66
III.4.3 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité statiques . . . . .	68
III.4.4 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité dynamiques . . . . .	70
<b>III.5 Signature dynamique du magnétisme de bord . . . . .</b>	<b>73</b>

---

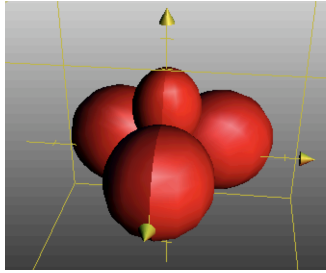
## III.1 Introduction aux principales propriétés du graphène

### III.1.1 Un peu de chimie pour commencer

Le graphène est uniquement composé d'atomes de carbone dont la configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Les électrons appartenant à la couche 1s forme une bande de valence et la plupart des propriétés électroniques sont uniquement imputables aux électrons des couches 2s et  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  (III.1) [61].

$$\begin{aligned}
 \langle r|s\rangle &= R_s(r) \times 1, \\
 \langle r|p_x\rangle &= R_p(r) \times \sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\phi), \\
 \langle r|p_y\rangle &= R_p(r) \times \sqrt{3}\sin(\theta)\sin(\phi), \\
 \langle r|p_z\rangle &= R_p(r) \times \sqrt{3}\cos(\theta), \\
 \text{où } R_s(r) &= (2 - r/a_0)e^{-r/(2a_0)} \text{ et } R_p(r) = (r/a_0)e^{-r/(2a_0)}.
 \end{aligned}
 \tag{III.1}$$

Ces orbitales s'hybrident de manière à former quatre orbitales s-p, qui, dans le cas du graphène, ont la forme  $sp^2$  (III.2).



Les Houches Notes on graphene, A. H. C. Neto [61]

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &= |p_z\rangle, \\
 |1\rangle &= 1/3|s\rangle + \sqrt{2/3}|p_x\rangle, \\
 |2\rangle &= 1/3|s\rangle - \sqrt{1/6}|p_x\rangle - \sqrt{1/2}|p_y\rangle, \\
 |3\rangle &= 1/3|s\rangle - \sqrt{1/6}|p_x\rangle + \sqrt{1/2}|p_y\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{III.2}$$

Les énergies associées sont :

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \epsilon_\pi = \langle 0|H_0|0\rangle = E_p, \\
 E_1 &= E_2 = E_3 = \epsilon_\sigma = \langle 1|H_0|1\rangle = 1/3E_s + 2/3E_p, \\
 \text{où } H_0 &\text{ est l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène} \\
 \text{et } E_s &\approx -19.38 \text{ eV } E_p \approx -11.07 \text{ eV énergie des états } 2s \text{ et } 2p.
 \end{aligned}$$

Les orbitales  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$  correspondant à une hybridation  $sp^2$  se trouvent dans le plan  $x, y$  séparées d'un angle de  $120^\circ$  et l'orbitale  $|0\rangle$  qui correspond à l'orbitale non hybridée  $p_z$  est dans la direction  $z$ . Les niveaux de ces deux types d'état sont séparés de 2.77 eV.

Dans le cas où plusieurs atomes de carbone sont présents les orbitales des différents atomes s'hybrident et forment des liaisons  $\pi$  entre orbitales  $p_z$  et des liaisons  $\sigma$  entre orbitales  $sp^2$ . Au final le graphène est organisé selon un réseau en nid d'abeille (Fig.III.1) et la distance inter-atomique mesurée est de 1.42 Å [55, 61].

### III.1.2 Structure de bande

Le réseau en nid d'abeille peut être considéré comme un réseau de bravais triangulaire avec deux atomes par maille, ce qui revient à considérer deux sous réseaux triangulaires (Fig.III.2).

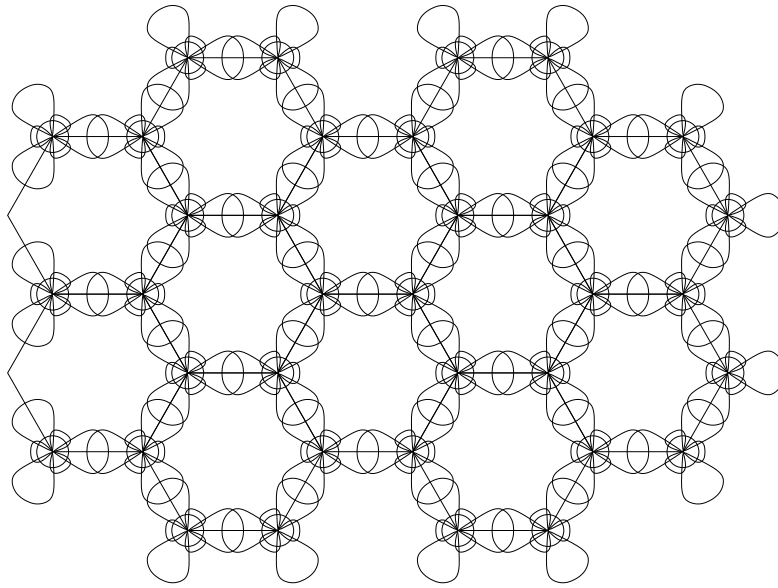


FIGURE III.1 – Réseau en nid d'abeille et orbitales électroniques.

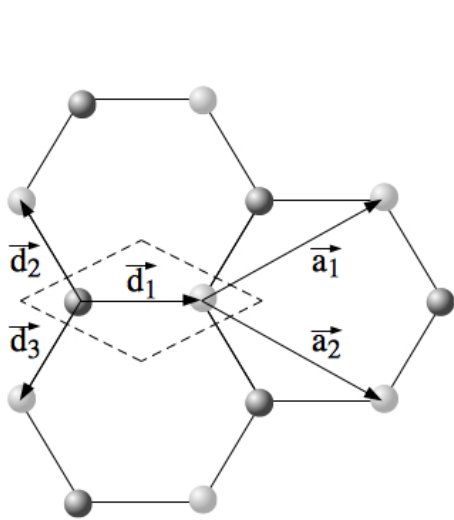


FIGURE III.2 – Réseau de Bravais, sous réseau A en bleu et sous réseau B en rouge.

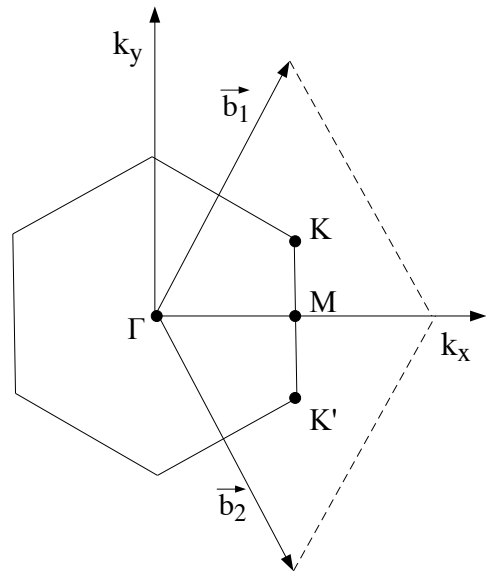


FIGURE III.3 – Première zone de Brillouin.

Les vecteurs définissant le réseau de Bravais sont :

$$\vec{a}_1 = a/2(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = a/2(3, -\sqrt{3}). \quad (\text{III.3})$$



et les vecteurs premiers voisins sont :

$$\vec{d}_1 = a(1, 0), \quad \vec{d}_2 = a/2(-1, \sqrt{3}), \quad \vec{d}_3 = a/2(-1, -\sqrt{3}). \quad (\text{III.4})$$

avec  $a=1.42 \text{ \AA}$  la distance séparant deux atomes de carbone.

Le réseau réciproque est lui aussi en nid d'abeille et la première zone de Brillouin possède deux points inéquivalents  $K=(2\pi/3a, 2\pi/3\sqrt{3}a)$  et  $K'=(2\pi/3a, -2\pi/3\sqrt{3}a)$  qui se révéleront d'une importance particulière [55].

L'approche la plus simple pour étudier les propriétés électroniques du graphène est le modèle des liaisons fortes (voir paragraphe I.1) qui considère uniquement la possibilité pour les électrons de "sauter" d'une orbitale à une autre [61]. Considérons trois possibilités :

- le passage d'un électron d'une orbitale  $sp^2$  à une autre, au sein d'un même atome, avec une énergie caractéristique  $V_{intra} \approx -2.77 \text{ eV}$  ;
- le passage d'un électrons d'un atome à un atome voisin, via les orbitales se trouvant dans le plan formant les liaisons  $\sigma$ , avec  $V_\sigma \approx -12.36 \text{ eV}$
- et le passage d'un électrons d'un atome à un atome voisin via les orbitales perpendiculaires au plan formant les liaisons  $\pi$  et auquel sera associé l'énergie  $V_\pi \approx -2.4 \text{ eV}$ .

Dans ce cas l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} H = & \epsilon_\pi \sum_{n,s} c_{n,s,0}^\dagger c_{n,s,0} + \epsilon_\sigma \sum_{n,s,i \neq 0} c_{n,s,i}^\dagger c_{n,s,i} \\ & + V_{intra} \sum_{n,s,i \neq j \neq 0} (c_{n,s,i}^\dagger c_{n,s,j} + h.c.) + V_\sigma \sum_{\langle n,m \rangle, s \neq s', i \neq 0} (c_{n,s,i}^\dagger c_{m,s',i} + h.c.) \\ & + V_\pi \sum_{\langle n,m \rangle, s \neq s'} (c_{n,s,0}^\dagger c_{m,s',0} + h.c.), \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

où  $n$  et  $m$  correspondent à des positions d'atome et  $\langle n, m \rangle$  premiers voisins,

$i$  correspond aux états décrits dans (III.2)

et  $s, s'$  correspondent aux sous réseaux A et B (Fig.III.2).

Utilisant la transformée de Fourier présentée en (III.6) l'Hamiltonien s'écrit sous la forme (III.7).

$$c_{n,s,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k},s,i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}, \quad (\text{III.6})$$

où la somme sur  $\vec{k}$  se fait sur la zone de Brillouin (Fig.III.3).

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\vec{k}} \left\{ \epsilon_{\sigma} \sum_{s,i \neq 0} c_{\vec{k},s,i}^{\dagger} c_{\vec{k},s,i} + V_{intra} \sum_{s,i \neq j \neq 0} (c_{\vec{k},s,i}^{\dagger} c_{\vec{k},s,j} + h.c.) \right. \\
&\quad + V_{\sigma} \sum_{s \neq s', i=1,2,3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} (c_{\vec{k},s,i}^{\dagger} c_{\vec{k},s',i} + h.c.) \\
&\quad \left. + \epsilon_{\pi} \sum_s c_{\vec{k},s,0}^{\dagger} c_{\vec{k},s,0} + V_{\pi} \sum_{s \neq s'} \gamma_{\vec{k}} (c_{\vec{k},s,0}^{\dagger} c_{\vec{k},s',0} + h.c.) \right\}, \quad (III.7) \\
\text{où } \gamma_{\vec{k}} &= \sum_{i=1,2,3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i}.
\end{aligned}$$

Les Hamiltonien correspondant aux orbitales  $\pi$  et  $sp^2$  sont complètement découplés et après diagonalisation nous obtenons six bandes d'énergies notées  $\sigma$ , correspondant aux orbitales  $sp^2$ , et deux bandes notées  $\pi$ , correspondant aux orbitales  $p_z$  :

$$\begin{aligned}
E_{\pi}(\vec{k}) &= \epsilon_{\pi} \pm |V_{\pi}| |\gamma_{\vec{k}}|, \\
E_{\sigma 1}(\vec{k}) &= \epsilon_{\sigma} - V_{intra} \pm V_{\sigma}, \\
E_{\sigma 2}(\vec{k}) &= \epsilon_{\sigma} + V_{intra}/2 + \sqrt{(3V_{intra}/2)^2 + V_{\sigma}^2 \pm |V_{intra} V_{\sigma}| |\gamma_{\vec{k}}|}, \\
E_{\sigma 3}(\vec{k}) &= \epsilon_{\sigma} + V_{intra}/2 - \sqrt{(3V_{intra}/2)^2 + V_{\sigma}^2 \pm |V_{intra} V_{\sigma}| |\gamma_{\vec{k}}|}. \quad (III.8)
\end{aligned}$$

Comme on peut le voir en Fig.III.4-III.5 autour d'un semi remplissage les seules bandes à contribuer aux propriétés du graphène sont celles correspondant aux liaisons  $\pi$ . De manière générale l'Hamiltonien de liaisons fortes considéré correspond uniquement à cette partie, et la constante de liaisons fortes, notée ici  $V_{\pi}$ , est notée  $-t$  dans la littérature ainsi que dans le reste de ce document. Pour un semi remplissage exact, qui correspond à l'état naturel du graphène, la surface de Fermi est restreinte aux points de jonction des deux bandes, correspondant aux coins de la zone de Brillouin  $K$  et  $K'$  (Fig.III.3). Si l'on regarde en détails le comportement des bandes en ces points (Fig.III.6), on peut voir que celui ci est linéaire [48]. Si on développe  $E_{\pi}$  autour de  $K$  tel que  $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$  pour  $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$  on obtient :

$$\begin{aligned}
E_{\pi}(\vec{q}) &= \pm v_F |\vec{q}| + O[(q/K)^2], \\
\text{où } v_F &= 3V_{\pi}a/2 \approx 1 \times 10^6 m/s \text{ est la vitesse de Fermi.} \quad (III.9)
\end{aligned}$$

Pour cette raison, les électrons du graphène répondront à l'équation de Dirac et sont des électrons relativistes sans masse effective, contrairement aux solides usuels où la dispersion d'énergie est de la forme  $\epsilon(\vec{q}) = q^2/(2m)$ ,  $m$  masse de l'électron, et où les électrons suivent donc l'équation de Schrödinger. Les points constituant la surface de Fermi ( $K$  et  $K'$ ) seront donc appelés points de Dirac et la forme des bandes d'énergie autour de ces points est appelé cône de Dirac.

Les électrons de Dirac du graphène sont source de propriétés électronique inhabituelles. Un premier effet surprenant est le paradoxe de Klein [62]. Celui-ci rend toute barrière de potentiel transparente aux électrons du graphène [63]. Une autres propriétés insolites est l'effet Hall quantique entier. Celui-ci est non seulement mesurable à température ambiante mais également anormale [54,64]. En raison des points de Dirac la conductivité de Hall sera étagée par palier de  $2(2N+1)e^2/h$ , avec  $N$  entier, sans qu'apparaisse aucun plateau en  $N=0$ . Le graphène possède encore bien d'autres propriétés intéressantes (pour une revue de ses propriétés électroniques voir [55]).

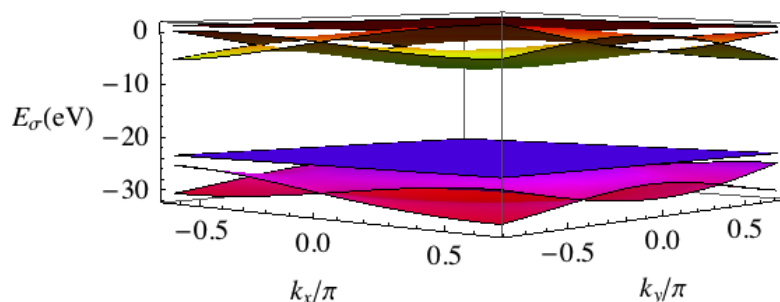


FIGURE III.4 – Structure de bande correspondant au "saut" d'électrons entre orbitales  $sp^2$  intra-atomique et entre premiers voisins.

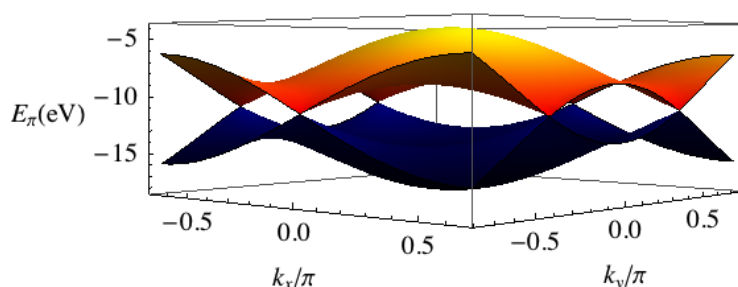


FIGURE III.5 – Structure de bande correspondant au "saut" d'électrons entre orbitales  $\pi$  de premiers voisins.

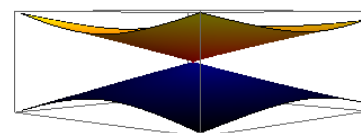


FIGURE III.6 – Zoom sur l'un des points de Dirac.

### III.1.3 Importance de la géométrie

Il a été montré que la géométrie des bords d'échantillons de taille finie de graphène avait une grande influence sur ses propriétés électroniques. Le graphène, en raison de l'organisation en nid d'abeille de ces atomes de carbone, peut avoir deux types de bords réguliers : bords en "chaise" ou en "zigzag" (Fig.III.7 et Fig.III.8) [51]. Notamment si l'on considère des rubans de graphène, les spectres d'énergies des rubans ayant des bords ouverts avec une géométrie zigzag et ceux avec une géométrie en chaise sont différents [65–67]. Dans les deux cas, le spectre montre un comportement métallique dépendant celui du ruban à bords zigzag présentera une bande à zéro énergie, absente du spectre du ruban à bords en chaise. Cette bande correspond à des états de bords prédit théoriquement [65, 66, 68–71] et observés expérimentalement par microscopie à effet tunnel (STM) [72, 73]. Nous reparlerons en détails de ces états de bords et de l'influence d'une répulsion coulombienne sur ceux-ci en paragraphe III.5.

Il n'est pas étonnant qu'une géométrie réduite modifie les propriétés électroniques, en effet les interactions coulombiennes sont considérablement accrues dans ce type de système, menant par exemple à des effets de blocage de Coulomb inusuel [74–76]. Les effets de bords n'affectent

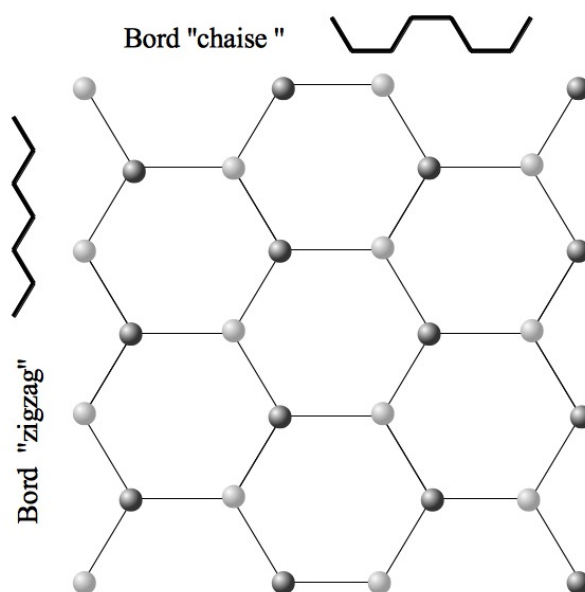


FIGURE III.7 – Illustration schématique des bords en chaise et en zigzag pouvant apparaître sur des échantillons de tailles finies de graphène.

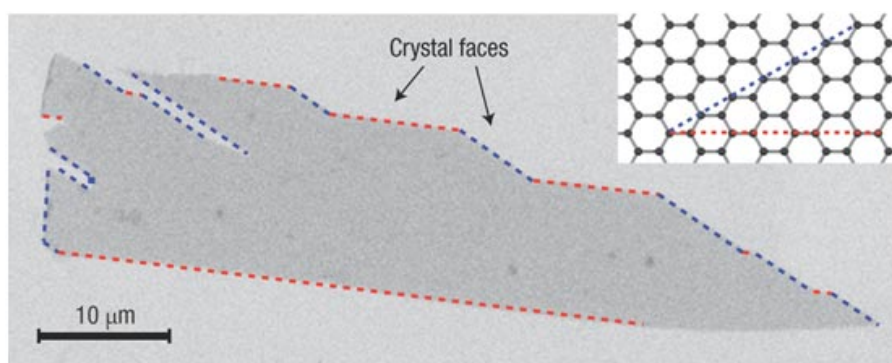


FIGURE III.8 – Exemple de bords en chaise et en zigzag sur un échantillon réel de graphène. *The rise of graphene*, A. K. Geim, K. S. Novoselov [51].

pas que les propriétés électroniques du graphène mais ont également une importance cruciale sur ses propriétés magnétiques. En effet, si de larges feuilles de graphène ne présentent aucune forme d'organisation magnétique, il a été prédit théoriquement que des systèmes finis présentant des bords en zigzag montreraient une aimantation de bords [8, 71, 77–88]. L'étude que nous développons ici s'intéresse principalement à ce sujet. Une étude du magnétisme statique re-

trouvant des résultats antérieurs sera présentée en paragraphe III.3.3 et le paragraphe III.5 montrera que l'aimantation de bords du graphène possède une signature dynamique mesurable expérimentalement.

## III.2 Approximation champ moyen du modèle d'Hubbard

Dans le cas où la l'interaction coulombienne est faible comme dans le cas du graphène, le modèle d'Hubbard est le modèle le plus adapté à l'étude des propriétés magnétiques. Une diagonalisation exacte de ce modèle limite la taille du système étudié au plus à une vingtaine de sites. De même la plus part des méthodes numériques, telles que les simulations Monte Carlo quantiques, se restreignent à de petits systèmes. C'est pour cette raison que de manière majoritaire dans l'étude des propriétés magnétiques du graphène, une approximation champ moyen est utilisée.

### III.2.1 Approximation champ moyen

Rappelons que l'Hamiltonien d'Hubbard à la forme (III.10 voir paragraphe I.2) où l'interaction coulombienne s'exprime sous la forme d'un terme quartique en opérateur fermionique (voir paragraphe I.2).

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}, \quad (\text{III.10})$$

avec  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  et  $n_i = c_i^\dagger c_i$ ,

$t \approx 2.4$  eV est la constante de liaisons fortes et correspond à  $-V_\pi$  du paragraphe précédent.

et  $U$  est la constante de Coulomb.

Après un découplage Hartree-Fock, l'Hamiltonien de champ moyen (III.11) peut s'écrire sous la forme de la somme d'un Hamiltonien pour spin up, d'un Hamiltonien pour spin down et d'une constante.

$$H^{MF} = H_\uparrow + H_\downarrow + C. \quad (\text{III.11})$$

$$H_\uparrow = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} + U \sum_i n_{i,\uparrow} \langle n_{i,\downarrow} \rangle,$$

$$H_\downarrow = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,\downarrow}^\dagger c_{j,\downarrow} + U \sum_i \langle n_{i,\uparrow} \rangle n_{i,\downarrow},$$

$$C = -U \sum_i \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle.$$

Cette approximation permet donc de se restreindre à un problème équivalent à celui d'un électron libre. Les avantages de cette méthode sont donc nombreux :

- possibilité d'étudier des systèmes de grande taille,
- aucune restriction sur la forme du système étudié ; on peut même réaliser les simulations à partir de l'image d'un système réel,
- flexibilité du modèle utilisé (tel qu'ajouter une interaction premiers voisins, ou déformer le réseau),
- possibilité de réaliser les calculs dans l'espace réel,
- ...

Bien entendu il y a un prix à payer : cet approximation brise la symétrie  $SU(2)$  du modèle d'Hubbard et elle ne rend pas compte de tous les aspects des effets des interactions entre électrons. Cependant, comme il le sera montré dans le paragraphe III.4, les résultats obtenus par cette méthode seront très proches de ceux obtenus par des méthodes dites exactes dans le cadre de faible valeur de la constante de Coulomb ce qui correspond au cas du graphène.

### III.2.2 Solution auto-cohérente

Les équations champ moyen sont résolues de manière auto-cohérente. Pour travailler en espace réel, en absence de symétrie, nous devons résoudre un nombre d'équations s'élevant à deux fois le nombre de sites compris dans le système étudié, pour évaluer la densité locale moyenne de spins up et down sur chacun des sites. Les systèmes avec conditions périodiques seront traités directement dans l'espace réciproque ce qui restreint le nombre d'équations à résoudre à quatre au plus.

La valeur initiale de chacune des densités locales moyennes est choisie de manière à ce que la densité de spins up et down soit homogène. Elle est donc fonction du nombre d'électrons de spins up et down pour lequel on souhaite réaliser les calculs et  $\langle n_{\sigma,i} \rangle_{init} = N_{\sigma}/N$  où  $N$  est le nombre de site et  $N_{\sigma}$  le nombre d'électrons de spin  $\sigma$ . Nous utiliserons en général un semi-remplissage, c'est à dire un nombre d'électrons équivalent au nombre de sites du système étudié, soit  $N_{\uparrow}=N_{\downarrow}=N/2$ , qui est le cas du graphène. Pour calculer de manière auto-cohérente les densités locales moyennes il faut :

- diagonaliser les Hamiltonien  $H_{\uparrow}$  et  $H_{\downarrow}$  (III.11) de taille  $N^2$ , ce qui permet d'obtenir l'état fondamentale  $|GS\rangle$  et le spectre d'énergie pour une particule  $\epsilon_{\sigma,\alpha}$ ,

$$|GS\rangle = \prod_{\alpha \leq N_{\uparrow}} d_{\uparrow\alpha}^{\dagger} \prod_{\beta \leq N_{\downarrow}} d_{\downarrow\beta}^{\dagger} |0\rangle, \quad d_{\sigma,\alpha} = \sum_i Q_{\sigma,\alpha i}^* c_{\sigma,i},$$

$$\text{avec } H = \sum_{\sigma,\alpha} \epsilon_{\sigma,\alpha} d_{\sigma\alpha}^{\dagger} d_{\sigma\alpha}.$$

- puis calculer les valeurs des densités locales moyennes dans l'état fondamental.

$$\langle n_{\sigma,i} \rangle = \sum_{\alpha \leq N_{\sigma}} Q_{\sigma,\alpha i}^* Q_{\sigma,i\alpha}.$$

On répète ces opérations jusqu'à ce que les valeurs de  $\langle n_{\sigma,i} \rangle$  convergent. C'est à dire que le résultat obtenu pour chaque densité ne diffère pas plus que la précision souhaitée (soit  $10^{-6}$  ici) du résultat obtenu à l'itération précédente. Quelques détails numériques ainsi que l'algorithme utilisé sont donnés en annexe V.3.1.

Les densités locales moyennes déterminées, nous connaissons également l'état fondamental du système et nous sommes donc à même de calculer tout type de quantités souhaitées. Dans cette étude seront utilisés :

- ⤵ la densité locale moyenne ( $\langle n_{\sigma,i} \rangle$ ) qui a été déterminée de manière autocohérente,
- ⤵ l'aimantation locale ( $\langle S_i^z \rangle$ ) déterminée directement à partir de  $\langle n_{\sigma,i} \rangle$ ,
- ⤵ le spectre d'énergie d'une particule  $\epsilon_{\sigma,\alpha}$ ,
- ⤵ l'énergie de l'état fondamental  $E_{GS}$ ,
- ⤵ le gap  $\Delta_{1p}$  directement issu du spectre d'énergie d'une particule,
- ⤵ la fonction de corrélation de spin totale  $\langle S_i S_j \rangle$  et sa composante selon l'axe  $z$   $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ ,
- ⤵ l'aimantation alternée  $M_s$  évaluée à partir de la fonction de corrélation de spin et l'aimantation alternée dépendant de sa composante selon l'axe  $z$   $M_s^z$ ,
- ⤵ la densité locale d'état  $A(\omega)$  et la densité locale d'état dépendant du moment  $A(k, \omega)$ .

Toutes ces grandeurs sont décrites en annexe V.3.2.

### III.3 Résultats antérieurs

Nous allons commencer par discuter les propriétés de systèmes avec conditions limites périodiques.

#### III.3.1 Transition de Mott-Hubbard

Si l'on considère le modèle en approximation champ moyen sur un système infini, on trouve une transition de phase de type Mott-Hubbard autour d'une valeur critique  $U_c \approx 2.23t$  [89]. Cette transition qui apparaît clairement dans l'évolution du paramètre d'ordre de Néel (ici l'aimantation locale) et du gap en Fig.III.9, consiste au passage d'une phase paramagnétique semi-métallique à une phase isolante avec un ordre antiferromagnétique.

Le comportement asymptotique de ces deux quantités est numériquement cohérent avec un comportement linéaire pour  $U < U_c$  c'est à dire associé à un exposant critique égal à 1. Cet exposant champ moyen inhabituel reflète le comportement linéaire de la densité d'état autour de l'énergie de Fermi [89, 90].

Parmi les systèmes à deux dimensions le réseau en nid d'abeille possède le plus petit nombre de coordination et les effets des fluctuations quantiques y sont donc les plus importants. Bien que ce réseau soit bi-partie et qu'une phase antiferromagnétique n'y soit donc pas frustrée, cette tendance vers l'ordre entre en compétition avec les fluctuations quantiques. Ces dernières modifient donc l'image d'une transition nette, entre deux phases, donnée par l'approximation champ moyen. Une étude du modèle d'Hubbard par simulation Monte Carlo permet d'établir que la valeur critique de  $U$  prédite par l'approximation champ moyen est sous-évaluée et serait

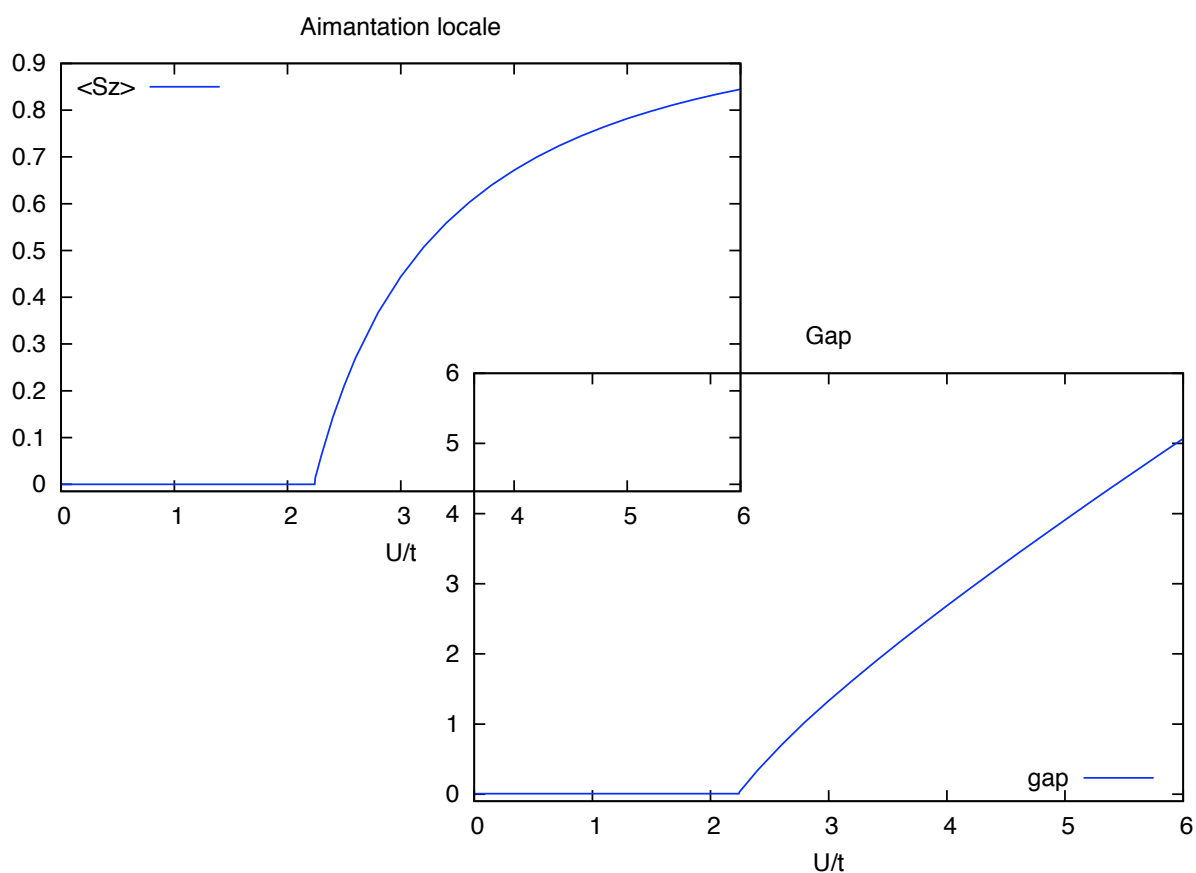


FIGURE III.9 – Gap et aimantation locale fonction de  $U/t$  pour un système avec condition périodique de taille  $N=1000 \times 1000$ .

plutôt approximativement égale à  $4.5t$  [89]. D'autre part une étude récente [91], utilisant les simulations Monte Carlo quantiques, prédit une valeur critique pour la transition métal-isolant égale à  $3.5t$  et pour la transition paramagnétique-antiferromagnétisme égale à  $4.3t$ , ainsi que l'existence d'une phase de spin liquide entre ces deux valeurs critiques.

Néanmoins bien que l'image obtenue par l'approximation champ moyen soit quelque peu simpliste elle ne gêne en rien l'étude du graphène. En effet, celui-ci ne montre aucun signe d'organisation magnétique dans la masse (*bulk*) de larges échantillons. La valeur de la constante de Coulomb du graphène n'a pas encore été établie mais on peut affirmer que les valeurs à utiliser pour l'étude du graphène doivent être plus faibles que les valeurs critiques obtenues par les études mentionnées plutôt. C'est pourquoi il est important d'avoir déterminé clairement quelle est la valeur critique de la constante de Coulomb dans notre modèle. Dans la suite de notre étude nous utiliserons donc des valeurs de  $U < 2t$ , ce qui semble cohérent avec certains travaux évaluant la valeur de  $U$  à approximativement  $1.3t$  ou  $0.9t$  [8]. Une autre étude [92] fixe la



valeur de  $U$  à  $3.3t$  soit une valeur beaucoup plus haute et proche du début de la phase de liquide de spin prédite par [91]. Il est à noter que dans cette approche une interaction coulombienne entre premiers voisins a également été considérée, elle évalue la valeur de celle-ci à  $1.9t$ .

### III.3.2 Effet d'une interaction coulombienne entre premiers voisins

La méthode que nous utilisons présente l'avantage d'être extrêmement flexible. Comme l'espace séparant deux atomes de graphène est relativement faible ( $1.42 \text{ \AA}$ ), nous pouvons supposer que leurs électrons interagissent. Nous avons donc étudié l'influence d'une interaction répulsive entre premiers voisins sur le modèle d'Hubbard que nous utilisons (voir paragraphe I.2). Dans l'approximation champ moyen l'Hamiltonien s'écrit à présent (III.12).

$$\begin{aligned}
H = & -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} \langle n_{i,\downarrow} \rangle + \langle n_{i,\uparrow} \rangle n_{i,\downarrow} - \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle \\
& + V \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow} n_{i,\sigma} \langle n_{j,\sigma'} \rangle + \langle n_{i,\sigma} \rangle n_{j,\sigma'} - \langle n_{i,\sigma} \rangle \langle n_{j,\sigma'} \rangle, \tag{III.12}
\end{aligned}$$

où  $U$  est la constante d'Hubbard sur site et  $V$  le potentiel répulsif entre premiers voisins.

Pour établir le diagramme de phase pour des systèmes proche de la limite thermodynamique nous avons réalisé les calculs dans l'espace réciproque et l'Hamiltonien correspondant s'écrit (III.13).

$$\begin{aligned}
H = & -t \sum_{\vec{k}, \sigma} \sum_{i=1,3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} c_{\vec{k}, A, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, B, \sigma} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_i} c_{\vec{k}, B, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, A, \sigma} \\
& + U \sum_{\vec{k}, s=A, B} n_{\vec{k}, s, \uparrow} \langle n_{s, \downarrow} \rangle + \langle n_{s, \uparrow} \rangle n_{\vec{k}, s, \downarrow} - \langle n_{s, \uparrow} \rangle \langle n_{s, \downarrow} \rangle \\
& + V \sum_{\vec{k}, s, s'=A, B} \sum_{\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow} n_{\vec{k}, s, \sigma} \langle n_{s', \sigma'} \rangle + \langle n_{\vec{k}, s, \sigma} \rangle n_{s', \sigma'} - \langle n_{s, \sigma} \rangle \langle n_{s', \sigma'} \rangle, \tag{III.13}
\end{aligned}$$

où A et B correspondent aux deux sous réseaux,

et  $d_i$  les vecteurs premiers voisins (Fig.III.2),

$$\text{et } n_{i, A, \sigma} = c_{\vec{k}, A, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, A, \sigma}, \quad n_{i, B, \sigma} = c_{\vec{k}, B, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, B, \sigma}.$$

Puisque nous nous intéressons aux systèmes avec conditions limites périodiques, par raison de symétrie, la densité de spin  $\sigma$  doit être homogène sur chacun des sous réseaux. Seulement trois types de solution sont donc possible pour ce type de système :

- $\langle n_{A, \uparrow} \rangle = \langle n_{A, \downarrow} \rangle = \langle n_{B, \uparrow} \rangle = \langle n_{B, \downarrow} \rangle = 0.5$  qui correspond au cas paramagnétique semi-métallique (SM).
- $\langle n_{A, \uparrow} \rangle = \langle n_{B, \downarrow} \rangle = n$  et  $\langle n_{B, \uparrow} \rangle = \langle n_{A, \downarrow} \rangle = 1 - n$  qui correspond au cas d'onde de spin et conduit à une phase isolant antiferromagnétique (AF).

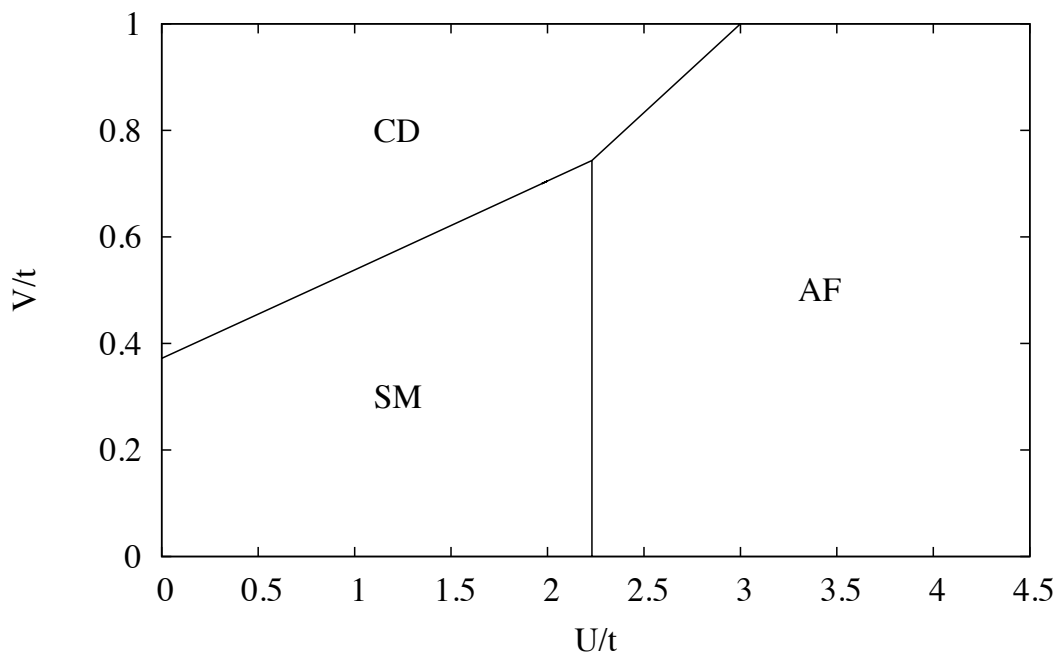


FIGURE III.10 – Résultat obtenu par approximation champ moyen dans l'espace réciproque pour un système de taille  $N = 1000 \times 1000$ . SM : phase paramagnétique semi-métallique, AF : isolant antiferromagnétique, CD : isolant paramagnétique.

$\succ \langle n_{A,\uparrow} \rangle = \langle n_{A,\downarrow} \rangle = n$  et  $\langle n_{B,\uparrow} \rangle = \langle n_{B,\downarrow} \rangle = 1 - n$  qui correspond au cas d'onde de densité de charge et conduit à une phase isolant avec différentes densités de charge sur chacun de sous réseaux (CD) [93–95].

Nous obtenons le diagramme de phase présenté en Fig.III.10 pour un système avec conditions périodiques de 1 million de sites. Pour le modèle d'Hubbard standard ( $V = 0$ ) on peut observer la transition de phase discutée au paragraphe précédent pour  $U_c = 2.23t$  [89]. L'addition d'une interaction répulsive entre premiers voisins maintient cette transition le long de la ligne  $U = 2.23t$  et introduit une nouvelle forme de transition de phase entre la phase semi-métallique (SM) et la phase de densité de charge (CD) le long de la ligne  $V = 0.166 U + 0.372t$ , de même qu'entre la phase antiferromagnétique (AF) et CD le long de la ligne  $V = \frac{1}{3} U$ . Les limites de la phase SM ont été obtenues par l'étude du paramètre d'ordre du *Gap*. La limite entre les phases AF et CD a été établie utilisant comme paramètre d'ordre l'aimantation locale. Ce résultat correspond qualitativement à [93–95] employant d'autres techniques.

### III.3.3 Aimantation locale des bords

Une des prédictions fondamentales pour les systèmes finis de graphène avec des bord en zigzag est la possibilité d'une aimantation des bords, tandis que la masse du système demeure non-magnétique [8, 68, 71, 77–88]. Une des premières étapes de nos travaux a donc consistée à retrouver ce résultat, ce qui nous a permis de vérifier également que notre implémentation du modèle pour des systèmes finis est correcte.

En Fig.III.11 est représentée l'aimantation locale  $\langle S^z \rangle$  pour un système de dimension zéro de forme hexagonale, géométrie qui maximise les bords en zigzag [86]. Bien que les calculs aient été réalisés pour  $U/t=2.0$  soit une valeur de la constante de Coulomb inférieure à la valeur critique de  $2.23t$  (voir paragraphe III.3.1), on peut constater le développement d'un ferromagnétisme de bord tandis que le système reste globalement antiferromagnétique. Si l'aimantation des bords est relativement élevée avec un maximum de  $\langle S^z \rangle = 0.1367$  au milieu des bords, l'aimantation au centre est quasi nulle et elle serait d'autant plus proche de zéro pour un système de plus grande taille. Nous avons choisi ici de montrer un système de faible dimension uniquement pour des raisons de facilité de représentation. Si les bords en zigzag montrent, dans un traitement champ moyen du modèle, une forme d'aimantation pour des valeurs de  $U$  inférieurs à  $U_c$ , les systèmes finis ayant des bords en chaise ne développent dans ces conditions aucune forme de magnétisme. Et il est déjà visible que l'aimantation des bords en zigzag (Fig.III.11) décroît à proximité de leur limite justement en forme de chaise.

En Fig.III.12 est représenté à nouveau le même type de résultat mais cette fois pour des systèmes de dimension 1, c'est à dire des objets possédant des conditions périodiques dans une direction et des bords ouverts dans l'autre. Dans le cas de ruban, deux types de géométrie équivalente permettant des bords en zigzag sont possibles. L'une pour laquelle les conditions périodiques s'appliquent sur des bords zigzag, l'autre sur des bords chaise. De même que pour le système hexagonal une forme de ferromagnétisme apparaît sur les bords zigzag tandis que la masse (*bulk*) du ruban tend à conserver une organisation magnétique similaire à un système avec conditions périodiques. Et un système de type ruban mais avec des bords ouverts en chaise présentera un comportement magnétique similaire à celui d'un système avec conditions périodiques.

Cette différence entre les bords en zigzag et en chaise s'explique en partie par le fait que les premiers ne soient constitués que de sites appartenant à un unique sous réseau tandis que les bords chaise présentent deux types de sous-réseaux [84]. Il a été montré également que des défauts peuvent être source de magnétisme dans le graphène [96–98]. Des études plus détaillées de ce phénomène [86] ont démontré que le ferromagnétisme des bords en zigzag résiste aux défauts géométriques (ajout de forme chaise dans le bord) et apparaît déjà pour des bords de très courte longueur.

Comme il a été montré en Fig.III.12 et Fig.III.11 l'aimantation de bord apparaît pour  $U < U_c$  et une étude de l'aimantation locale sur le bord en fonction de  $U/t$  montre que celle-ci apparaît pour  $U$  non nul infiniment petit. En Fig.III.13 on peut voir clairement que l'aimantation sur le bord apparaît dès l'ajout d'une répulsion coulombienne, tandis qu'au milieu du ruban l'aimantation suit une évolution équivalente à un système infini [68].

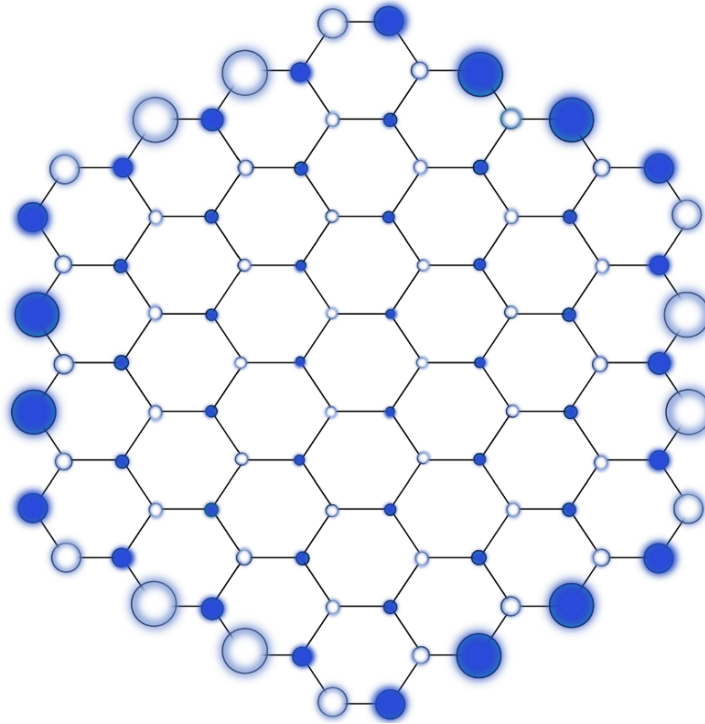


FIGURE III.11 – Aimantation locale pour  $U/t=2.0$  en semi-remplissage électronique pour un système fini de forme hexagonale, les rayons des cercles sont proportionnels aux valeurs de  $\langle S^z \rangle$ . Les cercles vides correspondent aux valeurs positives et les cercles pleins aux valeurs négatives.

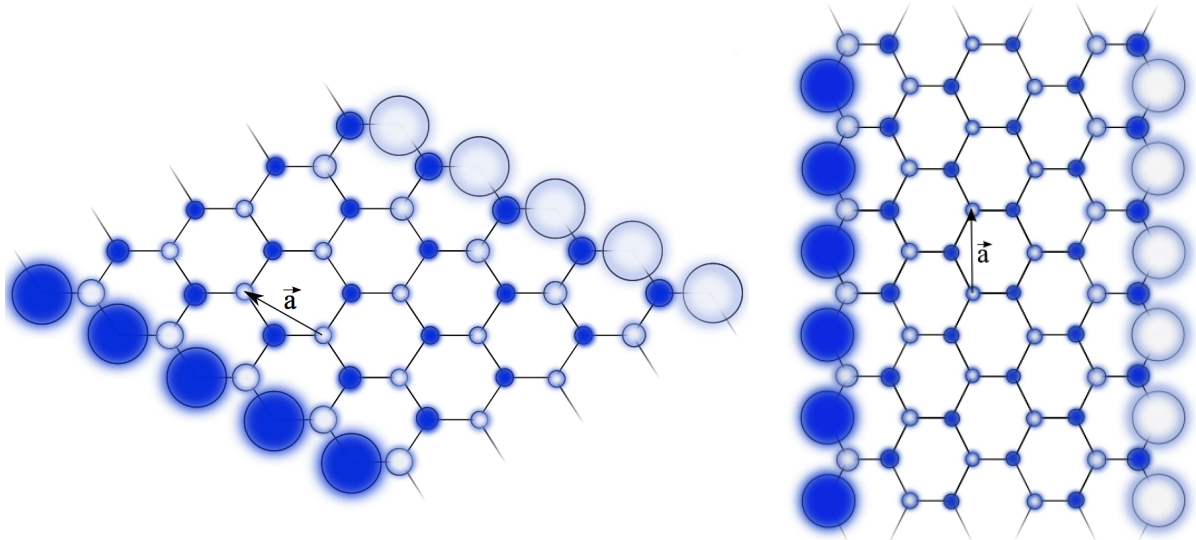


FIGURE III.12 – Aimantation locale pour  $U/t=2.0$  en semi-remplissage électronique pour deux systèmes équivalents de forme ruban avec conditions périodiques dans la direction  $\vec{a}$  sur des bords zigzag (panneau de gauche) et des bords chaise (panneau de droite). Les rayons des cercles sont proportionnels aux valeurs de  $\langle S^z \rangle$ . Les cercles vides correspondent aux valeurs positives et les cercles pleins aux valeurs négatives.

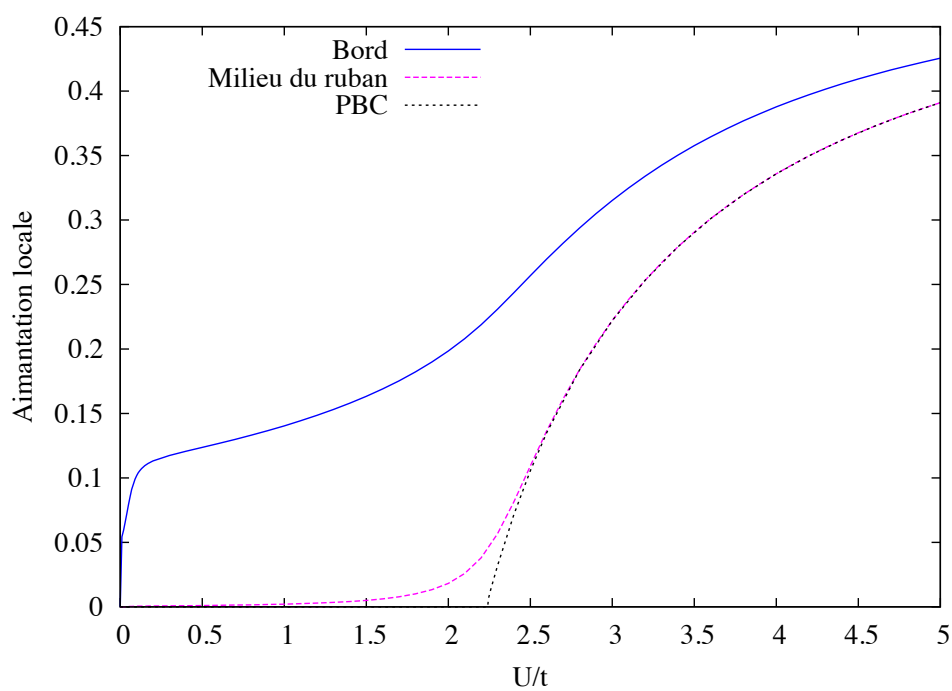


FIGURE III.13 – Evolution de l'aimantation locale en fonction de  $U/t$  en semi-remplissage électronique sur un bord ouvert et au milieu d'un système de forme ruban, et pour un système avec conditions périodiques.

### III.4 Evaluation de la qualité de l'approximation champ moyen

La plupart des études des propriétés magnétiques du graphène sont basés sur l'approximation champ moyen que nous utilisons également. Nous avons donc décidé d'évaluer la qualité de cette approximation. Pour cela nous avons comparé différentes quantités calculées à l'aide de l'approximation champ moyen avec les résultats obtenus par diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard et simulation Monte Carlo quantique [99, 100]. Ces dernières ont été réalisées par Zi Yang Meng de l'université de Stuttgart par une approche de projection déterminante [101]. Pour la diagonalisation exacte du modèle, ALPS [102] et Spinpack [103] ont été utilisés.

#### III.4.1 Comparaison avec une diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard : système de taille finie avec bord ouvert

Une diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard ne peut être réalisée que pour des systèmes de faibles tailles en raison de l'augmentation exponentielle de l'espace d'Hilbert avec la taille du système étudié. Nous avons choisi d'étudier le système présenté en Fig.III.14 de 16 sites donc proche de la limite supérieure qui est d'approximativement 20 sites.

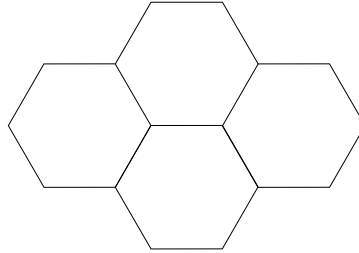


FIGURE III.14 – Système avec bord ouvert de taille  $N=16$  utilisé pour comparer l'approximation champ moyen et une diagonalisation exacte du modèle d'Hubbard.

Nous avons comparé l'énergie fondamentale, le gap ainsi que l'aimantation alternée (voir en annexe V.3.2 le détail de ces grandeurs) en fonction de  $U/t$  pour un semi-remplissage électronique (Fig.III.15). Les deux méthodes donnent des résultats identiques pour  $U=0$  comme il se doit et nous permet de confirmer à nouveau une implantation efficace de l'approximation champ moyen du modèle d'Hubbard. De manière prévisible l'énergie fondamentale obtenue par MFT est toujours supérieure à celle obtenue par diagonalisation exacte. Globalement les résultats obtenus par les deux méthodes sont très proches pour  $U/t < 2.0$  [99]. L'aimantation alternée montre de plus grands écarts entre les deux méthodes, celle-ci est calculée à partir des fonctions de corrélation sur lesquelles la faible taille du système a probablement un impact important. L'aimantation alternée calculée à partir des fonctions de corrélation selon l'axe  $z$  uniquement présente une meilleure adéquation mais sachant que l'approximation champ moyen brise la symétrie  $SU(2)$  cela n'est pas étonnant.

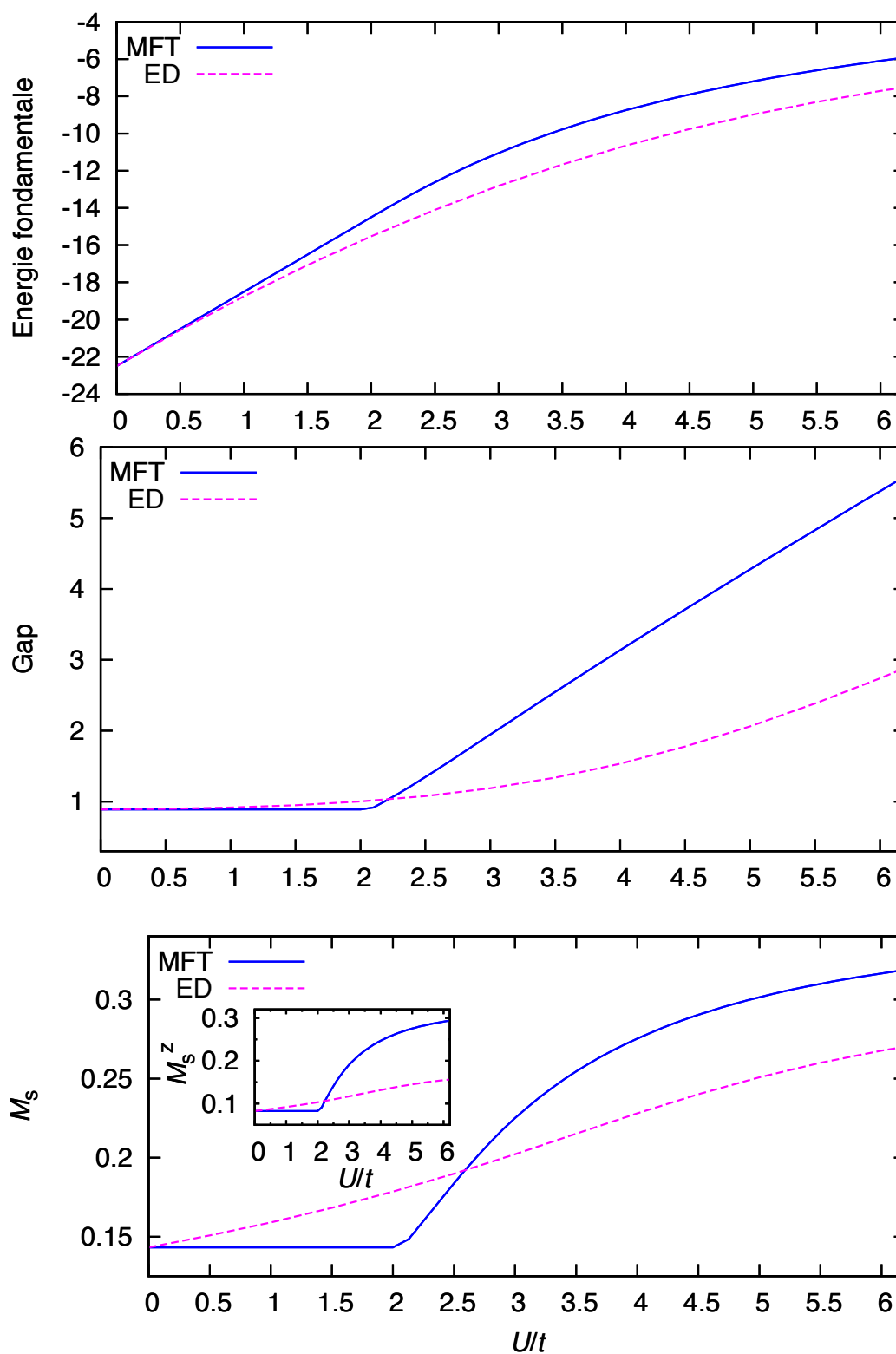


FIGURE III.15 – Energie de l'état fondamental, gap et aimantation alternée fonction de  $U/t$  pour un système avec bord ouvert de taille  $N=16$  pour un semi-remplissage électronique. Résultats obtenus par approximation champ moyen (MFT) et par diagonalisation exacte (ED). [99]

### III.4.2 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie avec conditions périodiques

Bien que les simulations Monte Carlo permettent l'étude de systèmes nettement plus grand que la diagonalisation exacte du modèle présentée au paragraphe précédent, comparativement à l'approximation champ moyen, elle limite la taille des systèmes étudiés. Nous étudierons dans cette partie un système avec condition périodique de taille  $N=162$  soit  $N=9\times 9\times 2$ . Nous avons à nouveau comparé l'énergie de l'état fondamental, le gap ainsi que l'aimantation alternée en fonction de  $U/t$ . Nous rappelons que les quantités sont décrites en annexe V.3.2. La Fig.III.15 présente les résultats obtenus pour un semi-remplissage électronique.

A nouveau les résultats champ moyen sont extrêmement proche de ceux obtenus par simulation Monte Carlo pour  $U/t < 2$ . Les valeurs de l'énergie de l'état fondamentale et du gap de l'approximation champ moyen sont supérieure à celles des simulations Monte Carlo. De même que dans le cas de la comparaison avec la diagonalisation exacte du modèle, l'accord entre MFT-QMC est meilleur dans les cas de l'aimantation alternée calculée pour la direction  $z$  que pour l'aimantation alternée totale. Ceci est à nouveau du à la brisure de symétrie  $SU(2)$  par l'approximation champ moyen. En fait la contribution à l'aimantation alternée selon les axes  $x$  et  $y$  est indépendante de  $U$ , et l'évolution de  $M_s$  est entièrement du à sa composante selon  $z$  et si la symétrie n'était pas brisée, on aurait  $M_s = \sqrt{3}M_s^z$ .

Le comportement des deux méthodes à large  $U$  est extrêmement différent en particulier pour l'aimantation alternée et le gap. Rappelons que si toutes deux prédisent une transition d'un métal-paramagnétique vers un isolant-antiferromagnétique, les valeurs critiques de  $U$  obtenues par chacune sont clairement dissemblables (voir paragraphe III.3.1). En effet l'approximation champ moyen sous estime nettement celle-ci. On peut donc s'attendre à ce que pour des valeurs de  $U$  supérieur à  $U_c = 2.23t$  les résultats ne soient pas équivalents, puisque lorsque le système, du point de vue des simulations Monte Carlo, se trouve toujours dans une phase semi-métallique paramagnétique, du point de vue MFT il est déjà antiferromagnétique et isolant. En revanche pour les valeurs de  $U$  inférieures à  $U_c$  elles s'accordent toutes deux pour situer le système dans la phase semi-métallique paramagnétique et en effet les résultats obtenus pour ces valeurs sont très similaires [99].



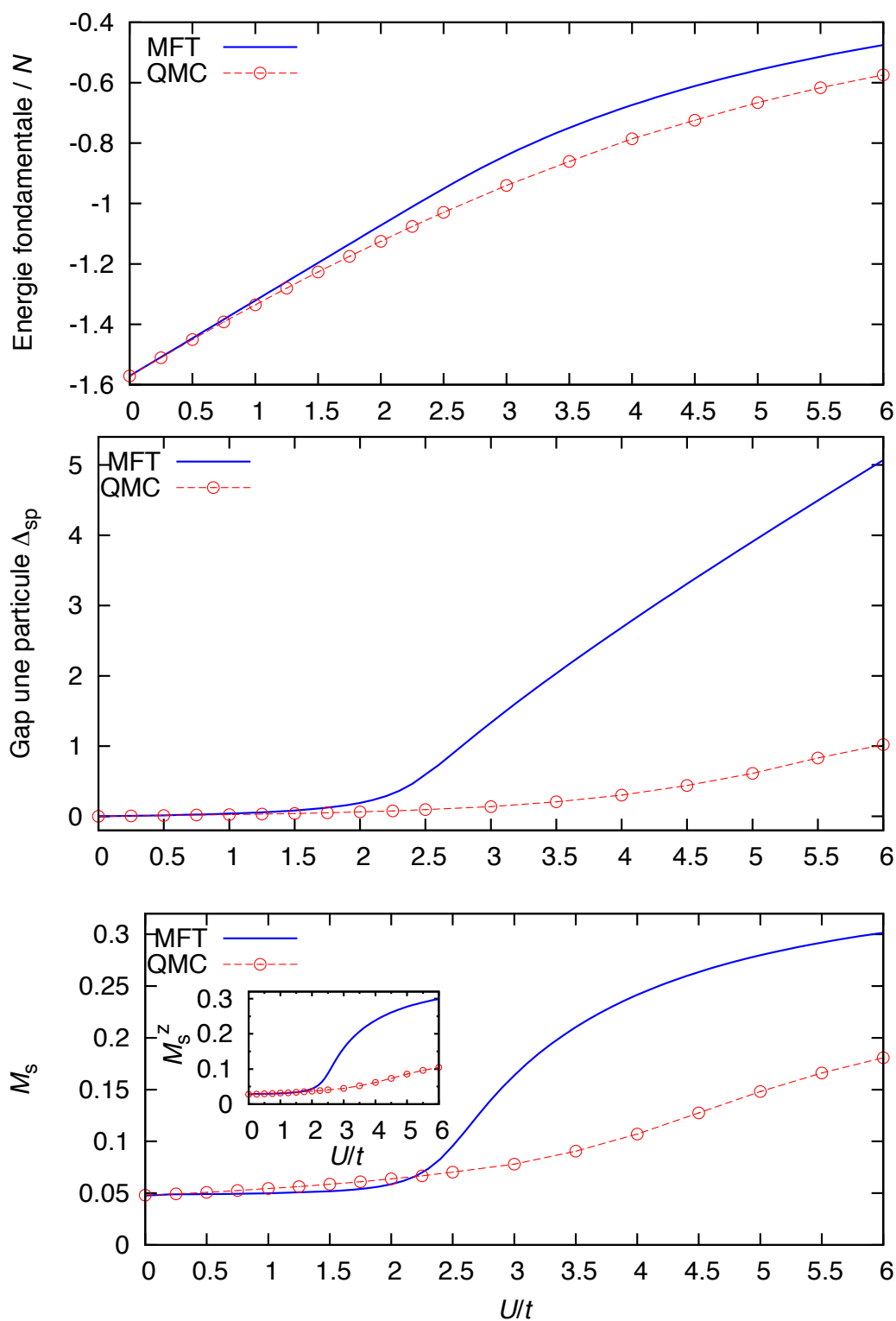


FIGURE III.16 – Energie de l'état fondamental, gap et aimantation alternée fonction de  $U/t$  pour un système avec conditions périodiques de  $N=162$  sites et pour un semi-remplissage électronique. Résultats obtenus par approximation champ moyen (MFT) et par simulation Monte Carlo quantique (QMC). [99]

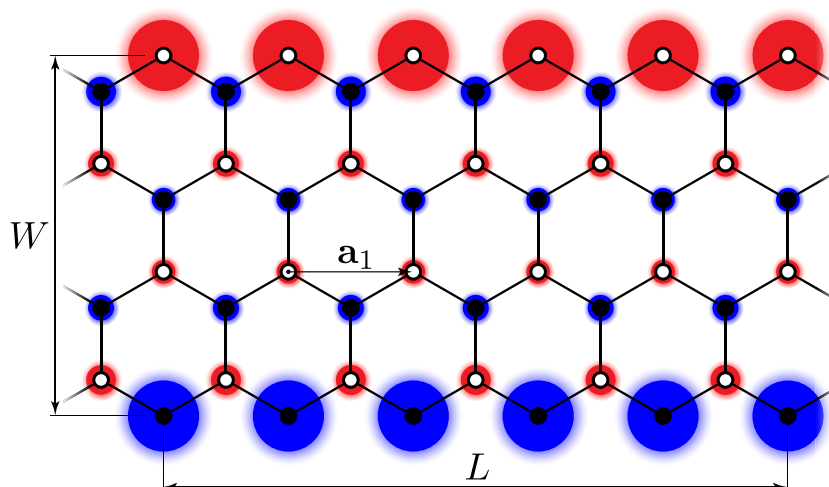


FIGURE III.17 – Ruban de largeur  $W=4$  et longueur  $L=6$ , conditions périodiques dans la direction  $a_1$ . Les cercles représentent l'aimantation locale pour un semi-remplissage électronique en  $U/t=2.0$ , rouge pour les valeurs positives et bleus pour les valeurs négatives.

### III.4.3 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité statiques

Après nous être intéressés aux systèmes avec conditions périodiques, nous allons ici comparer les résultats obtenus par approximation champ moyen pour un système de type ruban. La géométrie ainsi que les quantités utilisées pour la décrire sont présentées en Fig.III.17.

Nous avons présenté dans le paragraphe III.3.3 l'apparition d'une aimantation des bords zigzag des systèmes finis de graphène. Bien qu'une interaction électrons-électrons soit essentielle à l'émergence du magnétisme de bord (voir Fig.III.13), la majorité de ces prédictions sont basées sur une approximation champ moyen. Et bien que nous ayons montré au paragraphe précédent que cette approximation était fiable pour certaines quantités dans les cas de faibles interactions, le théorème de Lieb [104] ne prévoit pas d'aimantation pour un réseau bipartite en semi remplissage et le théorème de Mermin-Wagner [49] interdit sans ambiguïté tout ordre à longue portée pour un ruban de largeur finie. Ceci étant cohérent avec un traitement en modèle sigma qui prédit un gap de spin, i.e., une longueur de corrélation fini pour un nombre pair de lignes zig-zag [105]. D'autre part une étude numérique antérieure du cas constitué uniquement de deux lignes a montré que les corrélations spin-spin n'y sont que de courte portée [106].

Pour tenter d'éclaircir cet intrigant problème, nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par simulation Monte Carlo quantique.

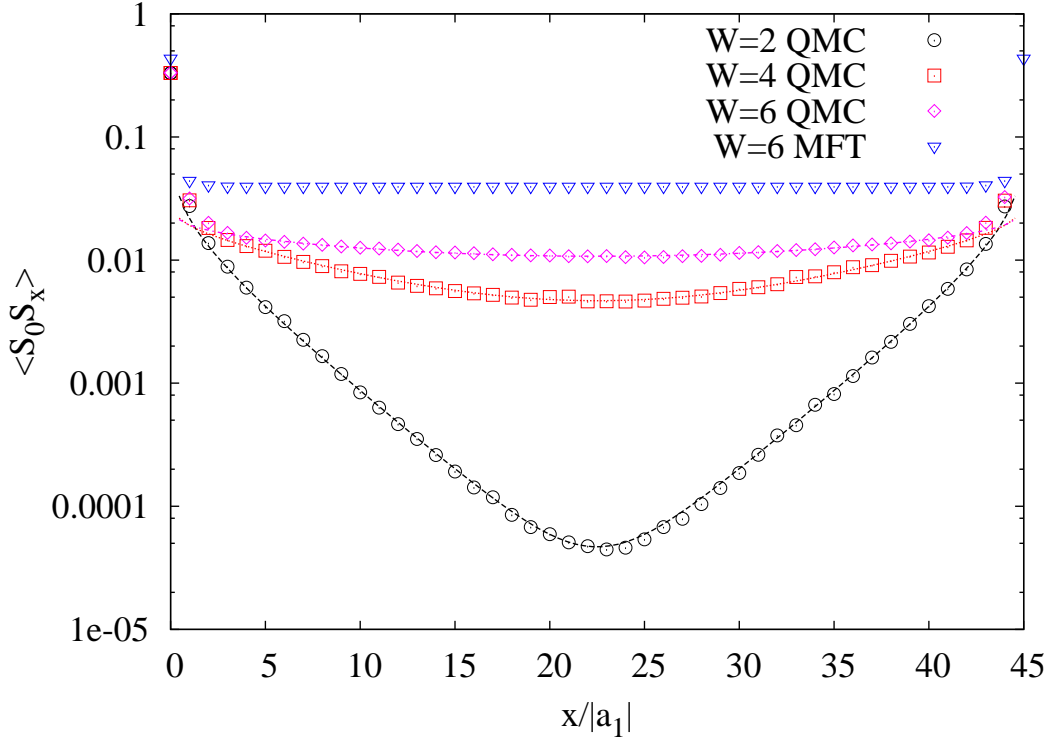


FIGURE III.18 – Fonction de corrélation de spin le long du bord en zig-zag d'un ruban de longueur 30 et de différente largeur pour  $U/t=2.0$  pour un semi-remplissage électronique. Les courbes correspondent à une extrapolation des résultats des simulation Monte Carlo par la fonction (III.14).

Nous avons commencé par comparer la grandeur statique qu'est la fonction de corrélation de spins. Le résultat obtenu par approximation champ moyen pour un ruban de largeur  $W=6$  et de longueur  $L=45$  en  $U/t=2.0$  illustré par des triangles bleus en Fig.III.18 reflète l'apparition d'une aimantation de bord représentée en Fig.III.17. En effet la fonction de corrélation atteint rapidement une valeur constante en fonction de la distance  $x$ . A contrario les résultats pour la fonction de corrélation de spins des simulations Monte Carlo montrent une nette décroissance, du moins dans le cas des rubans de largeur  $W=2$  (cercles noirs) et  $W=4$  (carrés rouges). Cette rapide décroissance pour  $W=2$  est cohérente avec le résultat antérieur obtenu par DMRG [106]. Toutefois quand la largeur du ruban augmente, cette décroissance ralentit et le résultat obtenu par simulation Monte Carlo pour le ruban de largeur  $W=6$  est déjà qualitativement proche du résultat par approximation champ moyen.

Pour avoir une idée plus précise du comportement des corrélations de spins nous avons ajusté une fonction combinant un comportement exponentiel et une loi de puissance (III.14) [107] avec les données Monte Carlo que nous avons pour une longueur maximale de ruban.

$$\langle S_0 S_x \rangle = C \left( x^{-\eta} e^{-x/\xi} + (L|\mathbf{a}_1| - x)^{-\eta} e^{-(L|\mathbf{a}_1| - x)/\xi} \right). \quad (\text{III.14})$$

Et nous avons obtenu :

- pour un ruban de largeur  $W=2$  et de longueur  $L=60$  une longueur de corrélation  $\xi/|\mathbf{a}_1|=4.0\pm 1$  et  $\eta=0.5\pm 0.3$ ,
- et pour un ruban de largeur  $W=4$  et de longueur  $L=54$  une longueur de corrélation  $\xi/|\mathbf{a}_1|=15\pm 4$  et  $\eta=0.2\pm 0.15$ .

Pour un ruban de largeur  $W=6$  et de longueur  $L=45$  (celui pour lequel la fonction de corrélation de spin est représentée en Fig.III.18 par des losanges magenta) il n'est déjà plus possible de distinguer la longueur de corrélation  $\xi$  de l'infini et l'exposant  $\eta$  de zéro. En effet les données correspondant à ce ruban peuvent être aussi bien représentées par une fonction basée sur une longueur de corrélation infinie tel que (III.15) [107].

$$\langle S_0 S_x \rangle = C \frac{(2\pi/L)^{2\eta}}{(2 - 2\cos(2\pi x/L))^\eta}. \quad (\text{III.15})$$

En résumé pour de petites largeurs, nous obtenons donc un résultat semblable à celle prédite par un modèle d'échelle de spin avec un nombre pair de jambes [108] ou un modèle de chaîne quantique de spin- $S$  entier [109] : les rubans ayant une largeur  $W$  paire possède une longueur de corrélation spin-spin finie [105, 110, 111]. Mais celle-ci augmente rapidement de telle manière qu'elle puisse déjà être considérée comme étant infinie pour  $W=6$ . En ce sens le résultat de l'approximation champ moyen est déjà retrouvé pour des rubans de faibles largeurs. Si nous pouvions accéder à des rubans plus larges par simulations Monte Carlo, il nous aurait été possible de vérifier que les résultats MFT étaient retrouvés également quantitativement pour de plus grandes largeurs [100].

#### III.4.4 Comparaison avec simulation quantique Monte Carlo : système de taille finie de type ruban avec bord en zig-zag, quantité dynamiques

Comme l'ordre ferromagnétique ne peut être statique mais est soumis à des fluctuations, nous allons à présent nous intéresser aux propriétés dynamiques des nano-rubans de graphène, et nous nous concentrerons sur la densité locale d'états [69, 112] quantité équivalente à la fonction spectrale locale pour une particule. Cet observable est particulièrement importante puisqu'il s'agit d'une quantité mesurable par des expériences de type microscopie à effet tunnel (STM) [72, 73, 97, 113, 114]. A notre connaissance les seules études théoriques discutant de l'action réciproque de l'aimantation de bord et de la fonction spectrale ont utilisé une approche de type "density functional theory" (DFT) [115, 116] avec une approximation champ moyen

implicite. Nous allons comparer ici la fonction spectrale locale  $A(\omega)$  (Cette quantité est décrite en annexe V.3.2) calculée par approximation champ moyen et simulation Monte Carlo quantique.

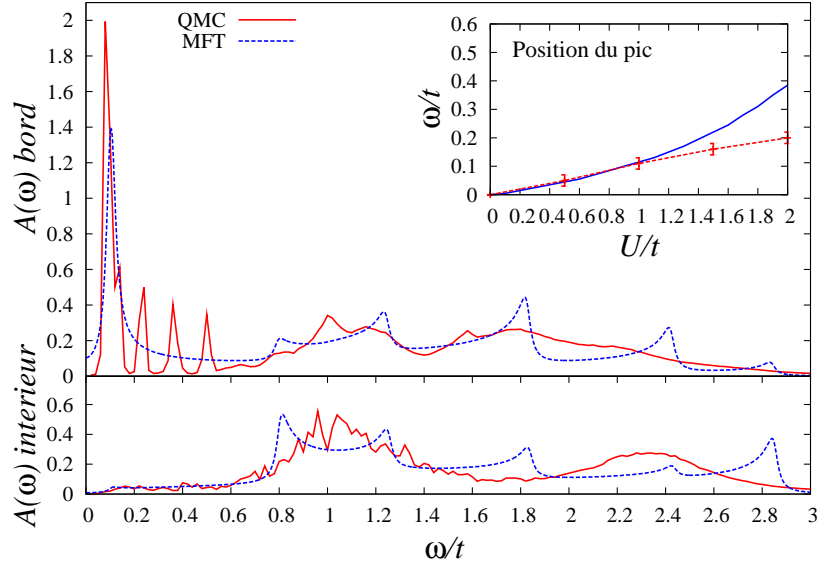


FIGURE III.19 –  $A(\omega)$  au bord et à l'intérieur d'un ruban de largeur  $W=4$  en  $U/t=1$  pour un semi-remplissage électronique. La longueur  $L$  est égale à 30 pour les simulations Monte Carlo panneau et elle est proche de la limite thermodynamique pour l'approximation champ moyen panneau. Le broadening utilisé est de  $\delta_\omega=0.02t$  pour le calcul de  $A(\omega)$ . La position du pic à basse énergie dépend de la valeur de  $U$ , le panneau intérieur montre cette évolution pour le même ruban que celui pour lequel la densité locale d'état est représenté dans le panneau principal.

En Fig.III.19 nous montrons  $A(\omega)$  sur le bord et à l'intérieur d'un ruban de largeur  $W=4$  pour  $U/t=1$ . On peut constater que le résultat des simulations Monte Carlo aussi bien que celui de l'approximation champ moyen présentent sur le bord un large pic pour  $\omega/t \approx 0.1$  qui est absent de  $A(\omega)$  à l'intérieur du ruban. Ce pic correspond à une région plate de la fonction spectrale locale dépendante en moment  $A(k, \omega)$  (Fig.III.20). Si l'on s'intéresse de plus près à sa position en énergie on remarquera que celle-ci dépend de la valeur de la constante de Coulomb. Dans le panneau intérieur à Fig.III.19 on peut voir l'évolution de la position du pic, i.e.  $\omega_{max}$  correspondant au maximum en intensité de  $A(\omega)$ , en fonction de  $U/t$  pour l'approximation champ moyen et les simulations Monte Carlo toujours pour un ruban de largeur  $W=4$ . On peut donc constater que la position de celui-ci ne semble différer que pour des valeurs de  $U/t$  supérieures à 1. Il n'est pas surprenant que les résultats par MFT perdent de leur justesse lorsque l'on approche la valeur critique  $U_c=2.23t$  sous estimée par cette méthode. Le pic de basse énergie sera discuté plus en détails dans la section suivante III.5.

L'accord pour  $A(\omega)$  des résultats MFT et QMC est excellent à basse énergie et globalement correcte à des énergies plus hautes. Les trois petits pics du résultat QMC pour  $A(\omega)$  différant du résultat MFT, dans la région  $0.2 < \omega/t < 0.6$ , correspondent à un effet de taille créant une discrétisation en moment (voir Fig.III.20) et peuvent être reproduite par MFT si au lieu d'utiliser une longueur proche de limite thermodynamique on utilise la même longueur que pour les simulations Monte Carlo, i.e.,  $L=30$  (Voir annexe V.3.4). Nous avons pris ici la liberté de ne pas utiliser la même longueur car en approximation champ moyen du moins la fonction spectrale ne dépend pas de la longueur utilisée (Voir annexe V.3.4). Si l'on regarde en détail la Fig.III.20 à laquelle nous avons fait déjà plusieurs fois référence, on peut constater que les principales différences entre les deux méthodes proviennent d'un manque de résolution dans l'approche QMC. Ce manque de résolution provient de la continuation analytique par laquelle est obtenue  $A(k, \omega)$ .  $A(\omega)$  étant obtenu par intégration de  $A(k, \omega)$  il n'est pas étonnant que ces différences se répercutent sur la fonction spectrale locale intégrée.

Nous concluons que l'adéquation entre les deux méthodes est remarquablement bonne, du moins pour les valeurs de  $U$  inférieures à  $1t$  [100].

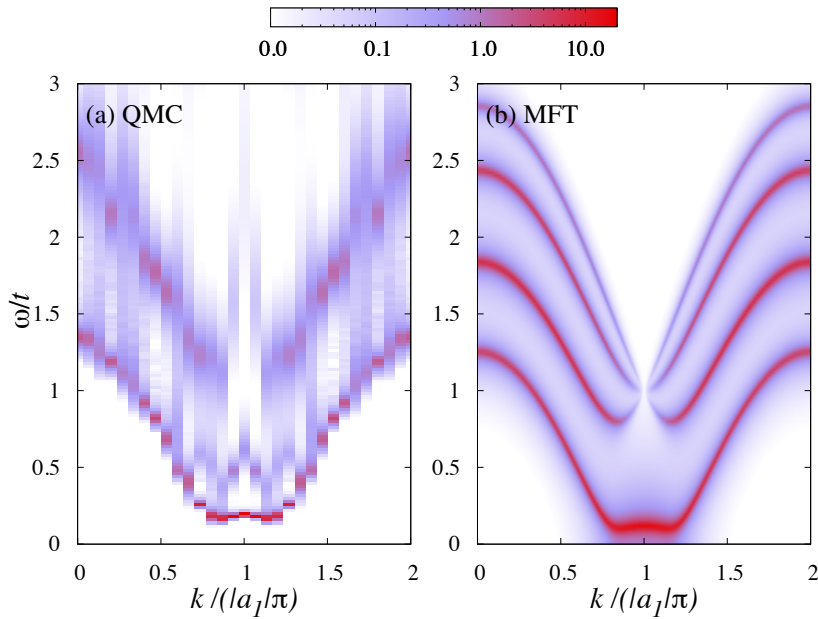


FIGURE III.20 –  $A(k, \omega)$  sur le bord d'un ruban de largeur  $W=4$  et une longueur  $L=30$  en  $U/t=1$  pour un semi-remplissage électronique, simulation Monte Carlo panneau (a), approximation champ moyen panneau (b).

### III.5 Signature dynamique du magnétisme de bord

Nous avons montré au paragraphe précédent par comparaison avec une diagonalisation exacte du modèle ainsi qu'avec des simulations Monte Carlo quantique l'étonnante fiabilité des résultats de l'approximation champ moyen pour de faible valeur de l'interaction coulombienne. Cette approximation prédit une aimantation statique des bords zigzag des systèmes finis, or une telle forme de magnétisme serait détruite par les fluctuations et ne peut donc pas être mesurée expérimentalement. Motivés par l'intérêt croissant que montre la communauté scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale envers les propriétés magnétiques du graphène, nous nous sommes intéressés à la quantité accessible expérimentalement qu'est la densité locale d'état. Nous avons montré dans la section précédente que celle-ci présente sur les bords en zigzag un pic à basse énergie dont la position dépend de la valeur de la constante de Coulomb. Nous avons également montré que cette fonction calculée par MFT montre un comportement remarquablement proche de celle issue de simulation Monte Carlo. Notamment la position de ce pic en basse énergie est quantitativement équivalente par les deux méthodes pour  $U/t < 1$ . L'approximation champ moyen nous permet d'étudier des systèmes de très grandes tailles d'un point de vue théorique, de l'ordre de plusieurs nanomètres. Ayant à présent gagné en confiance sur la qualité des résultats obtenus par cette approximation nous allons étudier les caractéristiques de la fonction spectrale locale pour des systèmes de tailles plus réalistes que celles accessibles par d'autres méthodes.

En Fig.III.21(a) nous montrons la fonction spectrale locale  $A(\omega)$  pour différentes valeurs de  $U$  au bord d'un ruban de largeur  $W=48$  soit environ 10 nm. On peut clairement voir que le pic apparaissant à basse énergie part de  $\omega=0$  en l'absence d'interaction puis s'éloigne de cette position au fur et à mesure que l'on augmente la valeur de la répulsion coulombienne. Ce déplacement associé au fait que ce pic est une caractéristique propre aux bords en zigzag sur lesquels apparaît un ordre ferromagnétique, nous pouvons conclure que ce pic, à une position différente de  $\omega=0$ , est une signature de l'aimantation de bord des systèmes finis de graphène [100].

La fonction spectrale locale en moment représentée en Fig.III.21(b) pour  $U/t=2.0$  (ce qui correspond à la courbe verte de Fig.III.21(a)), montre que le pic en basse énergie de la fonction spectrale locale correspond au maximum localisé en  $k/|a_1| = \pi$  de la bande pour une particule de plus basse énergie, où une singularité de van Hove apparaît et crée un maximum d'intensité de la fonction spectrale locale. Cette figure nous permet également de voir que ce maximum ne correspond pas au gap mais uniquement à un pseudo gap, le véritable gap pour une particule est situé en  $k/|a_1| = 2\pi/3$  et  $4\pi/3$ . Et pour le ruban de largeur  $W=48$  ici étudié le gap vaut uniquement  $0.037t$  pour  $U/t = 2$ . Nous rappelons que les données représentées en Fig.III.21(a) sont soumises à un broadening de  $\Delta\omega = 0.02t$ , avec une plus haute résolution d'autres caractéristiques dues globalement à des effets de taille seraient visibles. En particulier une autre singularité de van Hove apparaît au niveau du gap mais avec un poids extrêmement moins important que celui du pic observé ici.

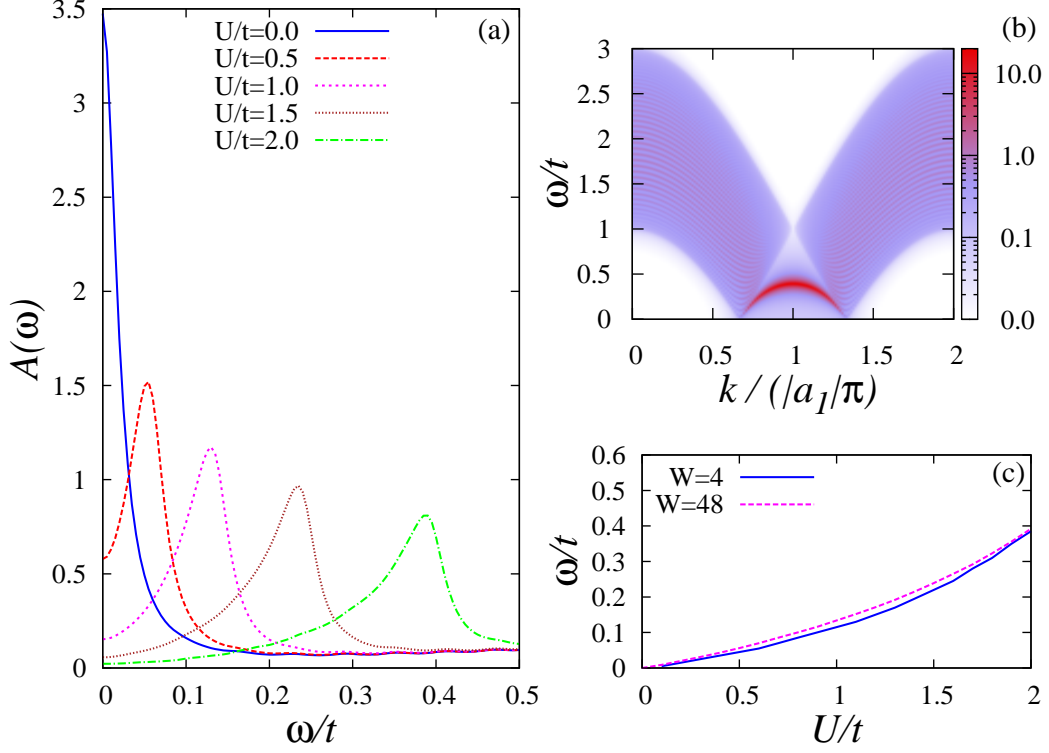
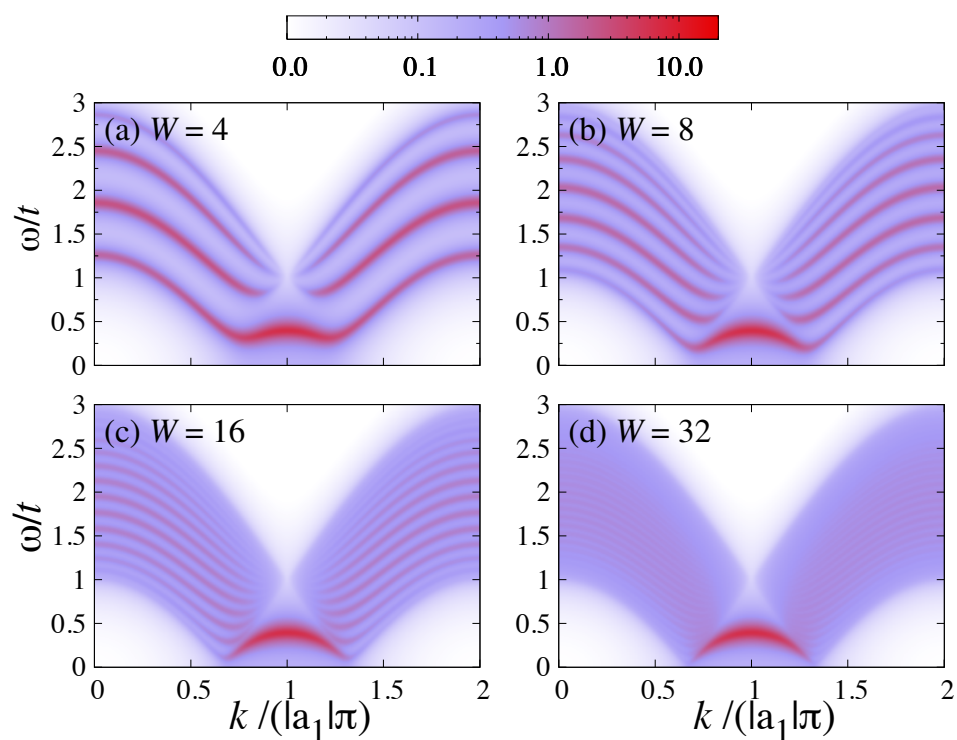
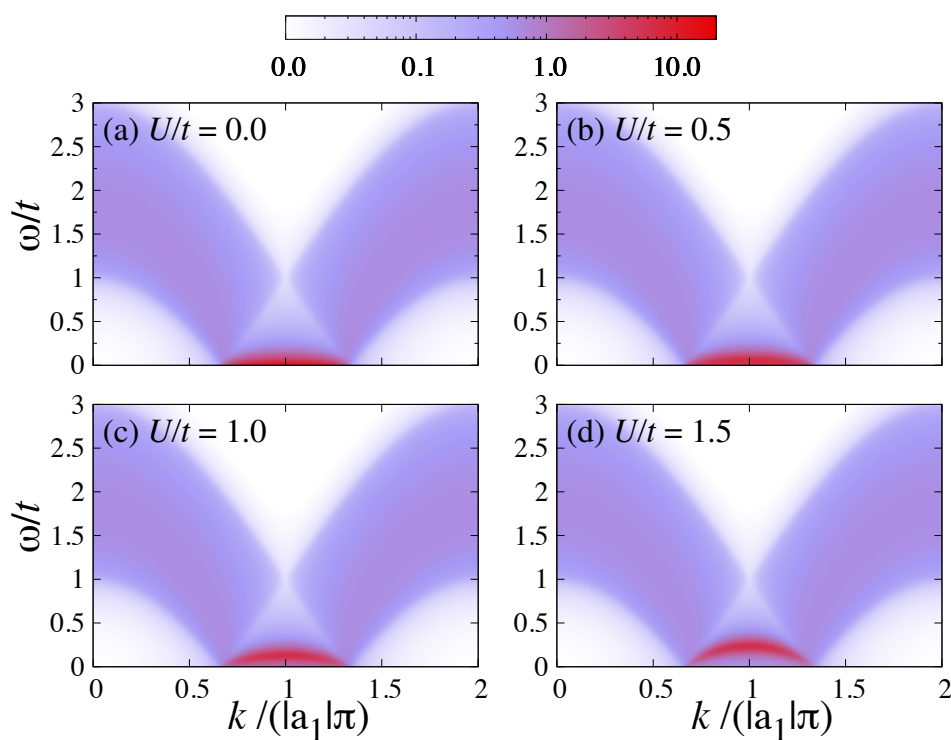


FIGURE III.21 – (a)  $A(\omega)$  au bord d'un ruban de largeur  $W=48$  en différente valeur de  $U$ . (b)  $A(k, \omega)$  au bord d'un ruban de largeur  $W=48$  en  $U/t=2.0$ . (c) Evolution de la position du pic de basse énergie en fonction de  $U/t$  pour des rubans de largeur  $W=48$  et  $W=4$ .

En Fig.III.21(c) l'évolution de la position du pic  $\omega_{max}$  correspondant au maximum en intensité de la fonction spectrale est représentée en fonction de  $U/t$  pour un ruban de largeur  $W=48$  et  $W=4$ . Une première remarque est qu' $\omega_{max}$  ne semble pas dépendre grandement de la largeur du ruban. En effet si l'on regarde l'évolution de  $A(k, \omega)$  en fonction de  $W$  pour  $U/t=2.0$  en Fig.III.22 on s'aperçoit que la position en énergie de la singularité se trouvant en  $k/|a_1| = \pi$  ne change pas. Par contre la valeur du gap clairement visible en  $W=4$  et  $W=8$  évolue, elle, beaucoup. Ce qui n'est pas étonnant, la valeur du gap pour des systèmes périodiques dépendant également de la taille du système bien qu'il tende vers 0 pour un système infini. Mais si la valeur d' $\omega_{max}$  dépend peu de la taille, elle est fortement liée à la valeur de la répulsion de Coulomb. Si on observe l'évolution de  $A(k, \omega)$  en fonction de  $U$  (avec  $U/t < 2$ ) pour un ruban de largeur  $W=48$ , le gap ne change pas, par contre la position de la singularité en  $k/|a_1| = \pi$  augmente en énergie lorsqu'on augmente la valeur de  $U$ .



FIGURE III.22 –  $A(k, \omega)$  au bord de ruban de différentes largeurs pour  $U/t=2.0$ .FIGURE III.23 –  $A(k, \omega)$  au bord d'un ruban de largeur  $W=48$  pour différentes valeurs de  $U$ .

Cette relation directe entre la position du pic en basse énergie de la fonction spectrale et la valeur de  $U$  pourrait permettre de déterminer la valeur de la répulsion coulombienne propre au graphène, valeur qui est pour l'instant mal connue. En effet la fonction spectrale locale est mesurable expérimentalement par STM [72, 73, 113, 114]. D'autre part nous avons montré que l'approximation champ moyen était très fiable pour de faibles valeurs de  $U$  ce qui correspond au cas du graphène. Il serait donc possible d'évaluer, du moins approximativement, la valeur de  $U$  en comparant des mesures expérimentales avec des simulations champ moyen appropriées aux systèmes étudiés expérimentalement.

Pour l'instant nous nous sommes uniquement intéressé à la fonction spectral locale totale, mais il est possible de ne regarder que la partie spécifique à un type de spin (voir annexe V.3.2). En Fig.III.24 on peut voir la fonction locale spectrale spécifique pour chacun des spins sur un bord zigzag d'un ruban de largeur  $W=48$ . Les deux courbes sont clairement différenciables, et elles sont symétriques l'une de l'autre par rapport à  $\omega=0$ , notamment elles présentent chacune un pic à basse énergie et si l'un se trouve en  $\omega_{max}$  l'autre se trouvera en  $-\omega_{max}$ . Par contre les courbes de  $A(\omega)$  pour spin up et down calculées au milieu du ruban sont rigoureusement identiques et ont la même forme que la fonction spectrale d'un système avec conditions périodiques (voir Fig.V.7 en annexe V.3.2). Si l'on compare les fonctions spectrales sur chacun des bords du ruban (voir panneau intérieur Fig.III.24) on peut constater que les comportements des spins up et down sont simplement inversés, ce qui correspond aux aimantations opposées des bords dans l'étude statique (voir Fig.III.12).

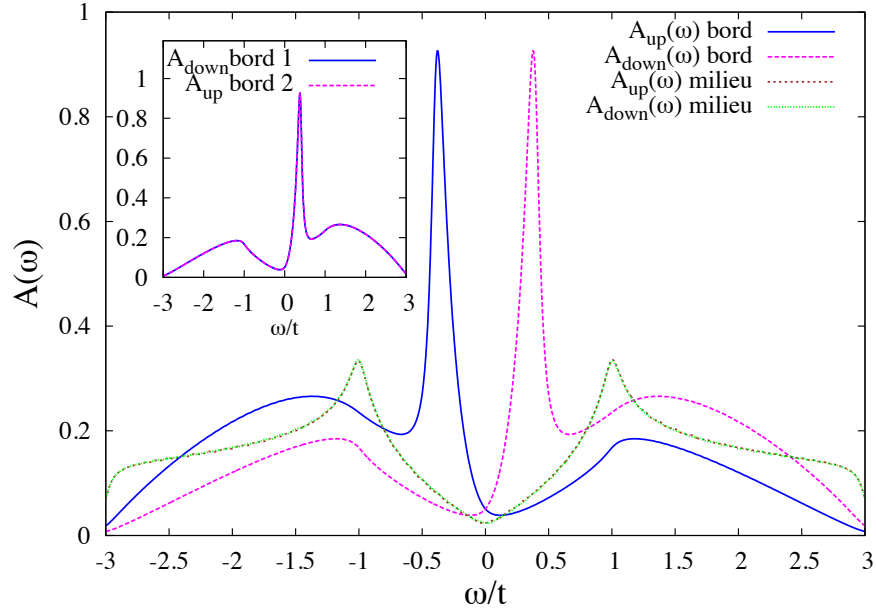


FIGURE III.24 – Panneau principal :  $A(\omega)$  pour spin up et down au bord et au milieu (*bulk*) d'un ruban de largeur  $W=48$  en  $U/t=2.0$ . Panneau intérieur :  $A(\omega)$  pour spin up sur un bord et pour spin down sur l'autre bord. Le broadening des fonctions spectrales est de  $\Delta_\omega=0.05$

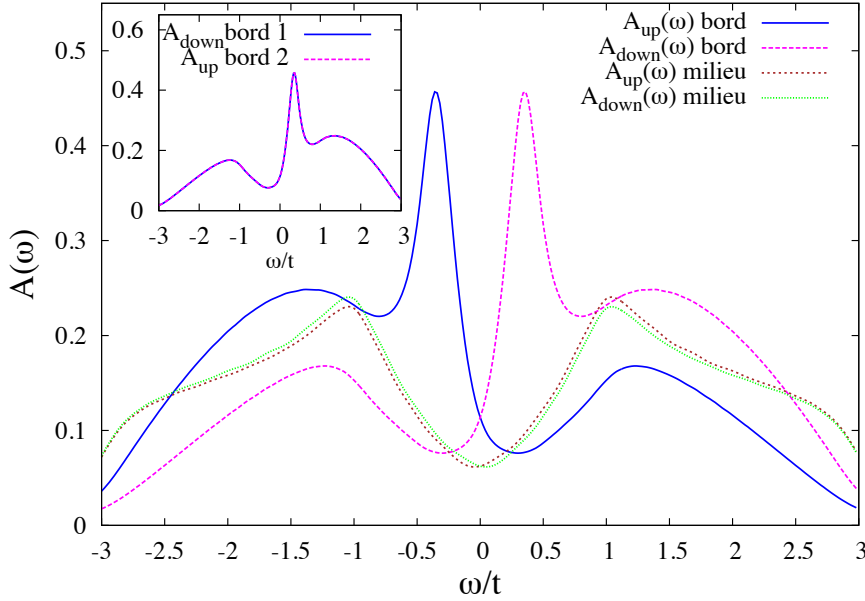


FIGURE III.25 – Panneau principal :  $A(\omega)$  pour spin up et down au bord et au milieu (*bulk*) d'un système fini de forme hexagonale de taille  $N=600$  (soit environ 5 nm de largeur) en  $U/t=2.0$ . Panneau intérieur :  $A(\omega)$  pour spin up sur un bord et pour spin down sur un bord consécutif. Le broadening des fonctions spectrales est de  $\Delta_\omega=0.15$

Jusqu'ici cette partie s'est uniquement intéressée au système de type ruban avec bords ouverts en zigzag. Mais l'analyse qui a été faite est également valable pour d'autres types de systèmes finis avec bords zigzag. Par exemple en Fig.III.25 sont présentées les fonctions spectrales évaluées sur le bord et au milieu d'un système fini de forme hexagonale. Ce système est du même type que celui présenté en Fig.III.11 en paragraphe III.3.3 mais de plus large taille  $N=600$  soit une largeur transverse d'environ 5 nm. On peut constater que les courbes spécifiques à chaque spin prises sur le bord se séparent de la même façon que sur le bord d'un ruban. Les pics de basse énergie sont moins nets, mais il est à noter que le système étant de plus faible taille le broadening employé est plus important dans ce cas. Les fonctions spectrales de spin up et down mesurées au milieu du système sont quasiment semblables et sont très similaires à celles obtenues pour un système avec conditions périodiques (voir Fig.V.7 en annexe V.3.2). Si l'on compare les résultats obtenus sur deux bords consécutifs (voir panneau intérieur Fig.III.25) on peut constater que les rôles des spins up et down sont inversés ce qui correspond à nouveau aux aimantations opposées trouvées lors de l'analyse statique (voir Fig.III.11).

Cette différenciation sur les bords zigzag de la fonction spectrale correspondant aux deux types de spin peut être utilisée comme une seconde signature de l'aimantation des bords en zigzag. Puisque  $\omega_{max}$  dépend directement de la valeur de la constante de Coulomb il en est de même pour l'intervalle d'énergie séparant les deux pics. Il serait donc probablement possible d'évaluer  $U$  à partir de mesures STM polarisées en spin.

### *Conclusion*

L'étude de la fonction spectrale nous a permis de mettre en lumière deux types de signature dynamique de l'aimantation des bords zigzag :

- Un décalage de la position du pic de basse énergie par rapport à sa position en  $\omega=0$  en absence d'interaction. Avec une position qui au finale ne dépend que de la valeur de la constante de Coulomb.
- Une séparation nette de la fonction spectral en spin up et down sur les bords et donc une séparation des deux pics d'énergie qui sera dépendante directement de la constante de Coulomb.

Nous avons montré que la position du pic de basse énergie apparaissant dans la fonction spectrale sur les bords en zigzag était quantitativement fiable par comparaison avec les simulations Monte Carlo pour  $U/t \leq 1$ . Rappelons également que l'approximation champ moyen permet d'étudier des systèmes de grandes tailles ayant tous types de géométrie et défauts et qu'il est également extrêmement simple d'y ajouter des termes de potentiel permettant par exemple de simuler un couplage avec un substrat. En conclusion il devrait être donc actuellement possible de déterminer la valeur de la répulsion coulombienne pour le graphène en comparant les résultats obtenus par STM (ou STM polarisée en spin) avec les simulations appropriées en approximation champ moyen.

# CHAPITRE IV

## Conclusion

L'objet de cet thèse est l'étude des propriétés magnétiques de deux systèmes à deux dimensions :

- Le premier correspond à des composés de cuprate ou vanadate et peut être étudié par un modèle d'Heisenberg de spin 1/2 sur réseau carré. Nous avons considéré trois couplages, un couplage premiers voisins ferromagnétique et deux couplages deuxièmes et troisièmes voisins antiferromagnétiques. Le système ainsi obtenu est frustré et présente donc un diagramme de phase non trivial.
- Le deuxième type de système auquel nous nous sommes intéressés est celui des systèmes finis de graphène. La plupart des propriétés électroniques de ce matériau peuvent être établie à l'aide d'un simple modèle de liaisons fortes. Un terme d'interaction coulombienne ajouté à ce modèle formant ainsi le modèle d'Hubbard suffit pour étudier ses propriétés magnétiques, la répulsion coulombienne dans le graphène étant relativement faible.

Le cas du modèle d'Heisenberg à trois couplages ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ) antiferromagnétiques sur réseau carré a déjà été largement étudié par de nombreuses méthodes [15, 17–20]. Ces études prédisent une phase de spin liquide dans la zone où le troisième couplage  $J_3$  est nul et que le second couplage  $J_2$  a des valeurs proches de  $0.5J_1$ . Récemment ont été découverts des matériaux modélisables par un modèle d'Heisenberg à trois couplages mais où le premier couplage est ferromagnétique tandis que le second et le troisième sont antiferromagnétiques. A notre connaissance, les seules études de ce système sont [6, 18, 36, 37] qui emploient toute une diagonalisation exacte du modèle, méthode qui restreint à de faibles dimensions les systèmes étudiés.

Nous avons commencé par établir le diagramme de phase classique, déjà connu, dépendant des valeurs des différents couplages (Fig.II.1). Celui-ci est composé de quatre phases différentes :

- ferromagnétique,
- colinéaire antiferromagnétique,
- colinéaire hélicoïdale,
- hélicoïdale.

Puis nous avons étudié l'influence de fluctuations quantiques introduites sous forme d'ondes de spins sur ce diagramme de phase. Pour cela nous avons utilisé deux méthodes, celle des bosons d'Holstein-Primakov et celle des bosons de Schwinger.

La méthode des bosons de Holstein-Primakov permet d'écrire les opérateurs de spin en fonction d'opérateurs bosoniques (II.4). Pour des raisons pratiques nous avons utilisé un développement au premier ordre des opérateurs de spin (II.5) qui permet un traitement analytique rapide de systèmes infinis. Cette approximation revient à ne considérer que des ondes de spins non interagissantes. Il est à également à noter que le modèle d'Holstein-Primakov brise la symétrie  $SU(2)$  inhérente au modèle d'Heisenberg.

Nous avons d'abord étudié le système où  $J_1$  est antiferromagnétique. Par l'utilisation de l'aimantation alternée, comme paramètre d'ordre, nous avons trouvé, pour les différentes phases classiques, de nouvelles limites en accord avec les résultats de Moreo *et al* [16] (Fig.II.6).

Puis toujours par cette méthode nous avons étudié le cas  $J_1$  ferromagnétique. En supplément de l'aimantation alternée nous avons également utilisé la fonction de corrélation de spin. Nous avons ainsi pu mettre en lumière deux zones particulières du diagramme de phase (Fig.II.8 et Fig.II.11) :

- la région entourant la zone de transition entre les phases ferromagnétiques et colinéaires antiferromagnétiques en l'absence de troisième couplage,
- ainsi que la région correspondant à la zone où  $J_2=|J_1|$ .

Dans un deuxième temps nous avons étudié ces deux zones à l'aide d'une méthode permettant une étude plus approfondie du système. Il s'agit du modèle des bosons de Schwinger, pour lequel les opérateurs de spin sont écrits en terme d'opérateurs bosoniques de deux espèces, spin up et down (II.20). Après introduction des opérateurs de liaisons ferromagnétiques et antiferromagnétiques (II.24) [41], nous avons traité ce modèle par une approximation champ moyen (II.26) qui permet l'étude de systèmes de large taille, contrairement à un traitement exact. Les opérateurs de champ moyen sont évalués numériquement par résolution auto-cohérente (voir paragraphe II.3.1c). Contrairement à la méthode utilisée précédemment celle-ci conserve la symétrie  $SU(2)$  du modèle d'Heisenberg, mais elle présente le défaut de ne conserver le nombre de bosons qu'en moyenne.

La zone de transition entre les phases ferromagnétiques et colinéaires antiferromagnétiques (*CAF*), pour  $J_3=0$ , a déjà été étudié par diagonalisation exacte [6, 18, 36, 37]. Richter *et al* [36] prédisent un simple déplacement du point critique en  $J_2=0.39|J_1|$  et à priori sans apparition de nouvelles phases. Tandis que Sindzingre *et al* [18] et Shannon *et al* [6] prédisent une phase *CAF* pour  $J_2 \gtrsim 0.6|J_1|$  et l'émergence d'une phase de type "*quadrupolar (bond-nematic) state*" pour  $0.4|J_1| \lesssim J_2 \lesssim 0.6|J_1|$ . Par la méthode des bosons de Schwinger nous avons trouvé la limite de la phase ferromagnétique en  $J_2=0.408|J_1|$  sous l'hypothèse qu'il n'y ait pas de nouvelles phases entre la phase ferromagnétique et la phase colinéaire ferromagnétique. Cette valeur est très proche de celle trouvée par Richter *et al* [36]. Nous avons également montré que le système se trouve dans un état *CAF* pour  $J_2 > 0.58|J_1|$  en utilisant comme paramètre d'ordre le gap et l'aimantation alternée. Entre ces deux valeurs, nous n'avons trouvé aucune indication d'une phase différant de la phase *CAF*.

La région pour laquelle  $J_2=|J_1|$  contient classiquement trois phases successives en fonction des valeurs du troisième couplage  $J_3$  : colinéaire antiferromagnétique (*CAF*), colinéaire hélicoïdale (*CH*) et hélicoïdale (*H*) (Fig.II.1). A notre connaissance la seule étude portant sur cette partie du diagramme de phase est celle de Sindzingre *et al* [18]. Ils prédisent l'émergence de phases hélicoïdales gappées en spin en plus de modifications des limites des phases classiques. L'analyse de cette zone par la méthode des bosons de Schwinger montre que les valeurs critiques des différentes phases sont déplacées vers des valeurs plus élevées que celle classique, notamment pour la limite entre les phases colinéaires antiferromagnétiques et colinéaires hélicoïdales. Ce qui correspond qualitativement aux résultats de [18]. D'autre part suivant la taille du système étudié, nous trouvons également de nouvelles phases gappées en spin de nature hélicoïdale. L'émergence de celles-ci est étroitement liée à la taille du système considéré et s'explique par la nature commensurable du vecteur d'ordre caractérisant ces phases. Une interprétation possible de nos résultats est que ces phases gappées en spin disparaîtraient pour un système de taille infini. Dans ce cas, la principale différence engendrée par les fluctuations quantiques par rapport à l'image classique serait un changement des limites de phases, avec  $J_{3c1}=0.41|J_1|$  limite entre les phases *CAF* et *CH* et  $J_{3c2}=0.56|J_1|$  limite entre les phases *CH* et *H*. De plus l'angle caractéristique de la phase hélicoïdale (*H*) évoluerait également plus rapidement avec  $J_3$  que dans l'approche classique.

Dans le futur il serait intéressant d'explorer l'ensemble du diagramme de phase de ce système par la méthode des bosons de Schwinger, et tout particulièrement la zone se trouvant entre la phase colinéaire hélicoïdale et celle purement hélicoïdale pour  $J_2 \approx 0.5|J_1|$  et  $J_3 \approx 0.25|J_1|$  (voir Fig.II.8).

La seconde partie, des travaux présentés est une étude des systèmes finis de graphène par une approximation champ moyen du modèle d'Hubbard. Cette méthode permet d'atteindre de plus grande taille de système que d'autres méthodes numériques, telles qu'une diagonalisation exacte du modèle ou des simulations Monte Carlo quantiques. Un autre avantage de cette méthode est son extrême souplesse tant au niveau des composantes du modèle que du point de vue de la géométrie du système. Ses principales limites sont la brisure de la symétrie  $SU(2)$  du modèle d'Hubbard ainsi qu'une perception incomplète des interactions entre électrons.

Une première série d'étude nous a permis de retrouver des résultats antérieurs et de pouvoir ainsi affirmer que notre implémentation du modèle est correcte.

Nous avons établi que pour un système avec conditions périodiques la valeur critique de la répulsion coulombienne marquant la transition entre un état paramagnétique-semimétallique et un état antiferromagnétique-isolant est  $U_c=2.23t$  ( $t$  constante de liaisons fortes) en l'approximation champ moyen (Fig.III.9). Résultat parfaitement en accord avec celui de Sorella et Tosatti [89] ayant obtenu la même valeur par la même méthode. Le graphène ne présentant globalement aucune organisation magnétique, nous pouvons donc en déduire que les valeurs de  $U$  à utiliser pour étudier ses propriétés devront être inférieures à  $U_c$ .

Nous avons également examiné l'influence d'une interaction coulombienne entre premiers voisin ( $V$ ) dans les systèmes avec conditions périodiques. Nous avons tracé le diagramme de phase

en fonction de  $U$  et  $V$ . Celui-ci comprend trois phases différentes : Semi-métallique paramagnétique, isolante avec une différence de densité de charge sur les deux sous-réseaux, et isolante antiferromagnétique (Fig.III.10). Ce résultat est en accord avec des études précédentes [93–95].

Nous avons ensuite étudié des systèmes finis de graphène avec seulement l'interaction sur site  $U$ . Nous avons ainsi obtenu une aimantation ferromagnétique des bords en zigzag pour des valeurs de la répulsion coulombienne inférieures à  $2t$ , c'est à dire dans le cas paramagnétique pour les systèmes avec conditions périodiques (Fig.III.11 et Fig.III.12) . Cet effet a également été prédit par différentes études dont notamment [68, 77–86, 88]. Nous avons également montré que cette aimantation apparaît pour  $U$  infiniment petit, en accord avec les travaux de Fujita *et al* [68].

Cette aimantation des bords en zigzag est une des prédictions principales de l'étude du magnétisme du graphène. De manière générale elle a été établie à l'aide de méthode utilisant une approximation champ moyen explicite ou non. Nous avons donc cherché à établir la précision de cette méthode [99]. Pour cela nous avons comparé ces résultats à ceux d'une diagonalisation exacte du modèle pour un système fini de 16 sites (Fig.III.15). L'étude de l'énergie fondamentale, du gap ainsi que de l'aimantation alternée montre des résultats similaires pour des faibles valeurs de la répulsion coulombienne. Une seconde comparaison avec cette fois le résultat de simulation Monte Carlo quantique (QMC) pour les même quantités mais pour un système plus grand avec conditions périodiques montre également une bonne adéquation des deux méthodes pour des valeurs de  $U$  inférieures à  $2t$  (Fig.III.16). La valeur de la répulsion coulombienne dans le graphène devant être relativement faible, ces premiers résultats montrent que l'approximation champ moyen donne des résultats fiables au minimum qualitativement pour l'étude de ce matériau.

Etant principalement intéressé par l'émergence de l'aimantation des bords en zigzag, nous avons également comparé les résultats obtenus par notre méthode et ceux obtenus par QMC pour un système de type ruban zigzag, c'est à dire possédant des conditions périodiques dans une direction, et des bords ouverts de forme zigzag dans l'autre (Fig.III.17). Nous avons comparé la fonction de corrélation de spin le long des bords en zigzag (Fig.III.18). Les simulations Monte Carlo ont montré que les corrélations de spin sont de courte portée, mais augmentent rapidement avec la largeur du système. Pour des rubans de relativement faible taille on retrouve déjà qualitativement les résultats obtenus par approximation champ moyen. Nous nous sommes ensuite intéressés à une quantité dynamique, la fonction spectrale locale. Calculée sur un bord zigzag, elle montre un large pic à basse énergie. L'adéquation de la position de ce pic par QMC et MFT est excellent pour  $U$  inférieur à  $1t$ , et globalement cette quantité a un comportement similaire pour les deux méthodes (Fig.III.19). Notre étude montre donc que, dans le cadre d'interaction faible, l'approximation champ moyen est fiable qualitativement et même quantitativement pour certains aspects [100]. La valeur de la répulsion coulombienne du graphène n'est pas encore connue de manière précise ( $1.3t$  ou  $0.9t$  [8] ou  $3.3t$  [92]), mais on sait déjà de manière certaine que les interactions  $y$  sont faibles. L'approximation champ moyen présentant de nombreux avantages semble donc la méthode adéquate à l'étude du magnétisme dans les systèmes finis de graphène.



La forme d'aimantation statique prédite par l'approximation champ moyen ne peut probablement pas être mesurée expérimentalement puisque très probablement détruite par des fluctuations. Après avoir montré l'étonnante fiabilité de la densité locale d'état dans le cadre des faibles valeurs de la constante de Coulomb, nous l'avons étudié pour des systèmes de large taille par approximation champ moyen. Comme nous l'avons vu lors de la comparaison avec les simulations Monte Carlo quantique la fonction locale spectrale évaluée sur les bords en zigzag présente un large pic à basse énergie. La position de ce pic est directement liée à la valeur de la constante de Coulomb et est indépendante de la largeur du ruban (Fig.III.21). Une étude plus approfondie utilisant la fonction spectrale dépendante en moment ( $A(k, \omega)$ ) montre que le pic est lié à une singularité de van Hove situé en  $k/|a_1|=\pi$  dans la bande de plus basse énergie. Nous avons aussi pu constater que la position de ce pic diffère de la valeur du gap qui apparaît clairement dans  $A(k, \omega)$  en  $k/|a_1|=2\pi/3$  et  $4\pi/3$ . La valeur du gap est, elle, étroitement liée à la largeur du système étudié. Nous avons également montré qu'un pic apparaît à basse énergie dans la fonction spectrale locale évaluée sur les bords zigzag de systèmes finis de forme hexagonale. D'autre part si l'on étudie pour ces deux types de système la fonction spectrale spécifique en spin, le résultat pour spin up et down est clairement différent. Pour chacune apparaît un pic à basse énergie mais ceux-ci sont symétriques par rapport à l'énergie zéro (Fig.III.24 et Fig.III.25). Leur séparation dépend donc de  $U$  de la même manière que la position de ce même pic dans la fonction totale.

En définitive la position de ce pic et la séparation des fonctions spectrales spécifiques en spin, liées toutes deux à la valeur de la constante de Coulomb représentent une signature dynamique d'un magnétisme des bords en zigzag des systèmes finis de graphène. Cette signature devrait être visible expérimentalement, la densité locale d'état étant une quantité mesurable par microscopie à effet tunnel (STM) [72, 73, 113, 114]. On peut donc même imaginer que des simulations en approximation champ moyen appropriées à un système étudié expérimentalement par STM pourrait donner de précieuses informations sur la valeur de la constante de Coulomb pour l'instant encore inconnue [100].

Dans les prochains temps nous envisageons de poursuivre notre étude des systèmes finis de graphène. Tout d'abord par une étude de la résistance de la signature magnétique présente dans la densité locale d'état aux défauts géométriques. Notamment par une étude de rubans chiraux [114] par approximation champ moyen et simulation Monte Carlo quantique. Il serait également intéressant d'examiner l'influence d'une interaction coulombienne entre premier voisin et d'un terme de "hopping" entre second voisin, ainsi que des déformations homogènes ou locale du réseau. D'autre part, le graphène semblant être un bon candidat pour de la spintronique, une étude du transport de spin par l'approximation champ moyen serait appropriée. Cette méthode restreignant le problème à celui pour une particule, elle donne accès à tous les outils d'étude du transport qui sont utilisés dans ce cadre.



# CHAPITRE V

## Annexes

### V.1 Modèle des bosons de Holstein-Primakov

#### V.1.1 Expressions développées de $A_{\vec{k}}$ et $B_{\vec{k}}$

$$A_{\vec{k}} = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} [-2c_{\vec{R}} + (c_{\vec{R}} + 1)\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})].$$
$$B_{\vec{k}} = \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \left[ \frac{c_{\vec{R}} - 1}{2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}) \right].$$

Les expressions développées de  $A_{\vec{k}}$  et  $B_{\vec{k}}$  sont :

$$A_{\vec{k}} = J_1[-2(\cos(\theta_x) + \cos(\theta_y)) + (\cos(\theta_x) + 1)\cos(k_x) + (\cos(\theta_y) + 1)\cos(k_y)]$$
$$+ J_2[-2(\cos(\theta_x + \theta_y) + \cos(\theta_x - \theta_y))$$
$$+ (\cos(\theta_x + \theta_y) + 1)\cos(k_x + k_y) + (\cos(\theta_x - \theta_y) + 1)\cos(k_x - k_y)]$$
$$+ J_3[-2(\cos(2\theta_x) + \cos(2\theta_y)) + (\cos(2\theta_x) + 1)\cos(2k_x) + (\cos(2\theta_y) + 1)\cos(2k_y)].$$
$$B_{\vec{k}} = J_1\left[\frac{\cos(\theta_x) - 1}{2}\cos(k_x) + \frac{\cos(\theta_y) - 1}{2}\cos(k_y)\right]$$
$$+ J_2\left[\frac{\cos(\theta_x + \theta_y) - 1}{2}\cos(k_x + k_y) + \frac{\cos(\theta_x - \theta_y) - 1}{2}\cos(k_x - k_y)\right]$$
$$+ J_3\left[\frac{\cos(2\theta_x) - 1}{2}\cos(2k_x) + \frac{\cos(2\theta_y) - 1}{2}\cos(2k_y)\right].$$

### V.1.2 Aimantation alternée

$$\begin{aligned}
M_s &= \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \cos(-\theta_i) \langle \tilde{S}_i^z \rangle + \sin(-\theta_i) \langle \tilde{S}_i^x \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_i \cos(\theta_i) \langle \cos(\theta_i) S_i^z + \sin(\theta_i) S_i^x \rangle - \sin(\theta_i) \langle \cos(\theta_i) S_i^x - \sin(\theta_i) S_i^z \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle = \frac{1}{N} (S - \sum_i \langle a_i^\dagger a_i \rangle) = \frac{1}{N} (S - \sum_{\vec{k}} \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle) \\
&= \frac{1}{N} (S - \sum_{\vec{k}} \langle (u_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}) (u_{\vec{k}} c_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}^\dagger) \rangle) \\
&= \frac{1}{N} (S - \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2).
\end{aligned}$$

En prenant la limite continue pour  $N \rightarrow \infty$  :  $\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y$

$$M_s = -\frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y v_{\vec{k}}^2. \quad (\text{V.1})$$

### V.1.3 Fonction de corrélation de spin

$$\begin{aligned}
\langle \vec{S}_{\vec{r}_{0,0}} \vec{S}_{\vec{r}_{i,j}} \rangle &= \langle \tilde{S}_{\vec{r}_{0,0}}^x \cdot \tilde{S}_{\vec{r}_{i,j}}^x \rangle + \langle \tilde{S}_{\vec{r}_{0,0}}^y \cdot \tilde{S}_{\vec{r}_{i,j}}^y \rangle + \langle \tilde{S}_{\vec{r}_{0,0}}^z \cdot \tilde{S}_{\vec{r}_{i,j}}^z \rangle \\
&\text{où } \vec{r}_{i,j} = i\vec{r}_x + j\vec{r}_y \text{ et } \tilde{S} \text{ est défini en eq.II.7} \\
&= \langle S_{\vec{r}_{0,0}}^x \cdot (\cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) S_{\vec{r}_{i,j}}^x - \sin(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) S_{\vec{r}_{i,j}}^z) \rangle \\
&\quad + \langle S_{\vec{r}_{0,0}}^y \cdot S_{\vec{r}_{i,j}}^y \rangle \\
&\quad + \langle S_{\vec{r}_{0,0}}^z \cdot (\cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) S_{\vec{r}_{i,j}}^z + \sin(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) S_{\vec{r}_{i,j}}^x) \rangle \\
&= \frac{S}{2} \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle) \\
&\quad - \frac{S}{2} (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle - \langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle - \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle) \\
&\quad + S^2 \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) - S \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{0,0}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{r}_{i,j} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}'} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{r}_{i,j} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} \langle (u_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}) (u_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} c_{-\vec{k}'}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{r}_{i,j} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y v_{\vec{k}}^2.
\end{aligned} \tag{V.2}$$

de même pour  $\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle$ ,  $\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle$  et  $\langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle$ .

$$\begin{aligned}
\langle \vec{S}_{\vec{r}_{0,0}} \vec{S}_{\vec{r}_{i,j}} \rangle &= \frac{S}{2} \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle) \\
&\quad - \frac{S}{2} (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle + \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle - \langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle - \langle a_{\vec{r}_{0,0}} a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger \rangle) \\
&\quad + S^2 \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) - S \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) (\langle a_{\vec{r}_{0,0}}^\dagger a_{\vec{r}_{0,0}} \rangle + \langle a_{\vec{r}_{i,j}}^\dagger a_{\vec{r}_{i,j}} \rangle) \\
&= S \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y \cos(ik_x + jk_y) (v_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}) \\
&\quad + S \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y \cos(ik_x + jk_y) (v_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}) \\
&\quad + S^2 \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) - 2S \cos(\theta_{\vec{r}_{i,j}}) \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_x \int_{-\Pi}^{\Pi} dk_y v_{\vec{k}}^2.
\end{aligned} \tag{V.3}$$

## V.2 Modèle des bosons de Schwinger

### V.2.1 Diagonalisation de l'hamiltonien

Pour simplifier la lecture j'ai supprimé les indices  $\vec{k}$  des différents opérateurs dans ce paragraphe.

La méthode présentée ici est issue de [117].

L'essence de la transformation de Bogoliubov consiste à diagonaliser la matrice  $M$  (II.29) tout en respectant les relations de commutation bosonique des opérateurs création-annihilation  $b$  et  $c$ . Ces relations de commutations s'expriment pour  $\Psi$  (II.29) sous la forme :

$$[\Psi, \Psi^\dagger] = \sigma_3, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_3^2 = \mathcal{I}. \quad (\text{V.4})$$

On recherche  $\tau$  la transformation unitaire ( $\tau\tau^\dagger = \mathcal{I}$ ) qui diagonalise  $M_{\vec{k}}$

$$(\tau^\dagger)^{-1}M\tau^{-1} = \omega. \quad (\text{V.5})$$

et tel que  $\eta = \tau\Psi$  respecte les lois de commutation bosonique.

$$[\eta, \eta^\dagger] = \sigma_3 \Leftrightarrow [\tau\Psi, \Psi^\dagger\tau^\dagger] = \sigma_3 \Leftrightarrow \tau\sigma_3\tau^\dagger = \sigma_3 \Leftrightarrow \sigma_3\tau^\dagger = \tau^{-1}\sigma_3. \quad (\text{V.6})$$

Utilisant (V.6) on peut écrire (V.5) sous forme d'un problème à valeur propre généralisée :

$$\begin{aligned} (\tau^\dagger)^{-1}M\tau^{-1} &= \omega \\ M\tau^{-1} &= \tau^\dagger\omega \\ \sigma_3M\tau^{-1} &= \sigma_3\tau^\dagger\omega \\ \sigma_3M\tau^{-1} &= \tau^{-1}\sigma_3\omega \\ \sigma_3M\tau^{-1} &= \tau^{-1}\mathcal{L} \quad \text{où} \quad \mathcal{L} = \sigma_3\omega. \end{aligned} \quad (\text{V.7})$$

On cherche donc en fait à résoudre le problème aux valeurs propres (V.7). Or  $\sigma_3M$  est une matrice non hermitienne. Elle est par contre définie positive ce qui nous permet d'utiliser une décomposition de Cholesky pour résoudre ce problème.

$$M = K^\dagger K \quad \text{où} \quad K \text{ sont les matrices triangulaires de Cholesky}$$

$$\text{et} \quad M\tau^{-1} = K^\dagger K\tau^{-1}$$

On peut introduire  $U$  matrice unitaire telle que

$$U\alpha = K\tau^{-1} \Leftrightarrow \tau^{-1} = K^{-1}U\alpha \quad (\text{V.8})$$

$$\text{et} \quad M\tau^{-1} = K^\dagger U. \quad (\text{V.9})$$

Utilisant (V.8) et (V.9) on peut réécrire (V.7)

$$\begin{aligned} \sigma_3M\tau^{-1} = \tau^{-1}\mathcal{L} &\Leftrightarrow \sigma_3K^\dagger U\alpha = K^{-1}U\alpha\mathcal{L} \\ \Rightarrow K\sigma_3K^\dagger U\alpha &= U\alpha\mathcal{L}. \end{aligned} \quad (\text{V.10})$$

Et (V.10) est un problème aux valeurs propres usuel où  $U$  est la matrice diagonalisant  $K\sigma_3K^\dagger$  ayant pour valeur propre  $\mathcal{L} = \sigma_3\omega$ . Pour déterminer complètement  $\tau$  il ne reste qu'à calculer  $\alpha$  coefficient normalisateur.  $U$  est une matrice unitaire on a donc :

$$\begin{aligned} U^\dagger U &= \mathcal{I} \Leftrightarrow (\tau^{-1})^\dagger K^\dagger K \tau^{-1} = \alpha^2, \\ \text{or } (\tau^{-1})^\dagger K^\dagger K \tau^{-1} &= (\tau^{-1})^\dagger M \tau^{-1} = \omega, \\ \text{donc } \alpha &= \omega^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

$$\text{et donc } \tau^{-1} = K^{-1} U \omega^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{V.11})$$

### V.2.2 Résolution auto-cohérente

#### a Conditions initiales "classiques"

Des relations (II.25) on peut déduire

$$\begin{aligned} |B_{i,j}|^2 &= \frac{1}{4}(\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 \Rightarrow \langle B_{\vec{R}} \rangle = \pm \sqrt{2S^2(1 + \cos(\theta_{\vec{R}}))} = \pm S \cos\left(\frac{\theta_{\vec{R}}}{2}\right), \\ |A_{i,j}|^2 &= \frac{1}{4}(\vec{S}_i - \vec{S}_j)^2 \Rightarrow \langle A_{\vec{R}} \rangle = \pm \sqrt{2S^2(1 - \cos(\theta_{\vec{R}}))} = \pm S \sin\left(\frac{\theta_{\vec{R}}}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{V.12})$$

#### b Recherche de $\lambda_{critique}$

La contrainte imposée pour réduire l'espace de Hilbert à celui correspondant à des opérateurs de spin réduit le nombre de bosons à  $2S$ . Notons  $f(\lambda)$  la fonction correspondant à cette contrainte telle que :

$$f(\lambda) = \sum_i \langle b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} + b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow} \rangle - 2S.$$

Le nombre de bosons est calculé en moyenne sur l'état fondamental.

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle b_{\vec{k}\uparrow}^\dagger b_{\vec{k}\uparrow} \rangle + \langle b_{\vec{k}\downarrow}^\dagger b_{\vec{k}\downarrow} \rangle - 2S \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{1,2} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{1,2}^* + (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{2,1} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{2,1}^* - 2S, \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

avec  $\tau_{\vec{k}}^{-1}$  la matrice unitaire diagonalisant  $M_{\vec{k}}$ .

La contrainte est respectée quand  $f$  s'annule, on note  $\lambda_{critique}$  la valeur de  $\lambda$  tel que  $f(\lambda_{critique})=0$ . La recherche de  $\lambda_{critique}$  nécessite deux étapes :

- L'hamiltonien ne peut être diagonalisé que quand  $M_{\vec{k}}$  est définie positive (voir V.2.1) on doit donc en premier lieu déterminer  $\lambda_{min}$  tel que  $M$  est définie positive.

➤ Ensuite on recherche le zéro de la fonction  $f(\lambda)$  en fonction de  $\lambda$ . Pour cela j'ai utilisé la méthode de Newton-Raphson reconnue pour être efficace puisque de complexité quadratique. Cette méthode utilise la relation de récurrence suivante  $\lambda_{i+1} = \lambda_i - f(\lambda_i)/f'(\lambda_i)$  avec  $f'$  dérivée de  $f$ . Pour calculer  $f'$  j'ai utilisé les relations suivantes par ordre de précision décroissante :

$$\begin{aligned} f'_1(\lambda) &= \frac{(8(f(\lambda + \Delta_\lambda) - f(\lambda - \Delta_\lambda)) - (f(\lambda + 2\Delta_\lambda) - f(\lambda - 2\Delta_\lambda)))}{12\Delta_\lambda}, \\ f'_2(\lambda) &= \frac{f(\lambda + \Delta_\lambda) - f(\lambda - \Delta_\lambda)}{2\Delta_\lambda}, \\ f'_3(\lambda) &= \frac{f(\lambda + \Delta_\lambda) - f(\lambda)}{\Delta_\lambda}, \\ &\text{avec } \Delta_\lambda = 10^{-8}. \end{aligned}$$

$f$  ne peut être évaluée que pour une valeur  $\lambda$  supérieure à  $\lambda_{min}$  et donc  $f'_1$  est utilisée quand  $\lambda - 2\Delta_\lambda > \lambda_{min}$ ,  $f'_2$  quand  $\lambda - 2\Delta_\lambda < \lambda_{min}$  mais  $\lambda - \Delta_\lambda > \lambda_{min}$  et  $f'_3$  lorsque  $\lambda - \Delta_\lambda < \lambda_{min}$ .

$\lambda_{critique}$  est déterminé avec une grande précision ( $10^{-11}$ ) car sa valeur a une grande influence sur les paramètres  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  et la qualité de son évaluation a une grande influence sur la rapidité de la convergence des calculs de ces paramètres ainsi que de leur précision.

### c Calcul des paramètres $\langle A_{\vec{R}} \rangle$ et $\langle B_{\vec{R}} \rangle$

Les paramètres  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  sont calculés à partir des états propres correspondants à  $\tau_{\vec{k}}^{-1}$  la matrice unitaire diagonalisant  $M_{\vec{k}}$ .

$$\begin{aligned} \langle A_{\vec{R}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} \langle b_{i,\uparrow} b_{j,\downarrow} - b_{i,\downarrow} b_{j,\uparrow} \rangle \\ &= \frac{i}{N} \sum_{\vec{k}} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{1,1} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{2,1}^* \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}). \end{aligned} \quad (\text{V.14})$$

$$\begin{aligned} \langle B_{\vec{R}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} \langle b_{i,\uparrow}^\dagger b_{j,\uparrow} + b_{i,\downarrow}^\dagger b_{j,\downarrow} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{1,2} (\tau_{\vec{k}}^{-1})_{1,2}^* \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}). \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$

### d Calcul de l'énergie fondamentale.

L'énergie fondamentale  $E_{MF}$  peut être calculer de deux manières différentes :

➤ directement à partir de  $\langle A_{\vec{R}} \rangle$  et  $\langle B_{\vec{R}} \rangle$  :

$$\begin{aligned} E_{MF} &= \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \\ &= N \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\vec{R}} |B_{\vec{R}}|^2 - |A_{\vec{R}}|^2. \end{aligned} \quad (\text{V.16})$$



ou à partir du spectre d'énergie :

$$\begin{aligned}
E_{MF} &= \langle H_{MF} \rangle \\
&= \left\langle \sum_{\vec{k}} \left[ \omega(\vec{k}) \eta_{\vec{k}}^\dagger \eta_{\vec{k}} \right] - N\lambda - N \sum_{r=1 \text{ à } 3} J_r \sum_{\langle i,j \rangle_r} (|B_{\vec{R}}|^2 - |A_{\vec{R}}|^2) - 2\lambda NS \right\rangle \\
&= \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) - N\lambda - E_{MF} - 2\lambda NS \\
E_{MF} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) - N\lambda(1 + 2S). \tag{V.17}
\end{aligned}$$

### e Détails numériques.

Le programme réalisant cette résolution auto cohérente a été écrit en fortran 90. Les éléments de la relation de dispersion, i.e. c'est à dire  $\omega(\vec{k})$  ainsi que la décomposition de Cholesky sont évalués à partir de leurs expressions analytiques, les éléments constituant  $U$  sont eux évalués par l'utilisation d'une librairie lapack.

La résolution des équations champ moyen rencontre parfois des problèmes de convergences dus à des oscillations entre des solutions de mêmes énergies. Un moyen de résoudre ce problème est d'utiliser comme paramètre de l'itération suivante une moyenne pondérée réalisée avec la solution de l'itération précédente plutôt que la solution problématique. Et si le problème se reproduit on divise par 2 le poids de la nouvelle solution dans la moyenne de manière à favoriser un peu plus la solution la plus ancienne. Si le problème réapparaît trop souvent, le poids de la solution qui vient d'être calculée dans la moyenne risque d'être trop faible par rapport à la précision de convergence requise. En d'autre terme on pourrait penser avoir atteint la convergence alors que cela serait dû à l'effet de l'emploi de la moyenne. C'est pour cela que dans le cas où le poids de la nouvelle solution deviendrait inférieur à  $10^{-3}$  le programme s'arrête et signale un problème de convergence. L'algorithme représenté schématiquement en Fig.V.1 présente cette méthode de manière plus claire que du texte.

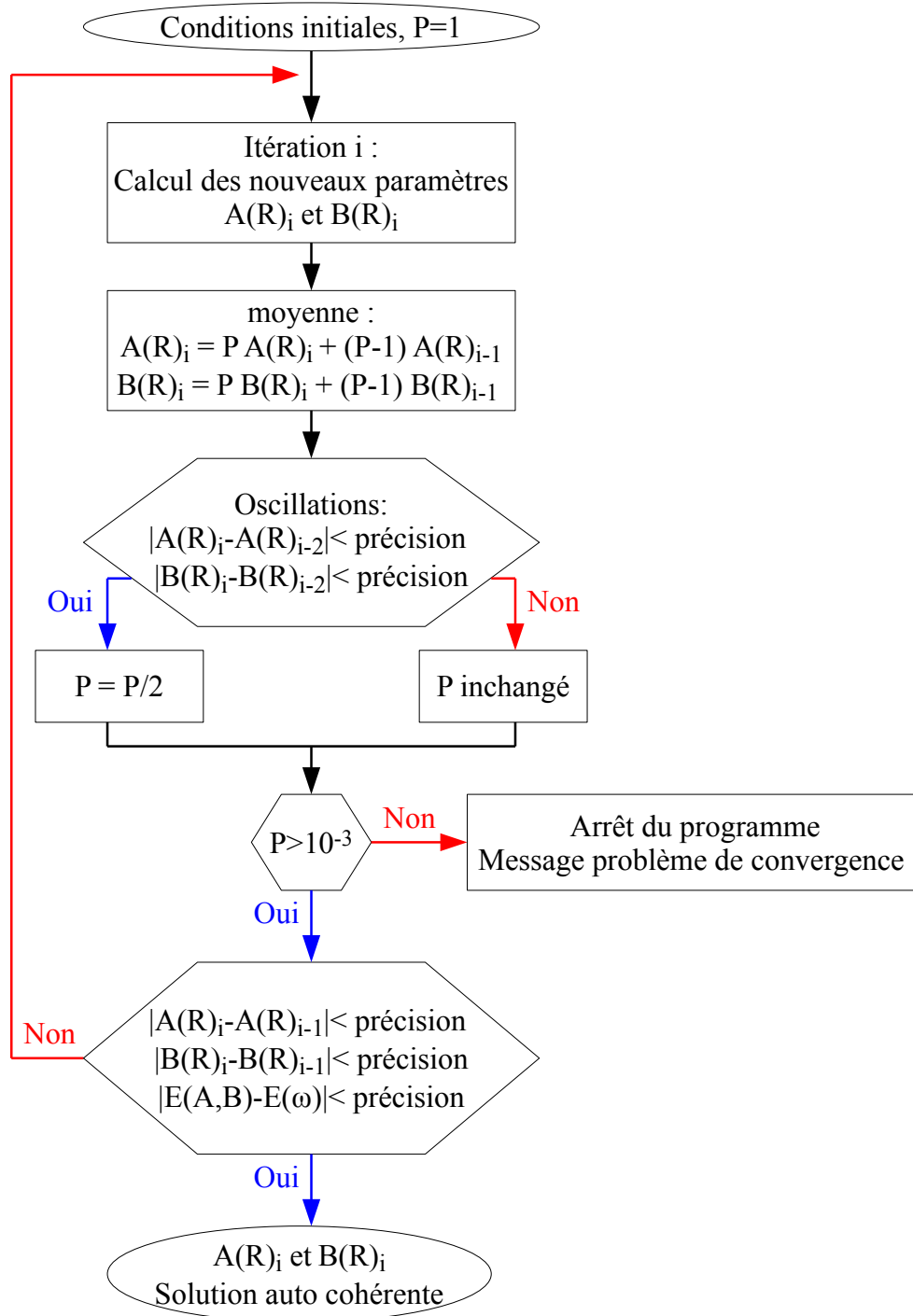


FIGURE V.1 – Algorithme de résolution auto cohérente des équations champ moyen du modèle des bosons de Schwinger.

### V.2.3 Calcul de la fonction de corrélation de spin.

La fonction de corrélation de spin est la quantité  $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle$ .

La méthode des bosons de Schwinger ne brise pas la symétrie  $SU(2)$  on a donc :

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle = 3 \langle S_i^z S_j^z \rangle. \quad (\text{V.18})$$

$\langle S_i^z S_j^z \rangle$  s'exprime en fonction des opérateurs bosoniques sous la forme (V.19).

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_j^z \rangle &= \frac{1}{4} (\langle b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} b_{j,\uparrow}^\dagger b_{j,\uparrow} \rangle + \langle b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow} b_{j,\downarrow}^\dagger b_{j,\downarrow} \rangle \\ &\quad - \langle b_{i,\uparrow}^\dagger b_{i,\uparrow} b_{j,\downarrow}^\dagger b_{j,\downarrow} \rangle - \langle b_{i,\downarrow}^\dagger b_{i,\downarrow} b_{j,\uparrow}^\dagger b_{j,\uparrow} \rangle). \end{aligned} \quad (\text{V.19})$$

La transformée de Fourier des élément de droites de (V.19) s'écrit de manière généralisée :

$$\langle b_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} b_{j,\sigma'}^\dagger b_{j,\sigma'} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{k,k',q,q'} e^{i\vec{r}_i \cdot (\vec{k}' - \vec{k})} e^{i\vec{r}_j \cdot (\vec{q}' - \vec{q})} \langle b_{k,\sigma}^\dagger b_{k',\sigma} b_{q,\sigma'}^\dagger b_{q',\sigma'} \rangle. \quad (\text{V.20})$$

Rappelons les expressions des opérateurs  $b_{\vec{k}}$  en fonction des opérateurs  $c_{\vec{k}}$  obtenus par la transformation de Bogoliubov :

$$b_{\vec{k},\uparrow} = \tau_{k,(1,1)}^{-1} c_{\vec{k},\uparrow} + \tau_{k,(1,2)}^{-1} c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger, \quad b_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger = \tau_{k,(2,1)}^{-1*} c_{\vec{k},\uparrow} + \tau_{k,(2,2)}^{-1*} c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger. \quad (\text{V.21})$$

$$\begin{aligned} \langle b_{k,\uparrow}^\dagger b_{k',\uparrow} b_{q,\uparrow}^\dagger b_{q',\uparrow} \rangle &= \langle (\tau_{k,(1,1)}^{-1*} c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger + \tau_{k,(1,2)}^{-1*} c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger) (\tau_{k',(1,1)}^{-1} c_{\vec{k}',\uparrow} + \tau_{k',(1,2)}^{-1} c_{-\vec{k}',\downarrow}^\dagger) \\ &\quad (\tau_{q,(1,1)}^{-1*} c_{\vec{q},\uparrow}^\dagger + \tau_{q,(1,2)}^{-1*} c_{-\vec{q},\downarrow}^\dagger) (\tau_{q',(1,1)}^{-1} c_{\vec{q}',\uparrow} + \tau_{q',(1,2)}^{-1} c_{-\vec{q}',\downarrow}^\dagger) \rangle \\ &= \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{k',(1,2)}^{-1} \tau_{q,(1,2)}^{-1*} \tau_{q',(1,2)}^{-1} \delta_{k,k'} \delta_{q,q'} + \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{k',(1,1)}^{-1} \tau_{q,(1,1)}^{-1*} \tau_{q',(1,2)}^{-1} \delta_{q,k'} \delta_{k,q'}. \end{aligned}$$

Les autres termes, de spins différents, se calculent de la même manière et on obtient ainsi l'expression (V.22) pour la fonction de corrélation de spin.

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_j^z \rangle &= \frac{1}{4N^2} \sum_{\vec{k},\vec{q}} \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{k,(1,2)}^{-1} \tau_{q,(1,2)}^{-1*} \tau_{q,(1,2)}^{-1} + e^{i(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{q} - \vec{k})} \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{q,(1,1)}^{-1} \tau_{q,(1,1)}^{-1*} \tau_{k,(1,2)}^{-1} \\ &\quad + \tau_{k,(2,1)}^{-1*} \tau_{k,(2,1)}^{-1} \tau_{q,(2,1)}^{-1*} \tau_{q,(2,1)}^{-1} + e^{-i(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{q} - \vec{k})} \tau_{k,(2,1)}^{-1*} \tau_{k,(2,1)}^{-1} \tau_{q,(2,2)}^{-1*} \tau_{q,(2,2)}^{-1} \\ &\quad - \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{k,(1,2)}^{-1} \tau_{q,(2,1)}^{-1*} \tau_{q,(2,1)}^{-1} - e^{i(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{q} - \vec{k})} \tau_{k,(1,2)}^{-1*} \tau_{k,(2,2)}^{-1} \tau_{q,(2,1)}^{-1*} \tau_{q,(1,1)}^{-1} \\ &\quad - \tau_{k,(2,1)}^{-1*} \tau_{k,(2,1)}^{-1} \tau_{q,(1,2)}^{-1*} \tau_{q,(1,2)}^{-1} - e^{i(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\vec{q} - \vec{k})} \tau_{k,(1,1)}^{-1*} \tau_{k,(2,1)}^{-1} \tau_{q,(2,2)}^{-1*} \tau_{q,(1,2)}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

### V.2.4 Descriptif des phases apparaissant le long de la ligne $J_2=J_1$

Nous avons étudié en détails les systèmes de tailles  $N=20\times 20$ ,  $40\times 40$ ,  $60\times 60$ ,  $80\times 80$ ,  $100\times 100$  le long de la ligne  $J_2=|J_1|$ .

On obtient ainsi cinq types de phases :

- Une phase *CAF* où  $\vec{\theta} = (0, \pi)$ .
  - Le gap tend vers 0 pour  $N \rightarrow \infty$ ,
  - les minima de la relation de dispersion se trouvent en  $\vec{k}_{min} = (0, \pi/2)$ ,
  - la fonction de corrélation a un comportement correspondant au paramètre d'ordre  $\vec{\theta} = (0, \pi)$  c'est à dire linéaire dans la direction x ou y et de type antiferromagnétique dans l'autre direction, les corrélations sont de type longue portée,
  - et l'aimantation alternée  $Mn^2(\theta_x, \theta_y)$  est maximale pour  $(\theta_x, \theta_y) = (0, \pi)$ .
- Une phase colinéaire hélicoïdale *CH* où  $\vec{\theta} = (0, q)$  avec q commensurable.  
Les caractéristiques de cette phase sont les mêmes que la précédente en remplaçant  $\pi$  par  $q$ . La fonction de corrélation permet de vérifier que l'ordre est bien de type longue portée et la relation de dispersion ainsi que l'aimantation alternée nous donne des informations sur la valeur de  $q$ .
- Une phase colinéaire hélicoïdale *CHGS* gappée avec une corrélation de spin de courte portée avec  $\vec{\theta} = (0, q')$  et  $q'$  non commensurable.
  - Le gap présente une valeur plus élevée comparativement aux phases pour lesquelles le gap tend vers 0 pour N tend vers l'infini,
  - puisque le gap est non nul les minima de la relation de dispersion ne nous permettent plus de déterminer le vecteur d'ordre  $\vec{\theta}$ ,
  - le comportement de la fonction de corrélation ne correspond plus à  $\vec{\theta} = 2\vec{k}_{min}$ , elle présente un comportement ferromagnétique dans la direction x ou y et la longueur de corrélation est inférieure à la dimension du système,
  - et l'aimantation alternée  $Mn^2(\theta_x, \theta_y)$  est maximale pour une valeur de  $(\theta_x, \theta_y) \neq 2\vec{k}_{min}$  mais est maximale pour  $(\theta_x, \theta_y)$  de la forme  $(0, q')$  et  $q'$  non commensurable.
- Une phase hélicoïdale *H1* où  $\vec{\theta} = (Q, Q)$  avec Q commensurable.  
Même caractéristique que la phase *CH* mais pour un paramètre d'ordre  $\vec{\theta} = (Q, Q)$ .
- Une phase hélicoïdale *H2* où  $\vec{\theta} = (Q, Q')$  avec Q et Q' commensurable.  
Même caractéristique que la phase *CH* et *H1* mais pour un paramètre d'ordre  $\vec{\theta} = (Q, Q')$ .
- Une phase hélicoïdale *HGS* gapé avec une corrélation de spin de courte portée avec  $\vec{\theta} = (Q'', Q'')$  et  $Q''$  non commensurable. Même caractéristique que la phase *CHGS* mais pour un paramètre d'ordre  $\vec{\theta} = (Q'', Q'')$ .  $Q''$  est déterminé grâce à l'aimantation alternée. Mais il est a noter, que nous avons observé pour cette phase, que si les minima de la relation de dispersion sont situés en  $(k_1, k_2)$  alors  $Q'' = (2k_1 + 2k_2)/2$ .

### V.2.5 Aimantation alternée et gap des systèmes de tailles $N=20\times 20$ , $40\times 40$ , $60\times 60$ , $80\times 80$ le long de la ligne $J_2=J_1$

Pour chacune des figures suivantes :

Dans le panneau supérieur est représentée l'aimantation alternée :

- la courbe magenta correspond à l'aimantation alternée évaluée pour une valeur de  $(\theta_x, \theta_y)$  correspondant à une phase *CAF*,
- les courbes bleues sont pour des valeurs correspondant à une phase *CH*,
- les courbes noires correspondent à une évaluation de l'aimantation pour une phase de type *H1*,
- la courbe verte pour une phase *H2*
- et la courbe rouge correspond à des valeurs de  $(\theta_x, \theta_y)$  non commensurables soit correspondant à une phase *CHSG* ou *HSG*.

et dans le panneau inférieur est représenté le gap.

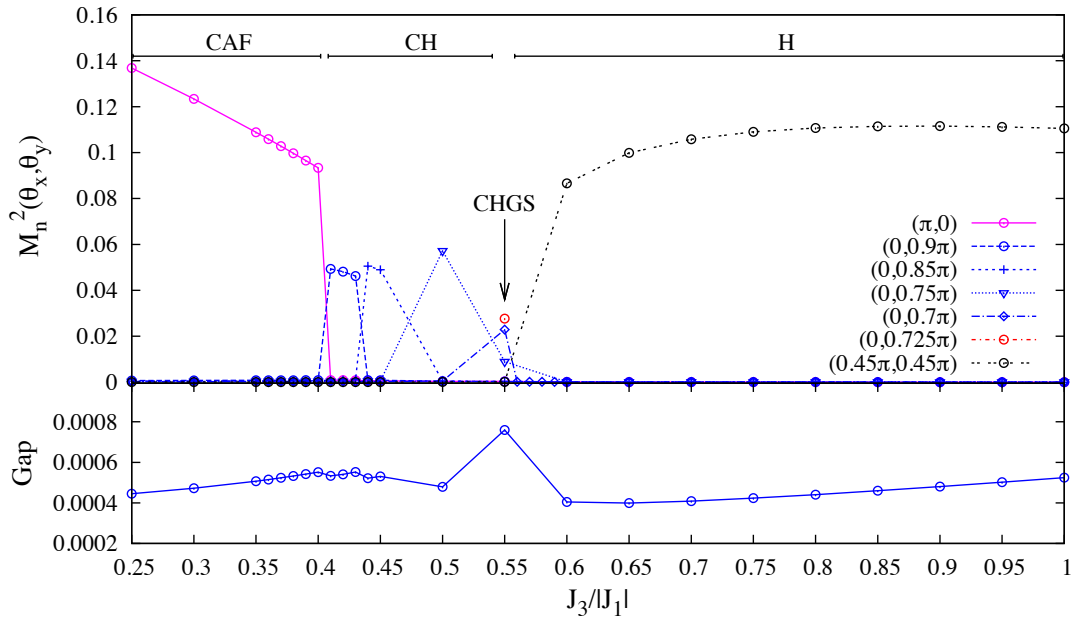


FIGURE V.2 – Aimantation alternée et gap pour  $J_2=1$  fonction de  $J_3$  pour un système de taille  $N=80\times 80$ .

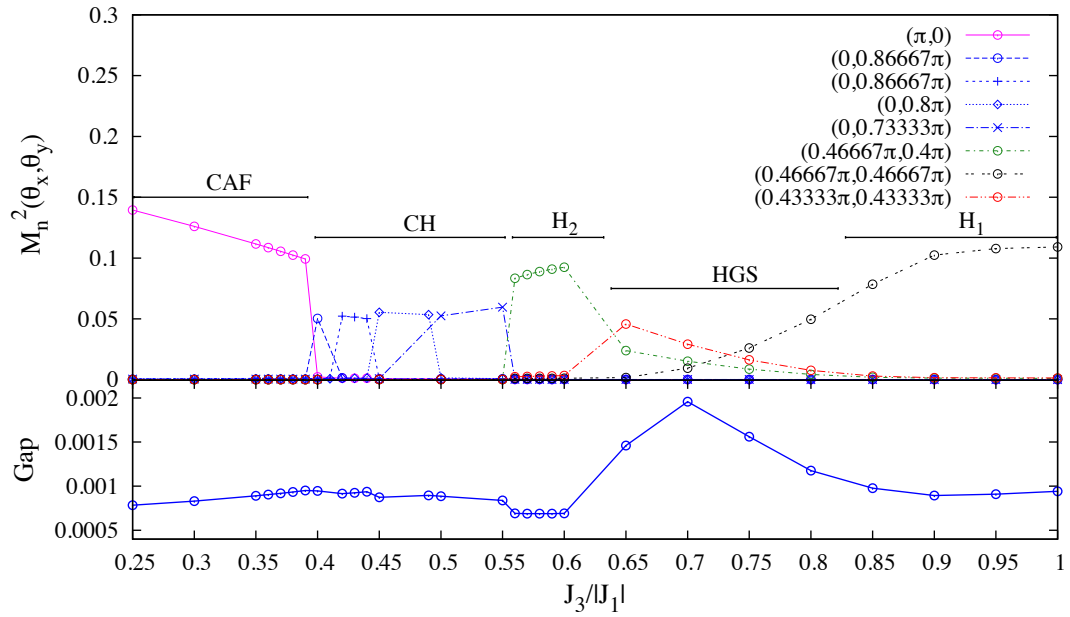


FIGURE V.3 – Aimantation alternée et gap pour  $J_2=1$  fonction de  $J_3$  pour un système de taille  $N=60 \times 60$ .

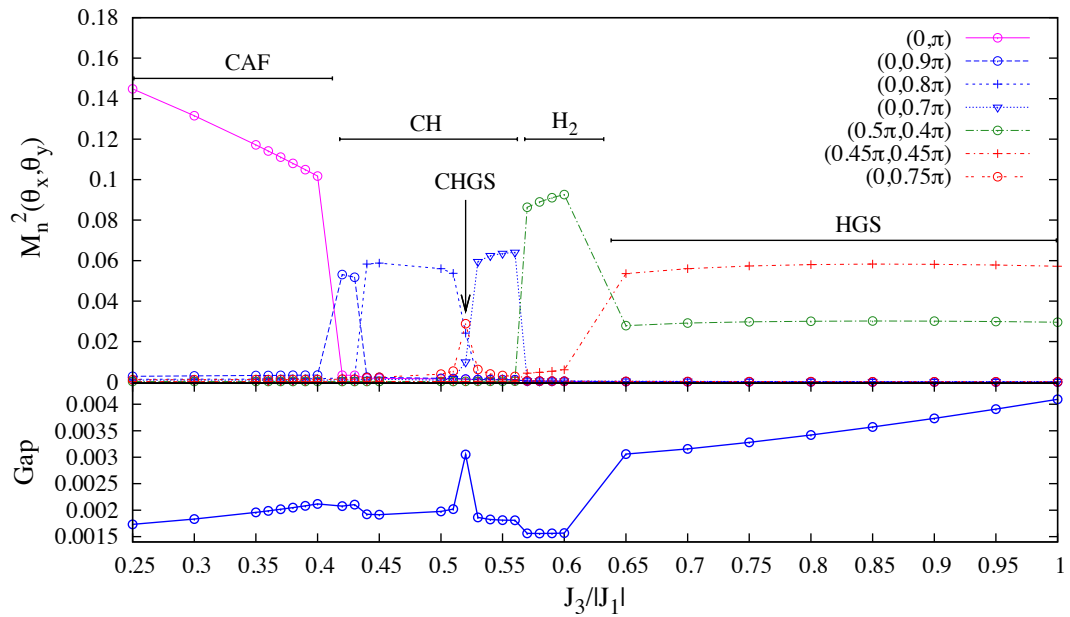


FIGURE V.4 – Aimantation alternée et gap pour  $J_2=1$  fonction de  $J_3$  pour un système de taille  $N=40 \times 40$ .

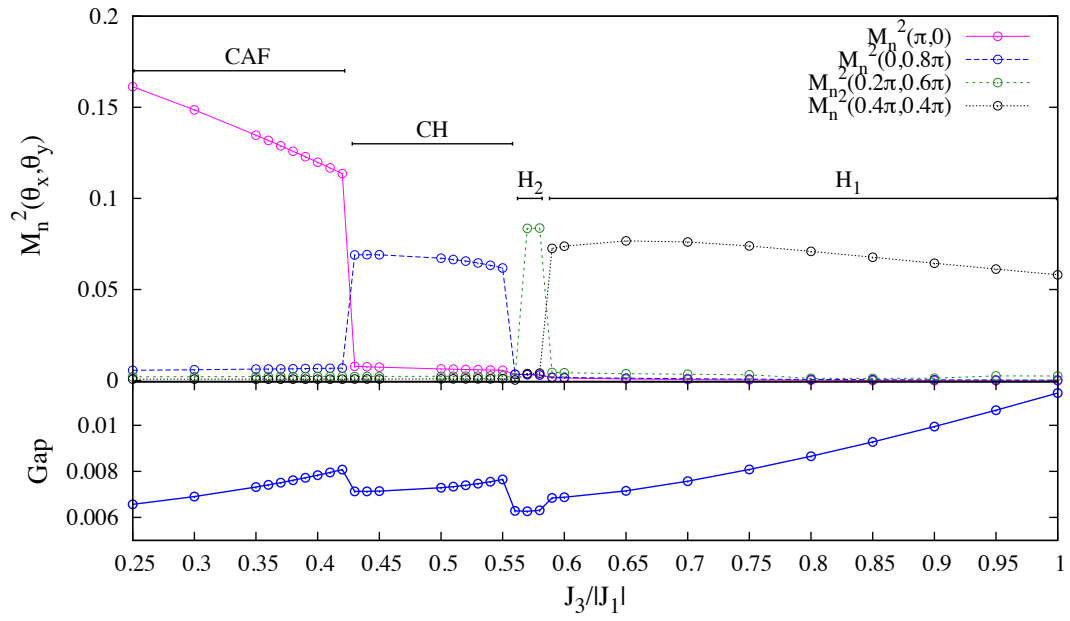


FIGURE V.5 – Aimantation alternée et gap pour  $J_2=1$  fonction de  $J_3$  pour un système de taille  $N=20 \times 20$ .

### V.3 Approximation champ moyen du modèle d'Hubbard appliqué aux systèmes finis de graphène

#### V.3.1 Détails numériques de la résolution auto-cohérente

Le programme de résolution auto-cohérente a été écrit en fortran 90 et fait appel aux bibliothèques lapack pour diagonaliser l'hamiltonien et calculer ses vecteurs propres à partir desquels sont calculées les densités locales moyennes ( $\langle n_{i,\sigma} \rangle$ ).

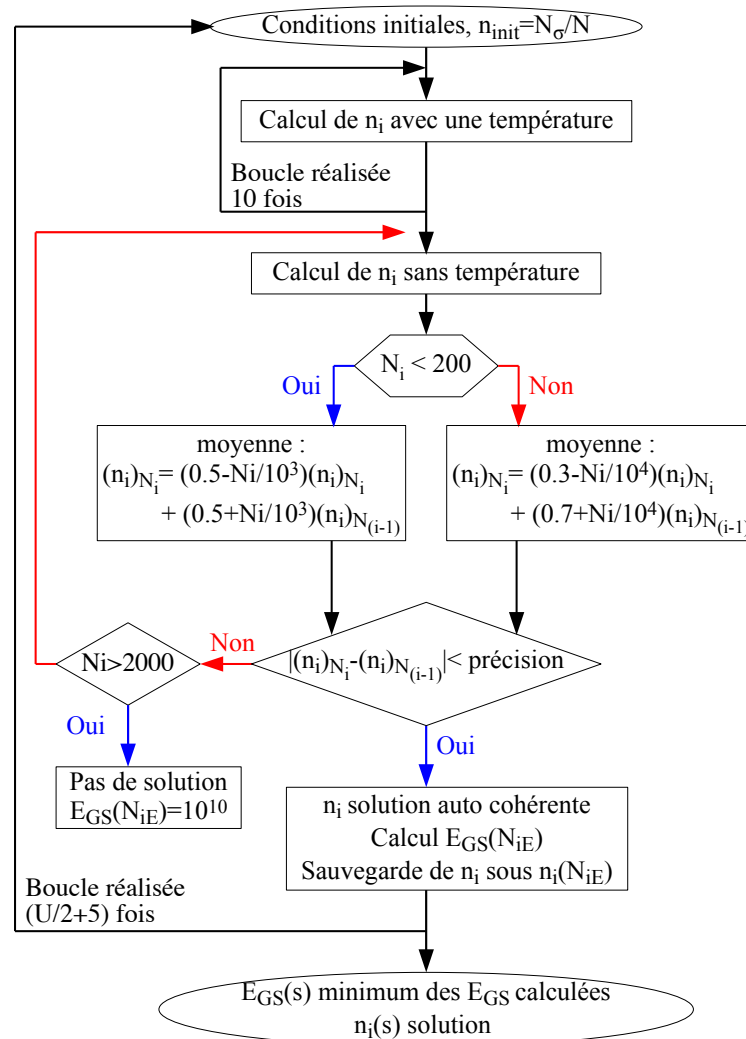


FIGURE V.6 – Algorithme de calcul des densités locales de manière auto-cohérente.  $n_i$  est utilisé pour les densités locales,  $N_i$  correspond aux itérations de calcul de  $n_i$  sans température et  $N_{iE}$  pour les boucles pour trouver l'état fondamentale.



L'algorithme permettant de calculer de manière auto-cohérente les densités locales est présenté en Fig.V.6. En générale le système d'équations ne converge pas. Pour résoudre ce problème la meilleure solution consiste à utiliser deux méthodes de résolutions différentes à la fois :

- Calculer les densités locales avec une température (voir section suivante pour le détail des calculs) pendant les premières itérations,
- Dans la boucle de calcul des densités sans température moyenner le nouveau résultat avec celui de l'itération précédente (détails de la moyenne Fig.V.6).

L'ajout d'une température sur les premières itérations permet d'orienter le calcul vers une "bonne" solution [118], et la moyenne de la solution trouvée avec celle de l'itération précédente permet d'éviter que le système oscille entre deux solutions de même énergie.

D'autre part le système ne converge pas toujours vers l'état de plus faible énergie, pour résoudre ce problème les équations sont résolues plusieurs fois, et la solution choisie correspond à celle de plus faible énergie. Le nombre de boucle de recherche de l'état fondamental dépend de la valeur de la constante de Coulomb, en effet plus celle-ci est élevée plus les chances de trouver un état excité proche de l'état voulu augmentent.

De manière générale le programme fonctionne sous forme du programme de résolution des équations champ moyen présenté ci-dessus ayant besoin d'un fichier d'entrée donnant la matrice de liaisons forte qui intègre la géométrie du système et d'un fichier donnant les valeurs de la constante de Coulomb ainsi que le remplissage électronique pour lesquels on souhaite réaliser les simulations. En sortie on obtient un fichier comprenant les éléments de matrice des états propres ainsi que les valeurs propres de l'état fondamental, qui sont les seules quantités nécessaires au calcul de toutes grandeurs. Par la suite un autre programme permet de calculer les quantités souhaitées à partir des formules analytiques présentées dans la section suivante. Pour des valeurs de  $U$  différentes de zéro le résultat n'est pas directement symétrique en trous-particules, il est donc nécessaire si besoin de rétablir après résolution du problème cette symétrie ce qui se fait sans problème à l'aide d'un autre programme. J'ai également élaboré quelques programmes permettant de créer les fichiers d'entrée correspondant à la matrice de liaisons fortes pour des systèmes particuliers tels que ceux à conditions périodiques, ainsi que pour les rubans de différentes géométries et les systèmes finis de formes hexagonales, carrées et en losange.

### V.3.2 Grandeurs calculées

Commençons par rappeler quelques notations :

$$\begin{aligned}
 H^{MF} &= H_{\uparrow} + H_{\downarrow} + C. \\
 H_{\uparrow} &= -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,\uparrow}^{\dagger} c_{j,\uparrow} + U \sum_i n_{i,\uparrow} \langle n_{i,\downarrow} \rangle, \\
 H_{\downarrow} &= -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,\downarrow}^{\dagger} c_{j,\downarrow} + U \sum_i \langle n_{i,\uparrow} \rangle n_{i,\downarrow}, \\
 C &= -U \sum_i \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle.
 \end{aligned}$$

- $H^{MF}$  Hamiltonien champ moyen,
- $c_{i,\sigma}^\dagger, c_{i,\sigma}$  opérateur création-annihilation de spin  $\sigma$ ,
- $\langle n_{i,\sigma} \rangle$  densité locale moyenne,
- $|GS\rangle$  l'état fondamentale et

$$|GS\rangle = \prod_{\alpha \leq N_\uparrow} d_{\uparrow\alpha}^\dagger \prod_{\beta \leq N_\downarrow} d_{\downarrow\beta}^\dagger |0\rangle, \quad d_{\sigma,\alpha} = \sum_i Q_{\sigma,\alpha i}^* c_{\sigma,i}.$$

avec  $Q_\sigma$  la matrice diagonalisant  $H_\sigma$ ,

- $\epsilon_{\sigma,\alpha}$  sont les valeurs propres de  $H_\sigma$  et composent le spectre d'énergie pour une particule.

### a Densité locale moyenne

Voyons d'abord la méthode de calcul de la densité locale moyenne  $\langle n_{i,\sigma} \rangle$  générale, i.e. sans température :

$$\begin{aligned} \langle n_{i,\sigma} \rangle &= \langle GS | c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} | GS \rangle \\ &= \sum_{\alpha \leq N_\sigma} Q_{\sigma,\alpha i}^* Q_{\sigma,i\alpha}, \end{aligned} \quad (\text{V.23})$$

où  $N_\sigma$  correspond au remplissage.

La méthode avec température consiste simplement à modifier la sommation, de manière à ce qu'elle ne s'effectue plus sur les niveaux de plus basses énergies mais sur des niveaux choisis avec une probabilité correspondant à une distribution de Fermi-Dirac :

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle = \sum_{\alpha \in \Omega_\sigma} Q_{\sigma,\alpha i}^* Q_{\sigma,i\alpha}, \quad (\text{V.24})$$

où  $\Omega_\sigma$  est un ensemble de  $N_\sigma$  états d'une particule choisis aléatoirement avec une probabilité  $n(\epsilon_{\sigma,\alpha}) = 1/(1 + e^{[\beta(\epsilon_{\sigma,\alpha} - \bar{\epsilon})]})$ .

### b Energie de l'état fondamentale

L'énergie fondamentale est évaluée directement à partir du spectre d'énergie d'une particule :

$$E_{GS} = \sum_{\alpha \leq N_\uparrow} \epsilon_{\uparrow,\alpha} + \sum_{\alpha \leq N_\downarrow} \epsilon_{\downarrow,\alpha} - U \sum_i \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle. \quad (\text{V.25})$$

### c Gap

Suivant la méthode utilisée, c'est à dire approximation champ moyen, diagonalisation exacte ou simulation Monte-Carlo quantique, le gap est évalué de manière différente, bien que correspondant toujours à la même quantité.

Dans le cas de l'approximation champs il est directement calculé à partir du spectre d'énergie d'une particule :

$$\Delta_{1p} = \epsilon_{\sigma, N_\sigma + 1} - \epsilon_{\sigma, N_\sigma}. \quad (\text{V.26})$$

Dans le cas de la diagonalisation exacte il est évalué à partir de la valeur de l'énergie fondamentale pour différents remplissages :

$$\Delta E = E_{N_\sigma-1} - 2E_{N_\sigma} + E_{N_\sigma+1}. \quad (\text{V.27})$$

Dans le cas des simulations Monte-Carlo le gap  $\Delta_{1p}$  est obtenu en approximant la partie exponentielle de la fonction de Green en temps imaginaire  $G(\vec{k}, \tau)$  par  $\exp(-\tau\Delta_{1p}(\vec{k}))$  à de grandes valeurs du temps imaginaire  $\tau$ . Le gap équivalent à celui calculé par les autres méthodes correspond à  $\Delta_{1p}(\vec{K})$ , i.e. à la plus petite excitation aux points de Dirac.

#### d Aimantation locale

L'aimantation locale s'obtient directement de la densité locale moyenne :

$$\langle S_i^z \rangle = 1/2(\langle n_{i,\uparrow} \rangle - \langle n_{i,\downarrow} \rangle). \quad (\text{V.28})$$

#### e Fonction de corrélation de spin

Les fonctions de corrélation de spin partielles sont définies par :

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_j^z \rangle &= \frac{1}{4} \langle GS | (n_{i,\uparrow} - n_{i,\downarrow})(n_{j,\uparrow} - n_{j,\downarrow}) | GS \rangle \\ &= \frac{1}{4} \left( \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\alpha=1}^{N_\sigma} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\sigma} Q_{\sigma,j\alpha} Q_{\sigma,i\beta} \times \{ Q_{\sigma,\alpha j}^* Q_{\sigma,\beta i}^* - Q_{\sigma,\beta j}^* Q_{\sigma,\alpha i}^* \} \right. \\ &\quad \left. - \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle \langle n_{i\uparrow} \rangle \right), \end{aligned} \quad (\text{V.29})$$

$$\begin{aligned} \langle S_i^x S_j^x \rangle &= \frac{1}{4} \langle GS | (c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\downarrow} + c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\uparrow})(c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow} + c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow}) | GS \rangle, \\ \langle S_i^y S_j^y \rangle &= \frac{-1}{4} \langle GS | (c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\downarrow} - c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\uparrow})(c_{j,\uparrow}^\dagger c_{j,\downarrow} - c_{j,\downarrow}^\dagger c_{j,\uparrow}) | GS \rangle, \\ \langle S_i^x S_j^x \rangle &= \langle S_i^y S_j^y \rangle = -\frac{1}{4} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_\uparrow} \sum_{\beta=1}^{N_\downarrow} Q_{\uparrow,j\alpha} Q_{\downarrow,i\beta} Q_{\downarrow,\beta j}^* Q_{\uparrow,\alpha i}^* + Q_{\uparrow,i\alpha} Q_{\downarrow,j\beta} Q_{\downarrow,\beta i}^* Q_{\uparrow,\alpha j}^* \right). \end{aligned} \quad (\text{V.30})$$

et la fonction de corrélation totale est égale à  $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle = \langle S_i^x S_j^x \rangle + \langle S_i^y S_j^y \rangle + \langle S_i^z S_j^z \rangle$ .

*f Aimantation alternée*

L'aimantation alternée dépendant de la fonction de corrélation de spin est définie de la façon suivante :

$$M_s^z = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i,j} (-1)^{i-j} \langle S_i^z S_j^z \rangle}, \quad (\text{V.31})$$

$$M_s = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i,j} (-1)^{i-j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle}. \quad (\text{V.32})$$

Où  $(-1)^{i-j}$  est une notation abrégée pour  $+1$  ( $-1$ ) si  $i$  et  $j$  appartiennent au même sous-réseau (à des sous-réseaux différents).

*g Fonction spectrale locale*

Nous définirons ici la fonction spectrale locale spécifique à un spin particulier  $A_\sigma(\omega)$ , la fonction spectrale locale totale  $A(\omega)$  consistant simplement en la somme des  $A_\sigma(\omega)$  pour chaque spin. Dans la partie principale du texte j'ai pu employer le terme de densité locale d'état plus évocateur au lieu de fonction spectrale locale. En pratique la seule différence entre ces deux grandeurs dans les calculs ici réalisés, excepté une différence de normalisation, provient uniquement de la définition. La fonction spectrale locale est définie uniquement à partir de la fonction de Green retardée (V.34) tandis que la densité locale d'état est définie à partir de la fonction de Green totale (V.33).

$$\begin{aligned} LDOS &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} G_\sigma(i, t' - t), \\ \text{avec } G_\sigma(i, t' - t) &= -i \langle T [c_{i,\sigma}(t) c_{i,\sigma}^\dagger(t')] \rangle \\ &= -i \Theta(t - t') \langle c_{i,\sigma}(t) c_{i,\sigma}^\dagger(t') \rangle - i \Theta(t' - t) \langle c_{i,\sigma}^\dagger(t') c_{i,\sigma}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.33})$$

$$\begin{aligned} A_\sigma(\omega) &= -2 \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} G_{ret,\sigma}(i, t' - t), \\ \text{avec } G_{ret,\sigma}(i, t' - t) &= -i \Theta(t - t') \langle c_{i,\sigma}(t) c_{i,\sigma}^\dagger(t') \rangle + c_{i,\sigma}^\dagger(t') c_{i,\sigma}(t). \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

La fonction spectrale s'exprime en fonction des matrices de diagonalisation de l'Hamiltonien et du spectre d'énergie pour une particule sous la forme :

$$A_\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{Q_{\sigma,\alpha i}^* Q_{\sigma,i\alpha}}{\omega + i\Delta_\omega - \epsilon_{\sigma,\alpha}} \right). \quad (\text{V.35})$$

$\Delta_\omega$  est le broadening utilisé pour que la fonction ne reflète pas les fonctions delta de Dirac correspondant à chacune des valeurs du spectre d'énergie d'une particule, mais bien les caractéristiques globales. Plus le système sera de faible taille plus le broadening aura besoin d'être grand pour que la courbe représentant la fonction spectrale soit représentative.

Et on obtient pour un système avec condition périodique la Fig.V.7 :

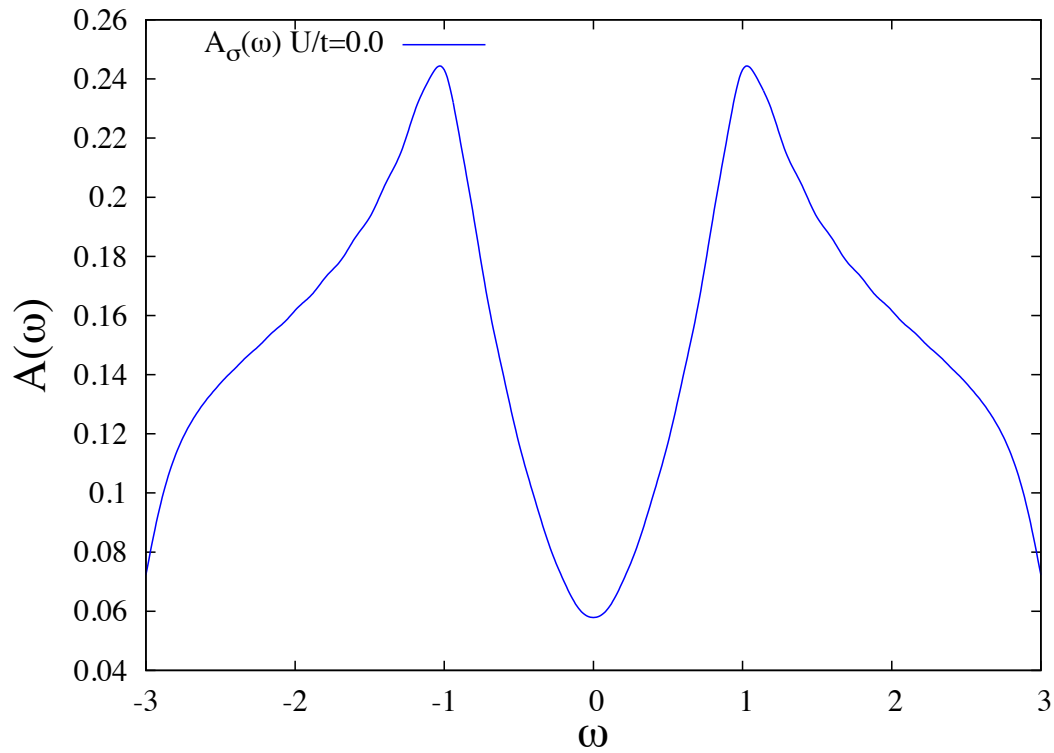


FIGURE V.7 – Fonction spectrale locale en  $U/t=0.0$  pour un système avec conditions périodiques de taille  $N=1800$  pour un broadening  $\Delta_{\omega}=0.175$ .

La courbe ne descend pas en zéro en  $\omega=0$  et les deux pics apparaissant en  $\omega=\pm 1$  sont moins effilés qu'ils ne devraient en raison du broadening élevé lié à la relativement faible taille du système.

### V.3.3 Comparaison avec simulation quantique Monte-Carlo de $A(\omega)$ pour un ruban de largeur $W=4$ et de longueur $L=30$ .

Comme on peut le constater en Fig.V.8 les trois petits pics, trouvés par les simulations Monte-Carlo, après le pic principal de plus basse énergie sont retrouvés par l'approximation champs moyen lorsqu'on limite la longueur du système à  $L=30$  (voir paragraphe III.4.4 Fig.III.19).

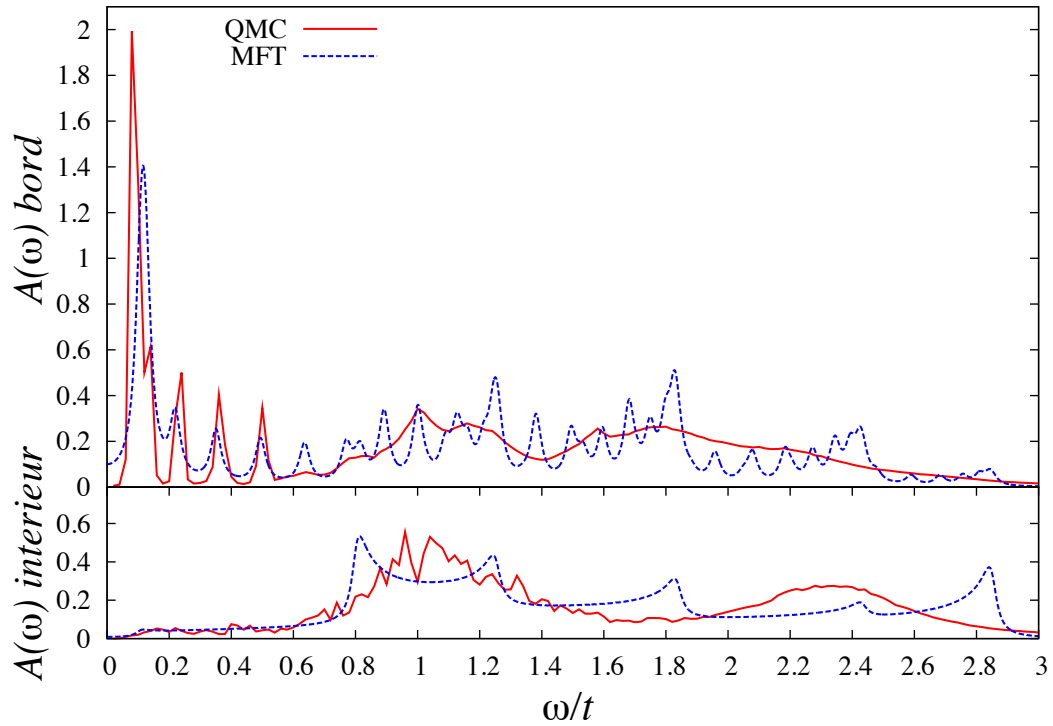


FIGURE V.8 – Fonction spectrale locale en  $U/t=1.0$  au bord et à l'intérieur d'un ruban de largeur  $W=4$  et de longueur  $L=30$ .

### V.3.4 Evolution de $A(\omega)$ avec la longueur $L$ pour une largeur fixe $W$ .

Comme on peut le constater en Fig.V.9 les caractéristiques générales de la densité d'état pour un ruban ne dépendent pas de la longueur. La résolution adéquat diminue par contre avec celle-ci. En effet on peut voir en Fig.V.9 que pour une longueur  $L=24$  le  $\Delta_\omega$  utilisé est totalement inadapté, et l'on peut discerner les deltas de Dirac correspondant à chaque bande d'énergie. Par contre pour les systèmes où la longueur approche la limite thermodynamique ( $L=240$  et  $L=1000$ ) il n'est plus possible de différencier les courbes obtenues.

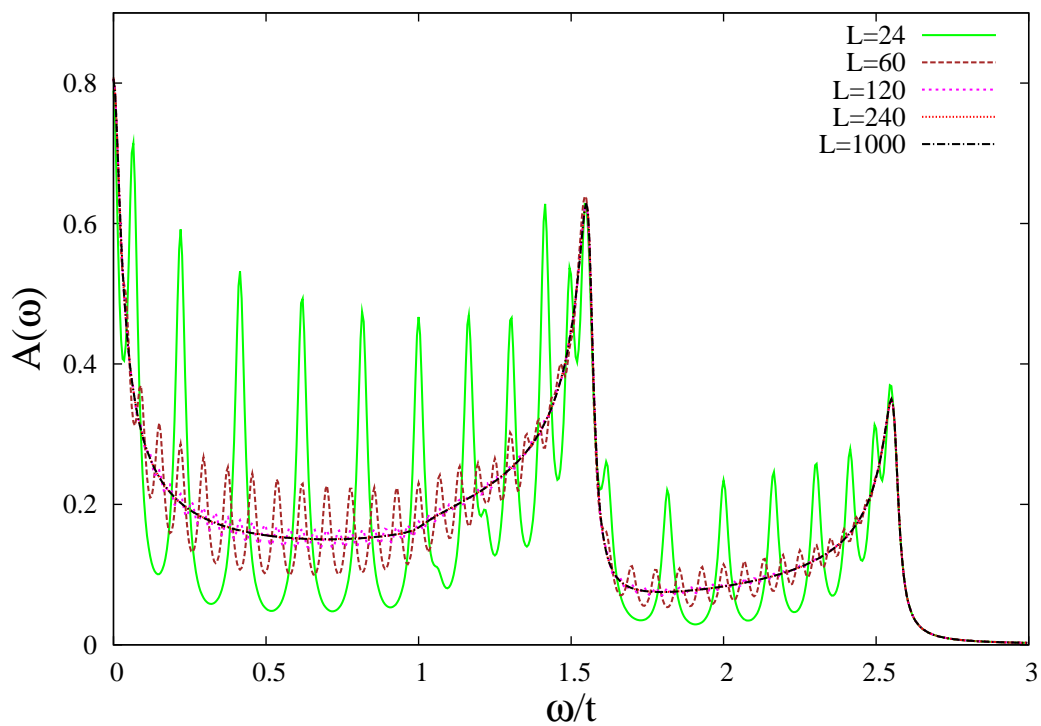


FIGURE V.9 – Evolution de la fonction spectrale locale en  $U/t=0.0$  au bord d'un ruban de largeur  $W=2$  pour différentes longueurs et un même broadening  $\Delta_\omega=0.02$ .





# Bibliographie

---

- [1] D. C. Mattis. *The Theory of Magnetism Made Simple : An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful mathematical methods*. World Scientific Publishing Company, 2006.
- [2] K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott.  $4f$ -virtual-bound-state formation in  $CeAl_3$  at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 35(26) :1779–1782, Dec 1975.
- [3] R. B. Laughlin. Anomalous quantum hall effect : An incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 50(18) :1395–1398, May 1983.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2) :189, 1986.
- [5] E. E. Kaul, H. Rosner, N. Shannon, R. V. Shpanchenko, and C. Geibel. Evidence for a frustrated square lattice with ferromagnetic nearest-neighbor interaction in the new compound  $Pb_2VO(PO_4)_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 part 2 :922–923, 2004.
- [6] N. Shannon, T. Momoi, and P. Sindzingre. Nematic order in square lattice frustrated ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2) :027213, Jan 2006.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 :666–669, 2004.
- [8] O. V. Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 73(5) :056501, 2010.
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. W. B. Saunders Company, 1976.
- [10] A. Auerbach. *Interacting electrons and quantum magnetism*. Springer-Verlag, 1994.
- [11] J. Villain. Spin glass with non-random interactions. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 10 :1717, 1977.
- [12] G. Toulouse. Theory of the frustration effect. 1. *commun. phys.*, 2 :115–119, 1977.
- [13] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila. *Introduction to frustrated magnetism. Materials, Experiments, Theory*. Springer-ESF, 1994.
- [14] M. P. Gelfand, R. R. P. Singh, and D. A. Huse. Zero-temperature ordering in two-dimensional frustrated quantum Heisenberg antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 40(16) :10801–10809, Dec 1989.

- [15] N. Read and S. Sachdev. Large- $N$  expansion for frustrated quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 66(13) :1773–1776, Apr 1991.
- [16] A. Moreo, E. Dagotto, T. Jolicoeur, and J. Riera. Incommensurate correlations in the  $t$ - $J$  and frustrated spin-1/2 Heisenberg models. *Phys. Rev. B*, 42 :6283–6293, 1990.
- [17] J. Ferrer. Spin-liquid phase for the frustrated quantum Heisenberg antiferromagnet on a square lattice. *Phys. Rev. B*, 47(14) :8769–8782, Apr 1993.
- [18] P. Sindzingre, N. Shannon, and T. Momoi. Phase diagram of the spin-1/2  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  Heisenberg model on the square lattice. *Journal of Physics : Conference Series*, 200 :022058, 2010.
- [19] A. Ralko, D. Poilblanc, and R. Moessner. Generic mixed columnar-plaquette phases in rokhsar-kivelson models. *Phys. Rev. Lett.*, 100(3) :037201, Jan 2008.
- [20] A. Ralko, M. Mambrini, and D. Poilblanc. Generalized quantum dimer model applied to the frustrated heisenberg model on the square lattice : Emergence of a mixed columnar-plaquette phase. *Phys. Rev. B*, 80(18) :184427, Nov 2009.
- [21] M. E. Zhitomirsky and K. Ueda. Valence-bond crystal phase of a frustrated spin-1/2 square-lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 54(13) :9007–9010, Oct 1996.
- [22] L. Capriotti and S. Sorella. Spontaneous plaquette dimerization in the  $J_1 - J_2$  Heisenberg model. *Phys. Rev. Lett.*, 84(14) :3173–3176, Apr 2000.
- [23] P. Chandra and B. Doucot. Possible spin-liquid state at large  $S$  for the frustrated square Heisenberg lattice. *Phys. Rev. B*, 38(13) :9335–9338, Nov 1988.
- [24] F. Mila, D. Poilblanc, and C. Bruder. Spin dynamics in a frustrated magnet with short-range order. *Phys. Rev. B*, 43(10) :7891–7898, Apr 1991.
- [25] R. R. P. Singh, Z. Weihong, C. J. Hamer, and J. Oitmaa. Dimer order with striped correlations in the  $J_1 - J_2$  Heisenberg model. *Phys. Rev. B*, 60(10) :7278–7283, Sep 1999.
- [26] V. N. Kotov, J. Oitmaa, O. P. Sushkov, and Z. Weihong. Low-energy singlet and triplet excitations in the spin-liquid phase of the two-dimensional  $J_1 - J_2$  model. *Phys. Rev. B*, 60(21) :14613–14616, Dec 1999.
- [27] P. Carretta, M. Filibian, R. Nath, C. Geibel, and P. J. C. King. Fluctuations and correlations in a frustrated  $S = 1/2$  square lattice with competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions studied by muon-spin relaxation. *Phys. Rev. B*, 79 :224432, 2009.
- [28] R. Nath, Y. Furukawa, F. Borsa, E. E. Kaul, M. Baenitz, C. Geibel, and D. C. Johnston. Single-crystal  $^{31}\text{P}$  NMR studies of the frustrated square-lattice compound  $\text{Pb}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)_2$ . *Phys. Rev. B*, 80 :214430, 2009.
- [29] M. Skoulatosa, J.P. Goffa, N. Shannon, E.E. Kaul, C. Geibel, A.P. Murani, M. Enderle, and A.R. Wildes. Spin correlations in the frustrated square lattice  $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 part 2 :1257–1259, 2006.
- [30] M. Skoulatos, J. P. Goff, C. Geibel, E. E. Kaul, R. Nath, N. Shannon, B. Schmidt, A. P. Murani, P. P. Deen, M. Enderle, and A. R. Wildes. Spin correlations and exchange in square-lattice frustrated ferromagnets. *EPL (Europhysics Letters)*, 88 :57005, 2006.

- [31] H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, Y. Baba, J. Yasuda, Y. Ajiro, and K. Yoshimura. Spin-singlet ground state in two-dimensional  $S=1/2$  frustrated square lattice :  $(CuCl)LaNb_2O_7$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 :1702–1705, 2005.
- [32] A. A. Tsirlin and H. Rosner. Extension of the spin-  $1/2$  frustrated square lattice model : The case of layered vanadium phosphates. *Phys. Rev. B*, 79 :214417, 2009.
- [33] A. A. Tsirlin, B. Schmidt, Y. Skourski, R. Nath, C. Geibel, and H. Rosner. Exploring the spin- $1/2$  frustrated square lattice model with high-field magnetization studies. *Phys. Rev. B*, 80 :132407, 2009.
- [34] R. Nath, A. A. Tsirlin, H. Rosner, and C. Geibel. Magnetic properties of  $BaCdVO(PO_4)_2$  : A strongly frustrated spin- $1/2$  square lattice close to the quantum critical regime. *Phys. Rev. B*, 78 :064422, 2008.
- [35] A. A. Tsirlin, R. Nath, A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, C. Geibel, and H. Rosner. Frustrated square lattice with spatial anisotropy : Crystal structure and magnetic properties of  $PbZnVO(PO_4)_2$ . *Phys. Rev. B*, 81 :174424, 2010.
- [36] J. Richter, R. Darradi, J. Schulenburg, D. J. J. Farnell, and H. Rosner. Frustrated spin- $\frac{1}{2}$   $J_1$ - $J_2$  Heisenberg ferromagnet on the square lattice studied via exact diagonalization and coupled-cluster method. *Phys. Rev. B*, 81 :174429, 2010.
- [37] N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc, and P. Thalmeier. Finite temperature properties and frustrated ferromagnetism in a square lattice Heisenberg model. *Eur. Phys. J. B*, 38 :599–616, 2004.
- [38] E. Rastelli, L. Reatto, and A. Tassi. Quantum fluctuations and phase diagram of Heisenberg models with competing interactions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 19 :6623, 1986.
- [39] T. Holstein and H. Primakoff. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, 58(12) :1098–1113, Dec 1940.
- [40] E. Rastelli, L. Reatto, and A. Tassi. Quantum fluctuations in helimagnets. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 18 :353–360., 1985.
- [41] P. Coleman R. Flint. Symplectic N and time reversal in frustrated magnetism. *Phys. Rev. B*, 79 :014424, 2009.
- [42] D. C. Cabra, C. A. Lamas, and H. D. Rosales. Quantum disordered phase on the frustrated honeycomb lattice. *eprint arXiv :1003.3226v5*, 2010.
- [43] A. E. Trumper, L. O. Manuel, C. J. Gazza, and H. A. Ceccatto. Schwinger-boson approach to quantum spin systems : Gaussian fluctuations in the “natural” gauge. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :2216–2219, 1997.
- [44] R. H. McKenzie C. H. Chung, J. B. Marston. Large-N solutions of the Heisenberg and Hubbard-Heisenberg models on the anisotropic triangular lattice. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13 :5159, 2001.
- [45] S. Sachdev. Quantum phase transitions of antiferromagnets and the cuprate superconductors. *arXiv :1002.3823v3*, 2010.

- [46] S. Sachdev. Kagomè- and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets : Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons. *Phys. Rev. B*, 45(21) :12377–12396, Jun 1992.
- [47] P. Chandra, P. Coleman, and A. I. Larkin. A quantum fluids approach to frustrated Heisenberg models. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2(39) :7933, 1990.
- [48] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9) :622–634, May 1947.
- [49] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 17 :1133–1136, 1966.
- [50] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176(1) :250–254, Dec 1968.
- [51] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 :183, 2007.
- [52] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :063124, 2007.
- [53] D. S. L. Abergel, A. Russell, and Vladimir I. Fal’ko. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :063125, 2007.
- [54] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorevia, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two dimensional gaz of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197–200, 2005.
- [55] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1) :109–162, Jan 2009.
- [56] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. Hyun Sim, Y. Il Song, B. Hee Hong, and J.-H. Ahn. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films. *NanoLett*, 10 :490, 2010.
- [57] F. Munoz-Rojas, J. Fernandez-Rossier, and J. J. Palacios. Giant magnetoresistance in ultrasmall graphene based devices. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :136810, 2009.
- [58] K. Wakabayashi, Y. Takane, M. Yamamoto, and M. Sigrist. Electronic transport properties of graphene nanoribbons. *New J. Phys.*, 11 :095016, 2009.
- [59] O. V. Yazyev and M. I. Katsnelson. Magnetic correlations at graphene edges : Basis for novel spintronics devices. *Phy. Rev. Lett.*, 100 :047209, 2008.
- [60] Björn Trauzettel, Denis V. Bulaev, Daniel Loss, and Guido Burkard. Spin qubits in graphene quantum dots. *Nature Physics*, 3 :192–196, 2007.
- [61] Antonio H. Castro Neto. Selected topics in graphene physics. *arXiv :1004.3682v1*, 2009.
- [62] C. Itzykson and J.-B. Zuber. *Quantum Field Theory*. Dover, New York, 2006.
- [63] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat. Phys.*, 2 :620–625, 2006.
- [64] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438 :201–204, 2005.
- [65] L. Brey and H. A. Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B*, 73(23) :235411, Jun 2006.

- [66] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54(24) :17954–17961, Dec 1996.
- [67] K. Wakabayashi, S. Okada, Ryutaro T., and S. Fujimoto and Y. Natsume. Edge states and flat bands of graphene nanoribbons with edge modification. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(3) :034706, 2010.
- [68] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7) :1920–1923, 1996.
- [69] K.-I. Sasaki, K. Sato, and R. Saito. Local density of states at zigzag edges of carbon nanotubes and graphene. *Phys. Rev. B*, 75 :235430, 2007.
- [70] Eduardo V. Castro, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto, and F. Guinea. Localized states at zigzag edges of bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(2) :026802, Jan 2008.
- [71] J. J. Palacios, J. Fernandez-Rossier, L. Brey, and H. A. Fertig. Electronic and magnetic structure of graphene nanoribbons. *Semicond. Sci. Technol.*, 25 :033003, 2010.
- [72] T. Enoki, Y. Kobayashi, and K.-I. Fuui. Electronic structures of graphene edges and nanographene. *International Reviews in Physical Chemistry*, 26(4) :609–645, 2007.
- [73] Y. Kobayashi, K.-I. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71 :193406, 2005.
- [74] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, and K. Ensslin. Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :012102, 2008.
- [75] B. Wunsch, T. Stauber, and F. Guinea. Electron-electron interactions and charging effects in graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, 77 :035316, 2008.
- [76] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, 320 :356, 2008.
- [77] K. Wakabayashi, M. Sigrist, and M. Fujita. Spin wave mode of edge-localized magnetic states in nanographite zigzag ribbons. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(6) :2089–2093, 1998.
- [78] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B*, 59(12) :8271–8282, Mar 1999.
- [79] H. Lee, Y.-W. Son, N. Park, S. Han, and J. Yu. Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments : Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Phys. Rev. B*, 72 :174431, 2005.
- [80] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :216803, 2006.
- [81] J. Fernández-Rossier and J. J. Palacios. Magnetism in graphene nanoislands. *Phys. Rev. Lett.*, 99(17) :177204, Oct 2007.

- [82] J. J. Palacios, J. Fernández-Rossier, and L. Brey. Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons. *Phys. Rev. B*, 77 :195428, 2008.
- [83] Eduardo V. Castro, N. M. R. Peres, and J. M. B. Lopes Dos Santos. Magnetic structure at zigzag edges of graphene bilayer ribbons. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 :1716–1721, 2008.
- [84] H. Kumazaki and D. S. Hirashima. Local magnetic moment formation on edges of graphene. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77 :044705, 2008.
- [85] J. Jiang, W. Lu, and J. Bernholc. Edge states and optical transition energies in carbon nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 101(24) :246803, Dec 2008.
- [86] S. Bhowmick and V. B. Shenoy. Edge state magnetism of single layer graphene nanostructures. *J. Chem. Phys.*, 128 :244717, 2008.
- [87] H. Kumazaki and D. S. Hirashima. Tight-binding study of nonmagnetic-defect-induced magnetism in graphene. *Low Temp. Phys.*, 34(5) :805, 2008.
- [88] J. Viana-Gomes, Vitor M. Pereira, and N. M. R. Peres. Magnetism in strained graphene dots. *Phys. Rev. B*, 80 :245436, 2009.
- [89] S. Sorella and E. Tosatti. Semi-metal-insulator transition of the Hubbard model in the honeycomb lattice. *Europhys. Lett.*, 19 :699–704, 1992.
- [90] Igor F. Herbut, Vladimir Juričić, and Bitan Roy. Theory of interacting electrons on the honeycomb lattice. *Phys. Rev. B*, 79(8) :085116, Feb 2009.
- [91] Z. Y. Meng, T. C. Lang, S. Wessel, F. F. Assaad, and A. Muramatsu. Quantum spin liquid emerging in two-dimensional correlated Dirac fermions. *Nature*, 464 :847, 2010.
- [92] T. O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, and S. Blügel. Strength of effective Coulomb interactions in graphene and graphite. *arXiv :1101.4007v2*, 2011.
- [93] I. F. Herbut. Interactions and phase transitions on graphene’s honeycomb lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :146401, 2006.
- [94] C. Honerkamp. Density waves and Cooper pairing on the honeycomb lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :146404, 2008.
- [95] A. L. Tchougreff and R. Hoffmann. Charge and spin density waves in the electronic structure of graphite. application to analysis of STM images. *J. Phys. Chem*, 96 :8993, 1992.
- [96] Y. C. Chang and S. Haas. Defect-induced resonances and magnetic patterns in graphene. *Phys. Rev. B*, 83(8) :085406, Feb 2011.
- [97] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gómez-Rodríguez. Missing atom as a source of carbon magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :096804, 2010.
- [98] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Disorder induced localized states in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :036801, 2006.
- [99] H. Feldner, Z. Y. Meng, A. Honecker, D. Cabra, S. Wessel, and F. F. Assaad. Magnetism of finite graphene samples : Mean-field theory compared with exact diagonalization and quantum Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 81 :115416, 2010.

- [100] H. Feldner, Z. Y. Meng, T. C. Lang, F. F. Assaad, S. Wessel, and A. Honecker. Dynamical signatures of edge-state magnetism on graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 106(22) :226401, May 2011.
- [101] F. F. Assaad and H. G. Evertz. World-line and determinantal quantum Monte Carlo methods for spins, phonons and electrons. *Lect. Notes Phys.*, 739 :277–356, 2008.
- [102] A. F. Albuquerque, F. Alet, P. Corboz, P. Dayal, A. Feiguin, S. Fuchs, L. Gamper, E. Gull, S. Gürtler, A. Honecker, R. Igarashi, M. Körner, A. Kozhevnikov, A. Läuchli, S. R. Manmana, M. Matsumoto, I. P. McCulloch, F. Michel, R. M. Noack, G. Pawłowski, L. Pollet, T. Pruschke, U. Schollwöck, S. Todo, S. Trebst, M. Troyer, P. Werner, and S. Wessel. The ALPS project release 1.3 : Open-source software for strongly correlated systems. *J. Magn. Mater.*, 310 :1187, 2007.
- [103] Joerg Schulenburg. URL : <http://www-e.uni-magdeburg.de/jschulen/spin/index.html>.
- [104] E. H. Lieb. Two theorems on the Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1201, 1989.
- [105] H. Yoshioka. Spin excitation in nano-graphite ribbons with zigzag edges. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72 :2145–2148, 2003.
- [106] T. Hikihara, X. Hu, H. H. Lin, and C. Y. Mou. Ground-state properties of nanographite system with zigzag edges. *Phys. Rev. B*, 68 :035432, 2003.
- [107] J. Cardy. *Scaling and Renormalisation in Statistical Physics*. Cambridge lecture notes in physics, 1996.
- [108] E. Dagotto and T. M. Rice. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets : The ladder materials. *Science*, 271(5249) :618–623, 1996.
- [109] S. Todo and K. Kato. Cluster algorithms for general- $S$  quantum spin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 87(4) :047203, 2001.
- [110] F. D. M. Haldane. Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet : Identification with the  $O(3)$  nonlinear sigma model. *Phys. Lett. A*, 93(9) :464, 1983.
- [111] F. D. M. Haldane. Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets : Semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state. *Phys. Rev. Lett.*, 50(15) :1153–1156, Apr 1983.
- [112] N. M. R. Peres, L. Yang, and S.-W. Tsai. Local density of states and scanning tunneling currents in graphene. *New Journal of Physics*, 11 :095007, 2009.
- [113] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and Hiroshi Fukuyama. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Phys. Rev. B*, 73(8) :085421, Feb 2006.
- [114] Chenggang Tao, Liying Jiao, Oleg V. Yazyev, Yen-Chia Chen, Juanjuan Feng, Xiaowei Zhang, Rodrigo B. Capaz, James M. Tour, Alex Zettl, Steven G. Louie, Hongjie Dai, and Michael F. Crommie. Spatially resolving spin-split edge states of chiral graphene nanoribbons. *arXiv :1101.1141v1*, 2011.
- [115] J. Jiang, W. Lu, and J. Bernholc. Edge states and optical transition energies in carbon nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 101(24) :246803, 2008.

- [116] H. Y. He, Y. Zhang, and B. C. Pan. Tuning electronic structure of graphene via tailoring structure : theoretical study. *J. Appl. Phys.*, 107 :114322, 2010.
- [117] Colpa J.H.P. Diagonalization of quadratic boson hamiltonian. *Physica A*, 93 :327–353., 1978.
- [118] D. C. Cabra and G. L. Rossini. Numerical Jordan-Wigner approach for two-dimensional spin systems. *Phys. Rev. B*, 69 :184425, 2004.