Corrélations Magnétiques dans les Conducteurs Organiques Quasi-Bidimensionnels de Type BEDT

par

Stéphane Lessard

Mémoire présenté au département de Physique en vue de
l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Été 2001

Sommaire

Ce mémoire porte sur l'application du modèle de Hubbard aux composés organiques bidimensionnels $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ et $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$. Ces derniers sont traités selon une relation de dispersion à une une bande en zone de Brillouin doublée équivalente à deux bandes dans la première zone. Le but est ici d'étudier les corrélations magnétiques dans les composés que l'on croit, avec une grande certitude, liées à des corrélations électron-électron. Nous tenterons d'accéder aux fluctuations par l'entremise du calcul de taux de relaxation nucléaire T_1^{-1}. Pour ce faire, nous appliquerons la méthode Auto-Cohérente à deux Particules (ACDP) dans le but d'extraire une interaction effective de spin prenant en compte les effets à N corps tels que l'écrantage de Kanamori-Brueckner et le théorème de Mermin-Wagner. Nous avons effectué les calculs pour des interactions nues allant de $2t$ à $18t$ ($t = t_1$) afin de maximiser l'effet des fluctuations dans nos calculs de T_1^{-1}. La structure de bandes utilisée est de la forme $\varepsilon(\mathbf{k}) = 2t_1\cos(k_x) + 4t_2\cos\left(\frac{k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y}{2}\right)$ où les vecteurs d'onde couvrent les première et seconde zone de Brillouin et les rapports d'intégrales de saut sont $\frac{t_1}{t_2} = \frac{1.0}{0.65}$ pour le $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ et $\frac{t_1}{t_2} = \frac{1.0}{0.80}$ pour le $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$. Nous démontrons par nos résultats que la tendance générale des calculs de ${T_1}^{-1}$ est réaliste pour le $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ qui présente une augmentation des fluctuations et pour le $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ qui présente un affaissement des fluctuations. Nous n'avons toutefois pas de véritable régime classique renormalisé malgré l'utilisation de couplages forts. L'absence de nesting est en grande partie responsable de ce résultat qui suggère que l'antiferromagnétisme dans ces composés n'apparaît que parce que les interactions sont dans le régime de couplage fort, au-delà de la limite d'applicabilité de la méthode ACDP. La provenance d'un plus grand régime fluctuatif dans le cas du $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ semble être imputable au léger caractère 1D de la structure de bandes, dû au plus faible hopping en diagonale t_2. Comme tout système à plus faible dimensionnalité, il est normal de voir les fluctuations augmentées par la réduction de l'espace de phase où elles s'établissent.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu André-Marie Tremblay pour sa générosité face à sa disponibilité et à son savoir. Son aide, conjuguée à sa patience ont été fort précieuses tout au long du présent travail. De même, merci à Claude Bourbonnais pour les intéressantes discussions (et surtout réponses !) sur les organiques qui m'ont toujours beaucoup éclairé. Mes plus sincères marques d'appréciation vont aussi à tout mes camarades du département : Steve, François, Dave, Stéphane, Guillaume, Jacques, René, Pierre, Kamal ainsi qu'à tout ceux qui ont fait de mon séjour au CERPEMA une mémorable expérience. Merci très spécial à Emmanuelle qui m'a encouragé, soirs après soirs alors que j'étais devant mon clavier à mener à bien mes travaux. Il me faut exprimer ma gratitude au CERPEMA, au FCAR et au CRSNG pour le soutien financier et matériel si essentiel pour l'accomplisement de ces travaux. Enfin, j'offre ce mémoire à mes parents, Guy et Ghislaine, qui m'ont soutenu et sans qui je n'aurais pas eu la chance de vivre une telle expérience.

Table des Matières

Sommaire i

Remerciements ii

Table des Matières iii

Liste des Figures et Graphiques v

Chapitre 1 Introduction 2

Chapitre 2 Présentation des Composés (BEDT-TTF)$_2$-X 6

2.1 Les (BEDT-TTF)$_2$-X 6

2.2 La phase κ 8

2.2 a) Diagramme de phase 8

2.2 b) Modélisation et Fermiologie 12

Chapitre 3 Résultats expérimentaux 18

3.1 Surface de Fermi et mesures Shubnikov-de Haas 18

3.2 Mesures de transport sur la phase kappa 18

3.3 Résonance Magnétique Nucléaire 19

Chapitre 4 Le Modèle de Hubbard 22

4.1 L'hamiltonien de Hubbard 22

4.2 La méthode ACDP et le Calcul de T_1^{-1} 24

4.2 a) La Méthode ACDP : Survol de l'Essentiel 24

4.2 b) Le Taux de Relaxation T_1^{-1} 27

Chapitre 5 Résultats des Calculs Numériques 31

Chapitre 6 Conclusion 37

Bibliographie xxxix

Liste des Figures et Graphiques

1	Cellule-unité du $Cu(NCS)_2$, typique de la phase κ.	7
2	Arrangement spatial de la phase θ.	8
3	Diagramme de phase proposé par Kino et Fukuyama [1].	9
4	Diagramme de phase tiré de [2]. Remarquez la région de coexistence AF-SC en bas de 10K et autour de 200 bar.	10
5	Structure moléculaire de la phase κ, tiré de Oshima et *al* [3]. Elle a aussi servi aux auteurs de la référence [1] dans leur étude Hartree-Fock.	13
6	Structure de bandes tight-binding du $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ telle qu'obtenue d'après nos calculs basés sur les données d'Oshima *et al.* [3].	14
7	Surface de Fermi du $Cu(NCS)_2$.	15
8	Arrangement spatial dans notre modèle du dimère. Voir plus bas pour la définition des intégrales de saut.	16
9	Surface de Fermi en zone doublée. Les parties d'opacités semblable sont liées par une translation d'un vecteur **G** du réseau réciproque. La zone en pointillé fin est la seconde zone de Brillouin.	17
10	$(T_1T)^{-1}$empirique pour les trois composés. Remarquer les similarités entre le $Cu(NCS)_2$et le $Cu(N(CN)_2)Br$.	20
11	Tracé des courbes de niveau de $\chi_o(q,0)$ à $\beta = 7$ pour le composé Cl.	26
12	Graphique présentant U_c et U_{sp} (ordonné) pour plusieurs valeurs d'interactions de départ sur une plage de températures $T / t_1 \epsilon [0, 0.5]$.	28
13	Taux de relaxation T_1^{-1} calculé pour le Cl en unités relatives de $\pi A^2 T$	32
14	$(T_1T)^{-1}$ calculé pour le Cl pour plusieurs interactions en unités relatives de πA^2.	33

15 Taux de relaxation T_1^{-1} calculé pour le $Cu(NCS)_2$ en unités relatives de $\pi A^2 T$ 34

16 Graphe de T_1^{-1}pour le $Cu(NCS)_2$ pour différentes valeurs d'interactions. 35

17 Graphe de T_1^{-1} regroupant les deux composés. 36

Chapitre 1
Introduction

Depuis près de deux décennies, l'étude des composés dits organiques a mobilisé et captivé un grand nombre de chercheurs, tant du point de vue théorique qu'expérimental. L'observation de la supraconductivité (SC) dans les sels de Bechgaard [4] ($(TMTTF)_2 - X$ où X est un anion) fut l'événement qui déclencha tout cet engouement. Bien que la supraconductivite dans différents métaux soit connue depuis 1911 et expliquée depuis 1957 par le célèbre modèle BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer) [5], il faut bien voir que cette découverte n'a rien de trivial. En effet, la structure des composés organiques n'a que très peu de choses en commun avec les métaux. Dans le cas des sels de Bechgaard par exemple, le comportement électronique est quasi-unidimensionnel alors que les métaux qui présentent de la SC sont carrément 3D. Cette brève mise en perspective nous permet de voir à quel point est fondamentale la différence entre ces composés. Ceci est sans compter la présence d'ondes de densité de charge, de phases de Peierls et d'une phase magnétique isolante qui précède la phase SC, contrairement aux métaux qui voient des électrons métalliques prendre part à la supra. Les différences sont énormes et fascinantes.

La découverte de SC dans les sels de Bechgaard a bien sûr ravivé la quête du Saint-Graal de la matière condensée : la supraconductivité à haute température. Depuis la mise au rancart de la théorie de Little 13 ans auparavant, c'était la phase d'expansion de la recherche dans le domaine qui allait durer pour de bon. La recherche de nouveaux composés, basés sur la molécule TTF, s'est accentuée pour fournir au monde un composé dont la température de transition serait plus haute que les quelques kelvin des $(TMTTF)_2 - X$. C'est alors que les $(BEDT - TTF)_2 - X$ (notés $(ET)_2 - X$) ont été synthétisés. Dotés d'une dimensionnalité plus élevée, ils sont logiquement mieux armés que les $(TMTTF)_2 - X$ pour avoir un T_c élevé. On se rendra vite compte que la supra apparaît vers 11 K en moyenne, ce qui est une amélioration certaine.

Ce n'est toutefois qu'une dizaine d'années plus tard qu'ils recevront une attention toute particulière. L'analogie de leur diagramme de phase avec celui des SC haut-T_c découverts en 1986 par Bednorz

et Müller [6] poussera les théoriciens à s'y intéresser de plus près. L'attention est alors fortement dirigée sur l'étude des HT_c à l'aide du modèle de Hubbard tel que suggéré par Anderson en 1987 [7] et les $(ET)_2 - X$ semblent être des candidats parfaits pour confronter la théorie. Toutefois, bien que leur fermiologie semble plus simple, on se heurte à certains impondérables qui rendent difficiles l'analogie et l'utilisation de ces derniers pour approfondir notre connaissance des HT_c.

La présente étude se veut une application de la méthode dite Auto-Cohérente à Deux Particules (ACDP), une nouvelle approche au modèle de Hubbard développée par Vilk et Tremblay [8], à des composés $(ET)_2 - X$. La méthode a été fructueusement appliquée à l'étude des HT_c. Les différentes mesures expérimentales disponibles sur les $(ET)_2 - X$, qu'il s'agisse principalement de RMN ou d'oscillations Shubnikov-De Haas, tendent en effet à confirmer la thèse des fortes corrélations électron-électron. La RMN confirme de forts moments magnétiques intrasites, caractéristique des systèmes fortement corrélés et les oscillations SdH des masses effectives de 3 à 4 fois celle des calculs de bande. De plus, des mesures optiques [9] [10] confirment des interactions intrasites importantes étayant l'hypothèse des fortes corrélations. Avec la similarité frappante du diagramme de phase des organiques avec celui des HT_c en remplaçant le dopage de ces derniers par la pression, les ingrédients sont tous là pour traiter les organiques d'un point de vue "Haut-T_c" et donc de leur appliquer le modèle de Hubbard. Ce n'est toutefois pas aussi direct. Revenons un instant à la similarité entre les diagrammes de phase. Le fait de voir un lien entre le dopage (i.e. le remplissage de bande) des HT_c et la pression chez les organiques ne peut se transposer directement. On pourrait faire l'hypothèse selon laquelle la pression modifierait les paramètres de réseau, de là les intégrales de saut par variation du recouvrement orbitalaire et par conséquent le remplissage des bandes. Cependant, rien à ce jour ne nous permet de parler de transition structurale, même que l'arrangement dimérique des composés qui nous intéressent (voir Chap. 2) semble être plutôt stable.

Notre modèle des composés $(ET)_2 - X$ en phase kappa (voir Chap. 2) est celui dit du "dimère" en raison de l'identité des molécules individuelles est fondue en celle des dimères qu'elles constituent. Nous ramenons donc la fermiologie de quatre bandes à deux bandes en zone de Brillouin doublée, ce qui, en imposant quelques symétries, nous permet de faire des calculs numériques stables dans le cadre de la méthode ACDP. Nous utilisons en effet la méthode pour calculer une interaction de spin effective qui est ensuite utilisée pour le calcul de taux de relaxation RMN. Deux composés

sont à l'étude : le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ et le $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ qui ne sont différenciés dans nos calculs que par des intégrales de saut différentes, telles que calculées par Canadell [11]. Les résultats obtenus lors de l'application de la méthode aux HT_c pouvaient compter sur du nesting (parfait à demi-remplissage sans dopage) pour promouvoir les fluctuations et atteindre le régime désiré. Dans notre cas, ce nesting est absent et les électrons "vivent" dans un espace de phase plus grand, ce qui dilue en quelque sorte les fluctuations. Selon nos observations, le fait que le $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ soit modélisé avec un rapport d'intégrales de saut interdimères ($\frac{t_1}{t_2} = \frac{1.0}{0.65}$) plus grand que pour le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ ($\frac{t_1}{t_2} = \frac{1.0}{0.80}$) lui confère un léger caractère unidimensionnel. Or, le $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ ressort de nos calculs comme ayant la plus forte propension aux fluctuations. Comparé aux résultats obtenus pour les HT_c cependant, cette tendance fluctuative est bien moins nette. De très fortes interactions nues, non-renormalisées, ont été nécessaires afin d'obtenir un tant soit peu d'augmentation des fluctuations. La limite admise pour la méthode étant de U = 8t, soit de l'ordre de la largeur de bande, a été nettement dépassée par l'application de valeurs de départ autour de U =14t. Ces hautes valeurs, de l'ordre de 0,8 eV, sont celles généralement admises pour ces composés organiques. Nos résultats des calculs de taux de relaxation présentent tout de même la tendance du composé Cl à amorcer une transition et du $Cu(NCS)_2$ à voir s'affaisser les fluctuations vers un régime pseudo-gap.

Ainsi, le présent document couvre tous les aspects de notre étude pour les composés $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ et $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$. Le prochain chapitre, le chapitre 2, présente les composés organiques de la famille des $(BEDT - TTF)_2 - X$, tout d'abord de façon générale, puis plus particulièrement ceux qui exhibent la phase kappa. Les différentes phases structurales qu'elle comprend sont autant de points d'intérêt qui nous font parcourir une grande variété de comportements électroniques. La présentation du diagramme de phase des composés de la phase kappa nous fait quant à elle percevoir les similitudes avec les HT_c qui ont en grande partie motivé cette étude.Vient ensuite une description détaillée de la fermiologie des composés, allant de la structure de bandes à l'analyse de la surface de Fermi obtenue et des différences et concordances observées avec certaines mesures. Par la suite, une dérivation et une justification de nos approximations de la structure de bande et du réseau s'appuyant sur les détails précédents est présentée. Cette dérivation met en relief comment les propriétés électroniques du modèle à 2 bandes peuvent être autant que possible préservées sans avoir à recourir à des fonctions de corrélation matricielles rendant difficiles les calculs

numériques avec la méthode ACDP. Le chapitre est entrecoupé de discussions sur les propriétés de la phase supraconductrice (SC), qui bien que non-centrale à ce travail, n'en constitue pas moins le point d'aboutissement avoué. L'accent est aussi mise sur les corrélations électroniques observées en préparation de la discussion sur la pertinence du modèle de Hubbard pour ces organiques.

Le chapitre 3 quant à lui présente les principaux résultats expérimentaux qui permettent de mettre en lumière notre modélisation du composé et la confrontation de nos calculs de taux de relaxation avec l'expérience. Ainsi, une discussion de résultats d'oscillations Shubnikov-de Haas [3] [12] [13] en relation avec la fermiologie modélisée précède un survol de résultats de RMN [14] [15] [16] englobant les caractéristiques discriminantes des composés en question. Le quatrième chapitre traite du modèle de Hubbard, présente la méthode ACDP et les équations relatives au calcul de T_1^{-1}. On y décrit la phénoménologie essentielle du modèle de Hubbard et les points de logique qui justifient son application. Suite à cela, la méthode ACDP y est décrite, avec sa phénoménologie propre, ses conséquences et son utilisation pour nos composés. À la fin, les équations utilisées dans nos calculs de T_1^{-1} (taux de relaxation) de même que sa signification sont présentées.

À notre chapitre de conclusion, nous reviendrons sur nos résultats et les difficultés inhérentes à l'utilisation de la méthode sur de tels composés. Les différences entre les surfaces de Fermi, l'absence de facteurs de forme $F(\mathbf{q})$ dans le calcul de T_1^{-1} et l'utilisation d'interactions nues très grandes avec la méthode seront décrites afin de tenter d'expliquer l'écart entre l'expérience et nos calculs.

Chapitre 2
Présentation des Composés (BEDT-TTF)$_2$-X

2.1 Les (BEDT-TTF)$_2$-X

Il y environ une vintgtaine d'années, le monde de la matière condensée fut ébranlé par la découverte d'une phase supraconductrice dans un nouveau type de composés synthétisés par *Bechgaard et al.* [4]. Ces composés, les sels de Bechgaard comme on les appelle, sont des composés organiques basés sur la molécule organique $TMTSF$ et sont notés $(TMTSF)_2 - X$ où X est un anion. Bien qu'ayant un T_c faible ($\sim 1K$), ils ont stimulé une recherche active de nouveaux sels donneurs qui auraient un T_c plus élevé. Le rêve de la supraconductivité à haute température, caressé vers la fin des années soixante, renaquît alors. De toutes ces recherches, une nouvelle famille de composés organiques, les $(BEDT - TTF)_2 - X$ (où l'anion $X = Cu(NCS)_2, Cu[N(CN)_2]Cl, Cu[N(CN)_2]Br$) ou bis-éthylènedithiotétratiafulvalènes, se sont démarqués. Bien que les sels de Bechgaard aient un caractère électronique quasi-unidimensionnel, les $(BEDT - TTF)_2 - X$ sont eux plutôt quasi-bidimensionnels. Ils ont aussi une température critique plus élevée, soit de l'ordre de 10 K.

Les $(BEDT - TTF)_2 - X$ possèdent certaines particularités structurales qui sont centrales dans l'étude de leurs propriétés électroniques. En fait, c'est l'anion, ici noté X, qui fixe en gros les caractéristiques structurales du composé. Dans la nomenclature des divers patrons de cristallisation, les "phases" comme on les appelle, sont exprimées par les lettres grecques α, β, θ et κ pour ne nommer que les plus fréquentes. Celle qui nous intéresse plus particulièrement est la phase κ qui présente de frappantes analogies avec les supras HT$_c$ du point de vue du diagramme de phases. Nous y reviendrons.

Une caractéristique commune de plusieurs phases des $(BEDT - TTF)_2 - X$ est qu'elles se présentent avec des arrangements en quinconce dans un schéma d'empilement selon une direction

précise. De ces phases, la phase κ se démarque par le fait que la structure y est très fortement dimérisée. Comme le montre la figure 1, les dimères de cette phase sont placés de telle façon que les vecteurs normaux des plans de dimères successifs sont à $\pi/2$.

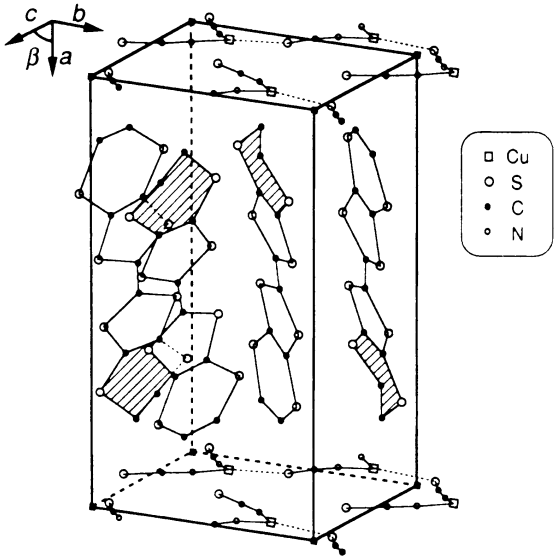

Figure 1 : Cellule-unité du $Cu(NCS)_2$, typique de la phase κ.

En comparaison, la figure 2 présente l'arrangement spatial de la phase θ.

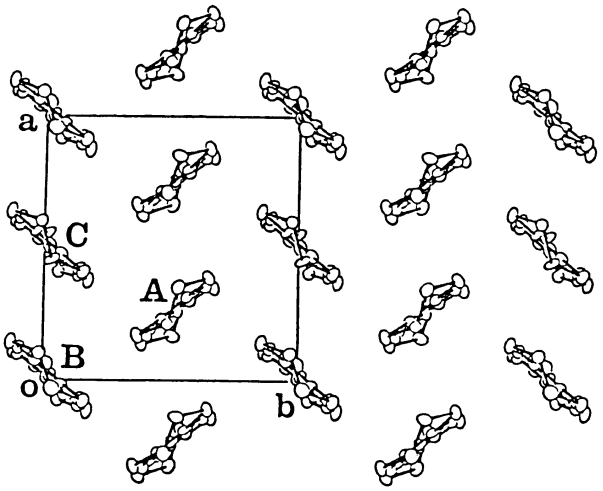

Figure 2 : Arrangement spatial de la phase θ.

Il est aisé de remarquer l'alternance d'orientation entre les colonnes mais avec l'absence de dimérisation des molécules. Une comparaison des résultats expérimentaux au chapitre 4 nous aidera a mettre en lumière l'importance du caractère dimérisé.

2.2 La phase κ

2.2 a) Diagramme de phase

Comme nous venons de le voir, la phase κ présente un arrangement spatial qui lui est propre. De plus, ce dernier ne semble pas étranger à l'observation de phases magnétiques. L'étude des propriétés fermiologiques des composés $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ et $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ nous permet de comprendre rapidement les mécanismes électroniques en jeu, ou à tout le moins d'établir le point de départ d'une étude plus systématique. Il est cependant nécessaire d'avoir au préalable une idée de la richesse du diagramme de phase.

La figure 3 montre le diagramme de phase proposé par Kino et Fukuyama [1].

On remarque au premier coup d'oeil la proximité des phases antiferromagnétique isolante (AFI) et

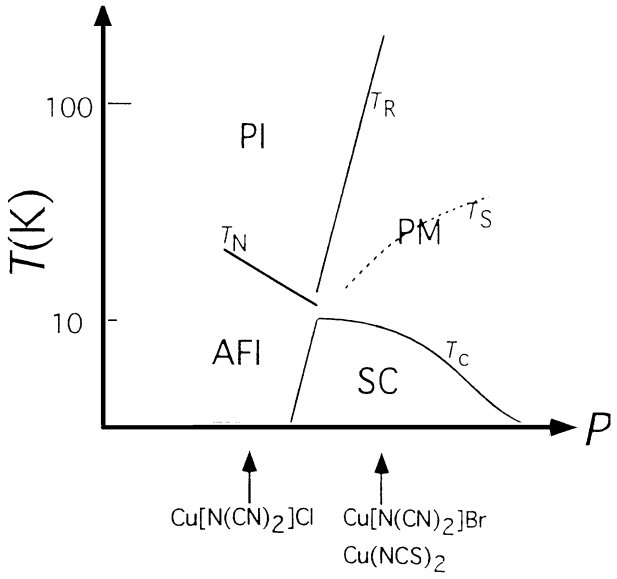

Figure 3 : Diagramme de phase proposé par Kino et Fukuyama [1].

supraconductrice. Cette observation n'est pas sans inspirer une comparaison avec le diagramme de phase des HT$_c$. Si l'on remplace la pression par la concentration de porteurs (dopage) la ressemblance est frappante. À elle seule, la phase isolante nous dit beaucoup sur les corrélations électroniques présentes dans ces composés. En effet, si ce sont des corrélations électroniques qui sont à l'origine de la phase isolante, elles doivent être fortes. Nous disons "si" car certains ont émis l'hypothèse d'une phase isolante originant d'une transition structurale [17]. Toutefois, des mesures de neutrons à basse température effectuées par *Schultz et al.* [18] montrent qu'il n'y a pas évidence de transition structurale qui puisse expliquer le caractère isolant ou même le pic de résistivité vers 90K (dans le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$). On devrait donc parler d'une transition Mott-Hubbard (localisation par effets de corrélations), ce qui semble confirmé par Lefebvre et al. [2]. De même, un désordre de conformation des groupements éthylènes a souvent été cité, mais ce dernier est stabilisé vers 100K, ce qui est bien au-dessus de T$_c$. Un autre fait qui favorise la thèse des fortes corrélations est le fort moment magnétique observé entre autre par RMN. On l'évalue entre 0.4 et $1.0\mu_B$, ce qui est bien supérieur aux mesures faites dans les TMTSF en phase d'ondes de densité de spin (ODS).

La figure 4, présente le diagramme de phase obtenu en RMN par Lefebvre et al. [2] Ces derniers

résultats viennent confirmer la présence d'une transition AF isolante (Mott-Hubbard) à 27 K. Un point intéressant est ici de constater que ce qui n'était qu'une hypothèse pour Posselt et al. [19] (phases réentrantes avec îlots supraconducteurs) est ici confirmée par ces manipulations. Fait remarquable, la coexistence AF-SC s'observe sur une plage de pression allant de $\sim$ 200 bar à $\sim$ 400 bar. Il y a donc une forme de compétition entre les états qui doivent se cotoyer pour un temps avant que les conditions permettent à l'un des deux d'apparaître clairement. Autre point intéressant, la

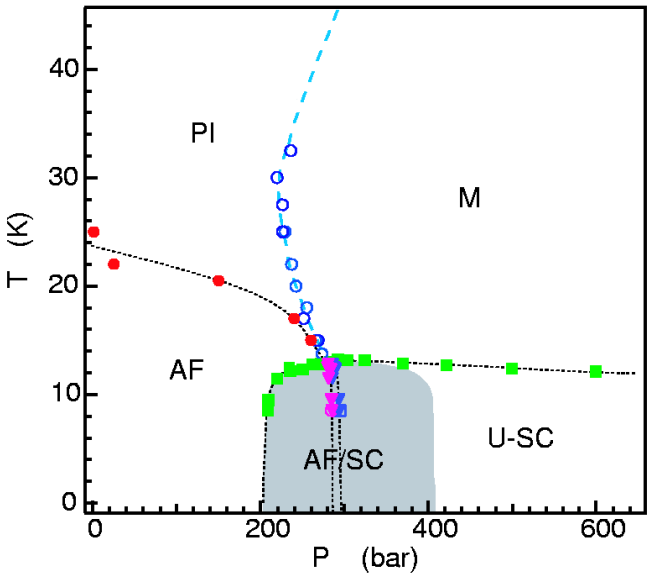

Figure 4 : Diagramme de phase tiré de [2]. Remarquez la région de coexistence AF-SC en bas de 10K et autour de 200 bar.

transition AF isolante observée à 27 K penche en la faveur de couplages forts ; la méthode ACDP utilisée n'est elle valide que pour des valeurs de couplage faible à intermédiaire. Nous sommes donc en présence de composés dont l'étude par un modèle de type Heisenberg serait sans doute plus appropriée.

La phase supraconductrice est quant à elle bien caractérisée. Elle a fait l'objet d'une étude théorique récente, basée sur la théorie FLEX, par Schmalian [20] où ce dernier s'intéresse à la symétrie du gap. Il déduit d'ailleurs la symétrie du gap comme étant de type d ce qui est une indication de possible supra non-conventionnelle. On trouvera par ailleurs dans la thèse de Mayaffre [15] une

discussion fort pertinente de la phase supraconductrice (SC) des BEDT. Il est intéressant cependant de s'attarder un peu à la description de cette phase bien qu'elle ne soit pas pas le point central de notre étude. La présence de supraconductivité ici est surprenante car, contrairement à ce que nous faisons avec une théorie BCS où l'approche de cette instabilité s'effectue à partir d'une phase métallique (liquide de Fermi), la nôtre s'effectue à partir d'une phase magnétique isolante (en augmentant la pression). Le mécanisme d'appariement BCS devient inadéquat du fait que les électrons sont fortement corrélés. Certains ont tenté d'étudier les organiques à partir d'une approche BCS, leur idée étant de trouver la branche de phonons la plus pertinente par une analyse de la matrice dynamique. Toutefois, des mesures STM [21] sur des $\kappa - (ET)_2X$ montrent une concentration de porteurs au niveau de la molécule centrale BEDT-TTF, ce qui rend bien improbable la pertinence d'un couplage électron-phonon qui pourrait seul en résulter. En effet, la partie de la molécule la plus "affectée" par les phonons est bien celle de ses groupements éthylenes placés au bout des BEDT-TTF. Or, les électrons (trous) qui vont de dimère en dimère ont une faible probabilité de passage par ces extrémités. Il est assez clair que l'analyse théorique de la SC devra se faire à l'aide d'un formalisme plus approprié.

Un point intéressant concernant ces composés est la présence de ce que l'on appelle les phases réentrantes. Sushko *et al.* [22] et Posselt *et al.* [19] ont étudié la phase SC réentrante du $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$. Il s'agit d'une phase réentrante dont les propriétés sont dictées par la façon dont entre autre les refroidissements et les réchauffements sont appliqués. Posselt *et al.* [19] montrent que dans la région critique de pression (fonction du champ appliqué) l'effet Meissner dépend fortement de l'amplitude et de la vitesse de la variation de tempérarure. Si par exemple ils réchauffent lentement ou demeurent plus longtemps à T_{c2} (la température sous laquelle on retrouve une phase isolante), l'effet Meissner est supprimé. Ce n'est toutefois pas le cas pour des variations rapides. Une explication logique serait que des îlots supraconducteurs demeurent malgré le passage sous T_{c2}. Un cycle lent tel que décrit semble permettre à la SC de diparaître complètement, le système ayant eu le temps de se réordonner totalement dans la nouvelle phase. Mais il y a aussi une dépendance des valeurs de T_{c1} (température de transition vers la supra) et surtout T_{c2} ($T_{c2} < T_{c1}$) par rapport au cycle en pression et à l'application d'un champ magnétique. C'est une sorte d'effet mémoire du composé. L'intérêt de cette observation ici est de mettre en relief l'assertion faite plus haut sur l'absence de transition structurale. Les mesures citées ne disent rien quant

à ces régimes de paramètres. De toute évidence il y une possibilité sinon de transition, du moins de modifications structurales influençant les propriétés électroniques. Il est toutefois primordial de citer les résultats de Sylvie Lefebvre qui jettent la lumiere sur ces phases réentrantes. En fait, il n'y aurait pas de phases réentrantes mais bien une coexistence AF-SC. Des détails de manipulation peuvent expliquer les mesures de Posselt *et al.* [19]. Une explication brève serait que, dans ce régime de température, la mesure inclue le médium entourant l'échantillon. Ceci n'enlève rien a l'intérêt de leurs observations, mais replace les résultats dans le contexte qui leur revient. Nous verrons au chapitre 2 les détails du diagramme de phase que Lefebvre et al. [2] déduisent de leurs mesures.

2.2 b) Modélisation et Fermiologie

La structure dimérisée de la phase κ est un aspect fondamental à préserver lors de sa modélisation. Pour des raisons reliées aux calculs numériques, le modèle dit du "dimère" a été adopté. Il permet des calculs plus rapides et surtout une grande stabilité du point de vue de la méthode ACDP. Nous verrons pourquoi au chapitre 3.

Nous considérons ici le cas du $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$, mais le cas pour l'anion Cl – surtout dans le cadre du modèle du dimère – est tout à fait similaire.

La cellule-unité du $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ contient 4 molécules, i.e. 4 sites. Chaque molécule est elle-même appariée à une autre qui lui fait face pour former un dimère. À la figure 5, on voit les intégrales de saut qui sont retenues pour représenter le composé. Elles sont le fruit d'un calcul *extended Hückel* qui ne considère que les contributions des orbitales π au HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des molécules.

Les orbitales utilisées sont de type gaussienne ce qui permet de ramener le calcul des intégrales de saut t_{ij} au niveau des seuls recouvrements. La valeur t est alors donnée par la relation $t = Es$, où s est la valeur de l'intégrale de recouvrement et $E \sim -10eV$ la valeur estimée de l'énergie du HOMO [1]. Pour calculer la structure de bande, il faut d'abord déterminer les expressions des

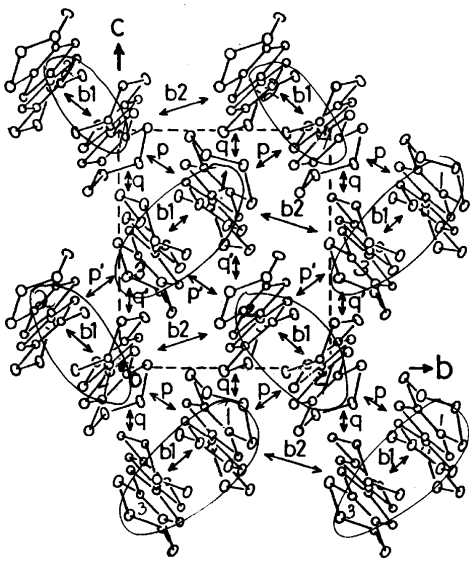

Figure 5 : Structure moléculaire de la phase κ, tiré de Oshima et *al* [3]. Elle a aussi servi aux auteurs de la référence [1] dans leur étude Hartree-Fock.

éléments de la matrice tight-binding qui sont de la forme

$$E_{ij} = t_c e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_c} + t_d e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_d}. \tag{2.1}$$

Voici regroupés dans ce tableau les éléments pour le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$:

$$\begin{aligned}
E_{12} &= E_{12}^* = E_{34}^* = E_{43} = t_{q'}\, e^{ik_z\frac{c}{2}} + t_q\ e^{-ik_z\frac{c}{2}} \\
E_{13} &= E_{31}^* = E_{24} = E_{42}^* = t_{b_1}\, e^{i\left(-k_y\frac{b}{4}-k_z\frac{c}{4}\right)} + t_{b_2} e^{i\left(k_y\frac{3b}{4}-k_z\frac{c}{4}\right)} \\
E_{14} &= E_{41}^* = t_p\left\{e^{i\left(k_y\frac{b}{2}-k_z\frac{c}{4}\right)} + e^{i\left(-k_y\frac{b}{2}+k_z\frac{c}{4}\right)}\right\} \\
E_{23} &= E_{32}^* = t_p\left\{e^{i\left(k_y\frac{b}{2}-k_z\frac{c}{4}\right)} + e^{i\left(-k_y\frac{b}{2}-k_z\frac{c}{4}\right)}\right\}.
\end{aligned}$$

La structure de bandes est donnée par les valeurs propres de la matrice E_{ij} : il est pour ce faire nécessaire de résoudre une équation séculaire de la forme :

$$|E_{ij} - 1\cdot\varepsilon(k_y,k_z)| = 0, \tag{2.2}$$

pour chaque vecteur d'onde $\overrightarrow{k} = (k_y, k_z)$.

La figure 6 vous présente la structure de bande telle que nous l'avons calculée ; notez qu'elle est en accord avec celle d'autres auteurs [1] [3].

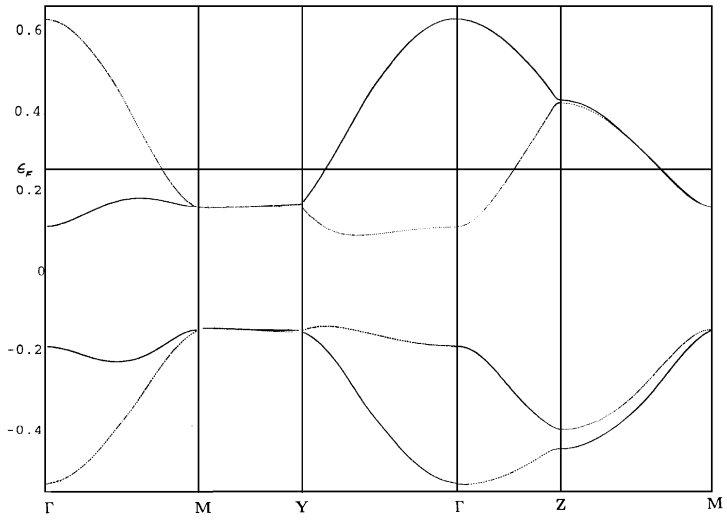

Figure 6 : Structure de bandes tight-binding du $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ telle qu'obtenue d'après nos calculs basés sur les données d'Oshima *et al.* [3].

Nous avons donc quatre bandes qui proviennent des quatres sites dans la cellule-unité.[1] La surface de Fermi engendrée par cette structure de bande est illustrée à la figure 7.

Les gaps situés environ à (π, π) donnent un caractère unidimensionnel selon $\Gamma - Z$, confirmé par des mesure SdH. À fort champ une oscillation supplémentaire apparaît [3], fruit des orbites de trous qui représentent $\approx 18\%$ de la surface de la zone de Brillouin (ZB). Pour le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$, le calcul liaisons fortes extended-Hückel prévoit cette même proportion. Comme on le sait, l'approximation tight-binding est considérée très valable pour les organiques. Il est important de noter toutefois que les mesures SdH sur le composé Br présentent une suface de Fermi quelque peu différente de celle calculée.

[1] Notre forme H_{ij} est déjà diagonale par passage dans l'espace de Fourier **k**. Ceci traduit l'invariance sous translation du point de vue de la cellule-unité. Il reste à diagonaliser par rapport aux indices de sites intramaille, ce qui est fait à l'aide de l'équation séculaire [1].

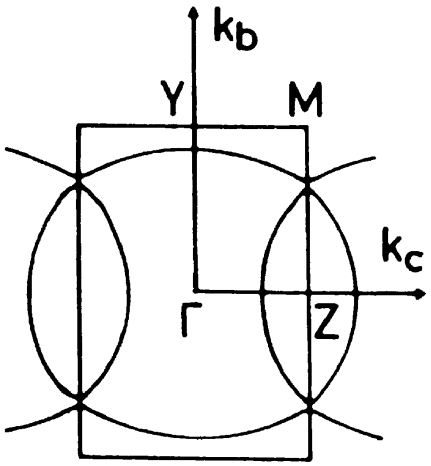

Figure 7 : Surface de Fermi du Cu(NCS)$_2$.

Revenons à la structure de bande. On remarque assez vite qu'en fait il n'y a que deux bandes qui passent par le niveau de Fermi. Les deux bandes provenant des orbitales liantes (sous le niveau de Fermi) sont alors à $\approx 2t_{b_1}$ de ces dernières, i.e. nettement sous le niveau de Fermi. Ramener la cellule-unité à deux sites devient alors pertinent. Le modèle est dès lors celui dit du dimère, puisque ce dernier devient l'entité unitaire du réseau. D'une certaine façon, on peut dire qu'on ne voit simplement plus le détail des molécules. Mais une justification rigoureuse de ce modèle vient simplement du fait que l'intégrale de saut intradimère t_{b_1} est au moins deux fois plus grande que toutes les autres. Le deux molécules BEDT-TTF constituant le dimère sont donc très liées ce qui leur confère le caractère d'entité que nous comptons exploiter. La figure 8 montre l'arrangement spatial du modèle dimère pour la phase κ.

On ne retient que l'intégrale t_{b2} qui connecte les dimères de même orientation et les intégrales t_p, $t_{p'}$ (légèrement différentes) et t_q. Un facteur 1/2 vient des nouvelles orbitales prises en compte dans le modèle du dimère. En effet, soient $|\varphi_{1,a}\rangle$ et $|\varphi_{2,a}\rangle$, les états d'un électron sur un dimère a formé des molécules 1 et 2. Les états de dimère antiliants sont alors de la forme

$$|\Phi_{a,b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\varphi_{1,(a,b)}\rangle - |\varphi_{2,(a,b)}\rangle\right]. \tag{2.3}$$

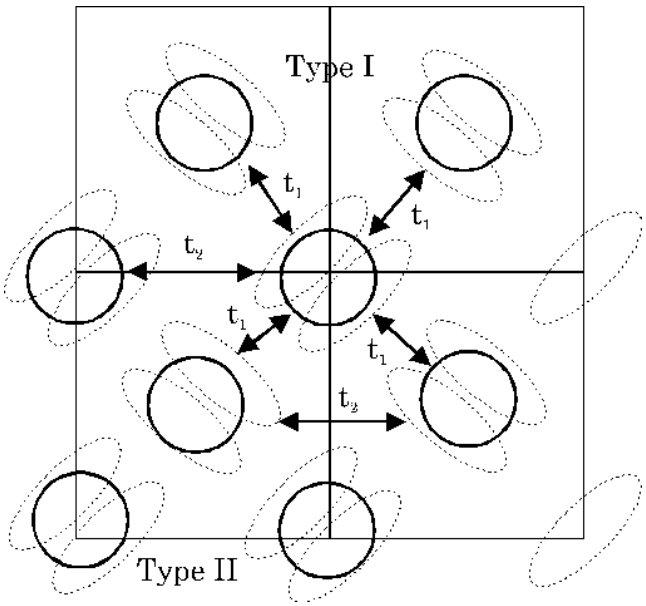

Figure 8 : Arrangement spatial dans notre modèle du dimère. Voir plus bas pour la définition des intégrales de saut.

De là, les éléments de matrice t_{ab} s'expriment comme

$$t_{ab} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \left(\left[\langle\varphi_{1,a}| - \langle\varphi_{2,a}|\right] \hat{T} \left[|\varphi_{1,b}\rangle - |\varphi_{2,b}\rangle\right] \right) \tag{2.4}$$

$$= \frac{1}{2}(t_p + t_q) \tag{2.5}$$

d'où le facteur $1/2$ qui ressort clairement. Cette version du modèle du dimère reproduit les caractéristiques importantes de la surface de Fermi, tels les gaps vers (π, π) . Ces gaps sont le résultat de la différence entre t_p et $t_{p'}$ qui brisent la symétrie sous inversion. Selon $(0,0) \rightarrow (y,0)$,en se référant à la figure 5, nous avons cette symétrie mais les directions $(0,0) \rightarrow (y,z)$ et $(0,0) \rightarrow (-y,-z)$ la brisent. Un électron qui saute le long de (y,z) possède une énergie cinétique $t_{p'}/2$ alors que pour $(-y,-z)$ elle est de $t_p/2$. Or nous avons besoin de cette symétrie afin de mettre $\chi_o(\mathbf{q}, iq_n)$ (voir chap.4) sous forme explicitement réelle, les calculs numériques s'en trouvant grandement simplifiés. Ainsi, si l'on pose $t_p = t_{p'}$ la structure de bandes est donnée par

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = 2t_1 \cos(k_x) \pm 4t_2 \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y}{2}\right) \tag{2.6}$$

avec $t_1 = t_{b2}/2$ et $t_2 = (t_p + t_q)/2$ ($t_q < 0$ tient compte du mélange entre orbitales liantes et anti-liantes [1]). Une remarque importante est ici requise. Lorsque nous avons posé $t_p = t_{p'}$, nous avons perdu la différenciation entre les dimères d'orientation différente. Nous n'avons donc plus deux sites par cellule-unité, celle-ci se ramenant à un site. On peut de plus faire l'hypothèse que le réseau est rectangulaire. En divisant par deux le volume dans l'espace direct, nous doublons la Z.B., ce qui donne la surface de Fermi (en zone doublée) montrée à la figure 9.

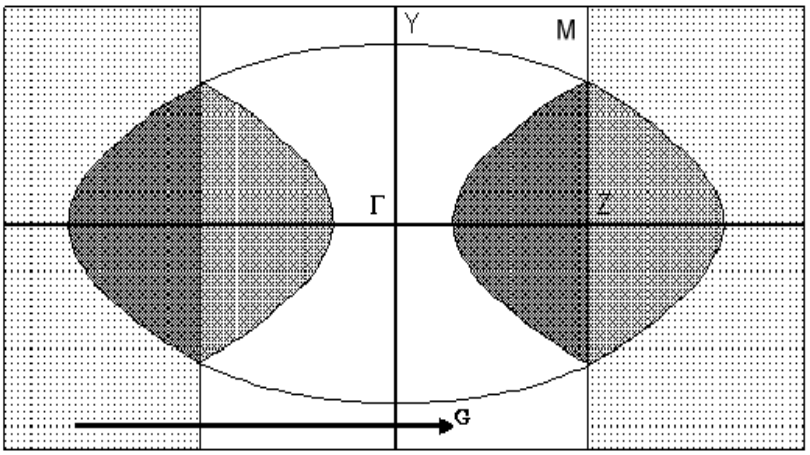

Figure 9 : Surface de Fermi en zone doublée. Les parties d'opacités semblable sont liées par une translation d'un vecteur **G** du réseau réciproque. La zone en pointillé fin est la seconde zone de Brillouin.

C'est cette surface de Fermi qui nous a servi pour tout les calculs. Nous verrons au chapitre suivant que sa topologie est confirmée par des mesures Shubnikov-De Haas.

Cette approximation du réseau rectangulaire nécessite cependant un peu d'attention. En effet, il ressort clairement des précédentes discussions que le réseau réel dans les phase kappa s'écarte de la symétrie carrée. Ceci est en fait surtout vrai pour le $Cu(NCS)_2$. De plus, il serait utile de conserver la véritable symétrie si l'on avait une idée précise du comportement en pression de la structure, ce qui n'est pas le cas. La symétrie rectangulaire conserve, par le biais des intégrales de saut, le fait que le saut est plus probable dans la direction **b** (t_{b_2}) que selon les diagonales, ce qui "favorise" une branche de la surface de Fermi. Cet aspect inspire l'idée d'anisotropie dans le plan qui lui, amène à se poser la question si une partie du régime fluctuatif ne lui serait pas attribuable. L'absence évidente de nesting encourage la promotion de tels arguments et valide l'approximation du réseau

rectangulaire en recouvrant des caractéristiques du modèle à deux bandes.

Chapitre 3
Résultats expérimentaux

Les composés BEDT, et surtout ceux de la phase kappa, ont fait l'objet de nombreuses études empiriques. Le type de mesure le plus fréquent sur ces composés est sans contredit par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN). Nous présenterons donc ici des résultats bien sûr de RMN, mais aussi de résistivité et d'oscillations Shubnikov - de Haas. Ces dernières permettront d'asseoir certaines idées avancées sur la fermiologie des BEDT et les comportements électroniques.

3.1 Surface de Fermi et mesures Shubnikov-de Haas

Les mesures Shubnikov-de Haas [3] [12] [13] constituent une sonde particulière de la surface de Fermi. En effet, ces oscillations trahissent la forme de la surface de Fermi et donnent des indications sur la masse effective des porteurs. Cette dernière information procure, de par sa nature, des indications sur l'importance des interactions.

Le cas du $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$ est idéal car les mesures SdH confirment avec une grande précision la forme tight-binding de la surface de Fermi [3]. Les oscillations sont, à faible champ, le résultat des poches de trous qui contribuent à 18% de la zone de Brillouin. Une seconde oscillation à fort champ provient de la rupture magnétique (*magnetic breakdown)*. Il s'agit en fait d'une fermeture des gaps sur la surface de Fermi qui confirme à son tour la partie "électrons" de la surface (voir figure 7). La masse effective des porteurs est évaluée à 3-4 fois la masse de l'électron libre. Cette observation plaide encore une fois pour la thèse des fortes corrélations électron-électron.

3.2 Mesures de transport sur la phase kappa

Il existe bon nombre de mesures de transport et de mesures par impédance de surface sur des composés de la phase kappa. Elles ont été faites principalement sur le $Cu(NCS)_2$ et le $Cu[N(CN)_2]Br$

[23] [24] [25] [26]. De ces mesures, quelques caractéristiques méritent une attention particulière. La première est sans doute l'anomalie dans la courbe de résistivité (pour les deux composés) vers 100 K [25]. On sait qu'un effet de vibration des groupements éthylenes est stabilisé vers 100 K, mais aucun lien évident n'est possible avec ce pic de résistivité. Certains avancent l'hypothèse d'une variation de la cellule-unité au fur-et-à-mesure que la température diminue. Là encore un problème d'interprétation se pose en ce sens que des mesures montrent que la cellule s'atrophie légèrement. Ceci devrait se traduire logiquement par une amélioration des recouvrements d'orbitales et donc de la mobilité des électrons. Il est ainsi difficile d'y puiser la provenance du pic de résistivité. De façon générale, le comportement de la résistivité est peu conventionnel. On observe dans le $Cu(NCS)_2$ une disparition du pic dans la phase normale vers 100 K avec une augmentation de la pression. Si l'on s'attarde à la région entre 30 K et 10K, on remarque que la résistivité décroît de façon quadratique avec la température. Cette observation force la comparaison avec les systèmes à fermions lourds et les métaux de transition qui possèdent de fortes corrélations électrons-électrons.

3.3 Résonance Magnétique Nucléaire

Les mesures de RMN sont sans contredit les plus communes dans l'étude des organiques. La raison pour cela est fort simple : la RMN sonde les fluctuations magnétiques de basse énergie qui sont présentes lors des transitions de phase souvent observées dans ces composés[2]. Ces fluctuations sont fondamentales du point de vue des comportements électroniques, il est ainsi logique d'avoir une provision de mesures pour l'établissement et la confrontation des résultats d'un modèle. Regardons les mesures de taux de relaxation pour le $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ et le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ (tiré de [14].) à la figure 10.

On voit rapidement que le regime fluctuatif de ces composés est fort particulier. Il est en effet identique (du point de vue RMN du moins) sur une grande plage de températures. De 300 K à environ 70 K, on perçoit l'amorce des fluctuations (par accroissement de $(T_1T)^{-1}$) pour tous les composés et rien ne semble présager la différenciation qui suit. Vers 50 K, les composés $Cu(NCS)_2$et $Cu[N(CN)_2]Br$ vont eux vers un regime type pseudo-gap et le $Cu[N(CN)_2]Cl$ vers une tran-

[2] D'un point de vue pratique, il faut aussi préciser que ce type de mesure peut se réaliser sur de très petits échantillons, alors que le choix d'autres méthodes peut s'avérer impossible.

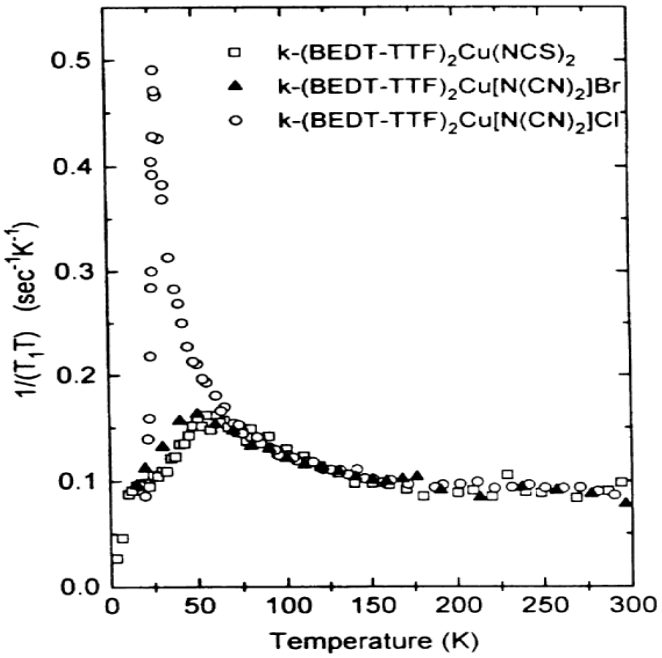

Figure 10 : $(T_1T)^{-1}$empirique pour les trois composés. Remarquer les similarités entre le $Cu(NCS)_2$et le $Cu(N(CN)_2)Br$.

sition antiferromagnétique isolante qui est observée aux environs de 27K. Ce comportement est fort intéressant. En effet, tous ces composés ont une surface de Fermi presqu'identique et un bref coup d'oeil à la figure 7 nous rappelle que le nesting ne peut être tenu responsable des fluctuations. Toutes les mesures de RMN confirment aussi la presence de forts moments magnétiques locaux, trahissant de fortes corrélations électron-électron. Alors pourquoi dans un cas se dirigent-on vers un pseudo-gap alors que dans l'autre c'est l'AF ? La réponse est loin d'être évidente, surtout quand, contrairement à McKenzie [17], on écarte les modifications structurales de l'ensemble-solution. En effet, d'intéressantes mesures à l'aide de neutrons [18] et de rayons-x [27] n'ont révélé pratiquement aucunes modifications structurales en température et en pression qui puissent expliquer cette

différeciation. Comme nous le verrons au chapitre des résultats, une différence basée sur les intégrales de saut permet de voir en gros le comportement fluctuatif. Sur la base de cette hypothèse, il est possible de trouver un lien entre la valeur de l'intégrale de saut inter-dimères de même orientation et la possibilité de pressentir des fluctuations AF au lieu d'un pseudo-gap. Du point de vue de notre modélisation des composés, ceci est équivalent à conférer un caractère plus unidimensionnel

au composé $Cu[N(CN)_2]Cl$ qu'au composé $Cu(NCS)_2$.

Chapitre 4
Le Modèle de Hubbard

Jusqu'à ce jour, une seule étude théorique du magnétisme des organiques de la phase kappa a été menée. Bien qu'ayant des preuves empiriques plus que suffisantes, Kino et Fukuyama [1] n'ont mené qu'une étude Hartree-Fock qui ne peut ni prendre en compte les fortes corrélations électroniques observées ni bien sûr les décrire. La considération du terme suivant, le terme RPA, revient quant à lui à violer le théorème de Mermin-Wagner (M-W) en prévoyant à tort une transition de phase avec ordre à longue portée en 2D. La méthode Auto Cohérente à Deux Particules (ACDP), mise au point par Vilk et Tremblay [28], permet d'utiliser des fonctions de réponse RPA sans violer le théorème de M-W. C'est par la renormalisation de l'interaction de spin U_{sp} que le théorème de M-W est respecté. Nous verrons donc l'essentiel dans les prochaines sections sur l'hamiltonien de Hubbard en tant que tel ainsi qu'une description de la méthode ACDP et son application au calcul de T_1^{-1}.

4.1 L'hamiltonien de Hubbard

Cet hamiltonien a été proposé par Anderson en 1987 pour tenter de décrire et d'expliquer les propriétés des supraconducteurs à haute température de transition (HT_c). Ce modèle prend en compte à la fois la mobilité des électrons par l'inclusion d'un terme cinétique et leurs corrélations par celle d'un terme local. Voici son expression en seconde quantification pour un système bidimensionnel à une bande :

$$H = -\sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} t_{ij} \quad \left(c^{\dagger}_{i\sigma}c_{j\sigma} + c^{\dagger}_{j\sigma}c_{i\sigma}\right) + U\sum_{i} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}. \tag{4.1}$$

L'opérateur $c_{i\sigma}$ détruit un électron de spin σ au site i alors que son complexe conjugué $c^{\dagger}_{i\sigma}$ en crée un. Le premier terme est de nature purement cinétique, la somme portant sur les sauts aux premiers voisins avec une amplitude de saut t_{ij}. Le second terme porte sur les interactions électron-électron de nature locale (dans l'espace direct). Il sert à décrire le fait que la coexistence de deux électrons

de spins opposés sur un même site coûte une énergie U et correspond donc à une configuration défavorable énergétiquement. Les amplitudes de saut t_{ij} nous sont fournies par nos calculs de bande tels que décrits au chapitre 2.

Le choix du modèle de Hubbard pour tenter de décrire ces composés a déja été fait par Kino et Fukuyama [1] qui ont alors traité le terme local par un simple Hartree-Fock sur un modèle a quatre bandes. Certains points intéresssants ressortent de leurs calculs. Le premier est sans doute le fait que l'ordre AF qu'ils obtiennent s'organise entre dimères plutôt qu'entre molécules. Ceci renforce l'hypothèse de la validité du modèle du dimère pour ces composés, bien que l'obtention d'AF par ces calculs soit discutable. L'autre point intéressant consiste en la diminution du recouvrement de bandes lorsque U augmente, se traduisant par une diminution de l'espace de phase. Ce dernier est le résultat direct de leur calcul de bande Hartree-Fock avec des valeurs de U plus grandes et, à mon avis, ne doit etre pris qu'à titre qualitatif. Des mesures optiques offrent des valeurs d'interaction de l'ordre de 1 eV, ce qui implique des valeurs de U trop grandes pour être traitées au niveau Hartree-Fock. En effet, de telles valeurs de U extraites de mesures devraient tenir compte d'un écrantage qui n'est pas proprement traité a l'ordre Hartree-Fock. Le passage à l'ordre suivant, l'approximation de phase aléatoire (RPA) pose à son tour un problème. La prise en compte de telles valeurs d'interaction va vite se traduire par une transition de phase à température finie, laquelle est ici interdite puisque le système est bidimensionnel. C'est le théorème de Mermin-Wagner qui encadre cette interdiction. Nous avons donc un modèle qui semble inclure les caractéristiques requises pour s'appliquer à ces composés, mais un problème théorique de taille pour l'appliquer au calcul de fonctions de corrélations décrivant le comportement des électrons. Pour ce faire, Vilk et Tremblay ont developpé une méthode, la méthode ACDP, qui nous permet de prendre proprement en compte l'écrantage et de renormaliser l'interaction U nue a une valeur telle que la transition de phase ne s'opère pas.

4.2 La méthode ACDP et le Calcul de T_1^{-1}

4.2 a) La Méthode ACDP : Survol de l'Essentiel

Comme nous venons de le dire, la méthode ACDP (voir [29], [28] & [10]) nous permet de prendre en compte ce que l'on appelle l'écrantage de Kanamori-Brueckner.

Ainsi, à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation en fréquences de Matsubara, on peut déduire les règles de somme suivantes :

$$\langle n_\uparrow^2 \rangle + \langle n_\downarrow^2 \rangle - 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q},iq_n} \underbrace{\frac{\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}{1 - \frac{U_{sp}}{2}\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}}_{\chi_{sp}(\mathbf{q},iq_n)} \tag{4.2}$$

$$\langle n_\uparrow^2 \rangle + \langle n_\downarrow^2 \rangle + 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle - n^2 = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q},iq_n} \underbrace{\frac{\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}{1 + \frac{U_{ch}}{2}\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}}_{\chi_{ch}(\mathbf{q},iq_n)} \tag{4.3}$$

L'on reconnaît vite le remplissage de bande $n = \langle n_\uparrow \rangle + \langle n_\downarrow \rangle = \langle n_\uparrow^2 \rangle + \langle n_\downarrow^2 \rangle$ car, comme ce sont des fermions, $n_\sigma = 0, 1$. Les fréquences de Matsubara sont ici bosoniques, i.e. $iq_n = i2\pi nT$ et $\mathbf{q}$ les vecteurs d'onde du réseau à N sites. Notez que dans les calculs numériques de cette étude, nous avons plutôt effectué une intégration qu'une somme discrète. Il est aussi important de souligner que l'intégrale sur $\mathbf{q}$ s'étend sur la zone de Brillouin étendue, tel que prescrit au chapitre 2.

De là, nous pouvons récrire les équations 4.2 et 4.3 :

$$n - 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q},iq_n} \frac{\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}{1 - \frac{U_{sp}}{2}\chi_o(\mathbf{q},iq_n)} \tag{4.4}$$

$$n + 2\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle - n^2 = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q},iq_n} \frac{\chi_o(\mathbf{q},iq_n)}{1 + \frac{U_{ch}}{2}\chi_o(\mathbf{q},iq_n)} \tag{4.5}$$

L'expression de $\chi_o(\mathbf{q},iq_n)$ quant à elle s'écrit en prenant la distribution de Fermi-Dirac $n_f\left(\epsilon(\mathbf{k})\right)$

$= \frac{1}{1+e^{\beta(\epsilon(\mathbf{k})-\mu)}}$ avec $\beta = \frac{1}{T}$:

$$\chi_o(\mathbf{q},iq_n) = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{\Omega} d\mathbf{k}\frac{n_f\left(\epsilon\left(\mathbf{k}\right)\right) - n_f\left(\epsilon\left(\mathbf{k}+\mathbf{q}\right)\right)}{q_n^2 + \left[\epsilon\left(\mathbf{k}+\mathbf{q}\right) + \epsilon\left(\mathbf{k}\right)\right]^2} \tag{4.6}$$

où Ω désigne la zone d'intégration sur la Z.B. doublée et où nous avons pris en compte que $\chi_o(\mathbf{q},iq_n)$ peut être réécrite de façon purement réelle [28].

On ne se trompe pas en disant que la physique de la méthode ACDP se trouve dans la fonction de corrélation $\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle$, qui informe sur l'ampleur de la double occupation, et donc sur les corrélations électron-électron, qui nous le croyons, sont la source des comportements observés. Une chose cependant manque dans le système d'équations ci-haut ; comment calculer cette fonction de corrélation ? Vilk a trouvé la solution, fort intuitive, qui est équivalente à poser l'ansatz suivant :

$$U_{sp} = \frac{\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle}{\langle n_\uparrow \rangle \langle n_\downarrow \rangle} U \tag{4.7}$$

Il s'agit donc d'une pondération entre le cas sans interactions et le cas couplé par l'entremise des densités électroniques calculées. On voit ainsi que la combinaison de 4.2 et 4.7 nous fournit un système auto-cohérent d'où $\langle n_\uparrow n_\downarrow \rangle$ et U_{sp} peuvent être obtenus ou calculés.

Voyons un peu maintenant en quoi la renormalisation de U_{sp} par la méthode ACDP nous permet d'éviter la transition de phase. Tout d'abord, rappelons que cette méthode dérive d'une théorie d'ondes planes et qu'il est impossible de l'appliquer très près d'une transition de phase. La méthode nous permet plutôt de sonder ce qui est appelé le régime classique renormalisé ou quasi-transition. La transition est alors imminente. Notre cas est cependant différent des précédentes applications de la méthode aux HT$_c$. Jackson [30] obtient des régimes classiques renormalisés clairs dans son étude ; ceci provient principalement du fait que la surface de Fermi dans son cas présente un nesting souvent presque parfait. Nous verrons un peu plus loin que ce n'est pas notre cas et que l'effet des fluctuations s'interprète différemment.

Revenons donc à notre discussion du régime classique renormalisé. Des équations ci-haut, on voit que la forme RPA nous ramène au critère dit de Stoner qui prescrit la stabilité du gaz d'électrons dans une phase normale paramagnétique. En effectuant le prolongement analytique $iq_n \longrightarrow \omega + i\eta$

et en posant $\chi_o^{"}(\mathbf{q},\omega) \longrightarrow 0$ lorsque $\omega \longrightarrow 0$ on obtient :

$$\chi_o^{'}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} P \int_{\Omega} d\mathbf{k} \frac{n_f\left(\epsilon\left(\mathbf{k}+\mathbf{q}\right)\right) - n_f\left(\epsilon\left(\mathbf{k}\right)\right)}{\omega + \epsilon\left(\mathbf{k}\right) - \epsilon\left(\mathbf{k}+\mathbf{q}\right)} \tag{4.8}$$

Et de là le critère de Stoner s'exprime :

$$\lim_{\omega \longrightarrow 0} \frac{\chi_o^{'}(\mathbf{q},\omega)}{1 - \frac{U_{sp}}{2}\chi_o^{'}(\mathbf{q},\omega)} \tag{4.9}$$

Cette dernière équation nous dit que losrque l'interaction U_{sp} s'approche d'une certaine valeur, le dénominateur tend à s'annuler et $\chi_{sp}^{'}(\mathbf{q},\omega)$ diverge au vecteur d'onde où la fonction est maximale. Cette valeur de U critique (non-renormalisée) est donnée simplement par :

$$U_c = \frac{2}{\chi_o^{'}(\mathbf{q}_{\max},0)} \tag{4.10}$$

On pourrait remplacer $\chi_o^{'}(\mathbf{q}_{\max},0)$ par son expression en fréquences de Matsubara, les deux étant égales ici. Pour notre susceptibilité, les maximums absolus sont à $\mathbf{q}_{\max} = (\pi, \pi - \delta)$ et un maximum relatif se trouve à $\mathbf{q}_{\max} = (\pi, 0)$ comme le montrent les courbes de niveau de la figure 11.

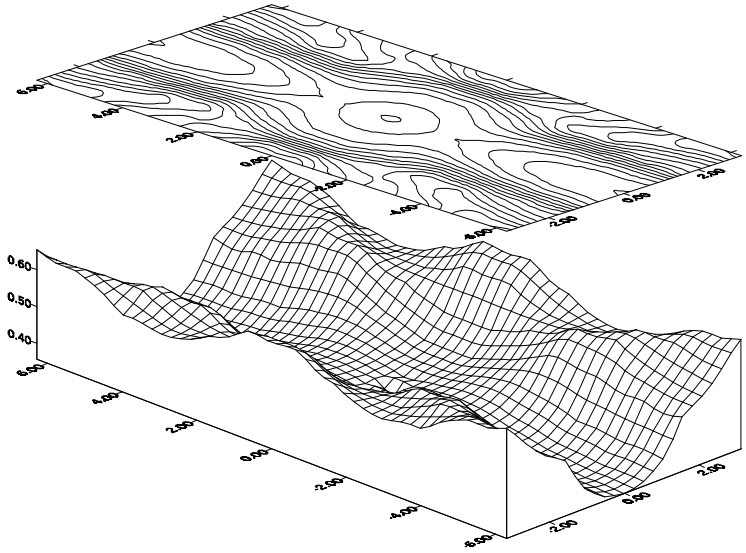

Figure 11 : Tracé des courbes de niveau de $\chi_o(q,0)$ à $\beta = 7$ pour le composé Cl.

Nous savons que l'application de la méthode ACDP a pour effet de renormaliser l'interaction nue

U à une valeur tenant compte de l'écrantage que l'on a appelée U_{sp}. On peut ainsi revoir l'affirmation établissant que la méthode respecte le théorème de Mermin-Wagner en prévenant l'égalité entre U_{sp} et U_c. Bien que dépendant de la structure de bande, de la valeur de U nue de départ et de la température, la valeur effective d'interaction ne rattrape jamais la valeur critique paramagnétique. Dans son étude, Jackson [30] trouve qu'elles sont souvent très rapprochées ce qui est loin d'être notre cas ici. Le régime classique renormalisé peut ainsi se voir comme l'émergence d'une infime échelle d'énergie caractérisée par une différence $\delta U = U_c - U_{sp}$ petite, et, qui plus est, petite par rapport à la température T. On veut en effet que la longueur de corrélation du système soit plus grande que la longueur d'onde thermique de de Broglie pour que les fluctuations AF deviennent importantes. Cette dernière condition signifie aussi que c'est la première fréquence de Matsubara, $q_n = 0$ régissant le régime classique, qui domine sur les fréquences suivantes que l'on peut relier aux effets quantiques. On trouve dans [28] une discussion détaillée des résultats suivants : on peut démontrer que dans ce régime classique renormalisé la longueur de corrélation AF ξ croît exponentiellement et que $\xi \propto 1/\sqrt{\delta U}$.Dans notre cas, la figure 12 nous montre clairement que la valeur renormalisée de l'interaction ne deviendra jamais très proche de la valeur critique, même pour des interactions nues très grandes. Ceci se traduit par un faible régime fluctuatif et des longueurs de corrélation insuffisantes pour parler de quasi-transition.

L'utilisation de très grandes interactions nues est ici requise pour tenter d'atteindre le régime fluctuatif mais aussi pour se rapprocher des valeurs de U généralement acceptées pour ces composés. Dans notre cas la valeur $U = 14t_1$ (environ 0,75 eV) est requise et on ne sent presque pas les fluctuations. Le prochain chapitre nous montre que les résultats de nos calculs numériques nous donnent en gros le bon comportement aux hautes températures du taux de relaxation T_1^{-1}. Il faut rappeler que le "nesting" aurait favorisé les fonctions de corrélation qui nous auraient mené à un régime fortement fluctuatif.

4.2 b) Le Taux de Relaxation T_1^{-1}

Nous présentons ici une discussion couvrant les points de RMN requis pour la poursuite de l'étude et, principalement, à la compréhension du chapitre suivant. On trouve aussi une discussion détaillée

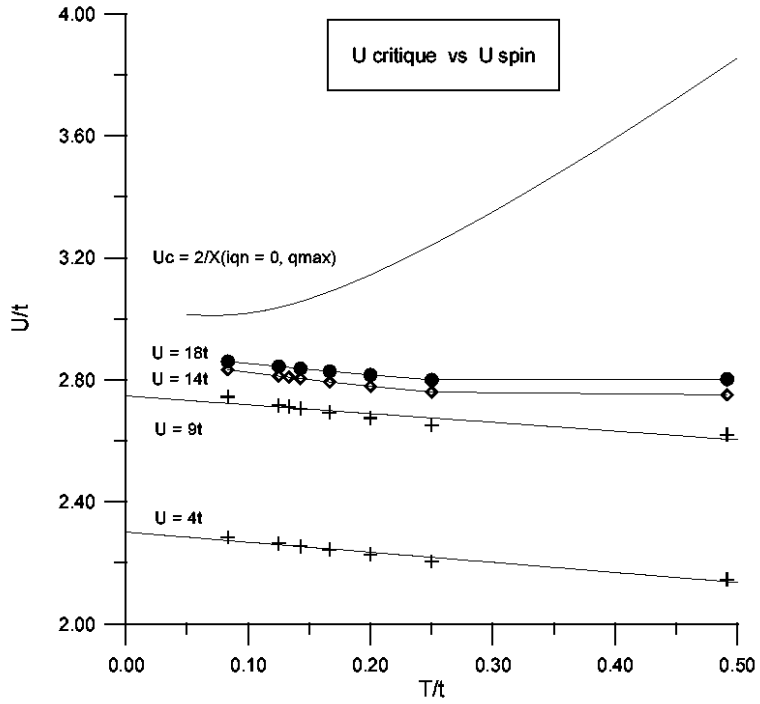

Figure 12 : Graphique présentant U_c et U_{sp} (ordonné) pour plusieurs valeurs d'interactions de départ sur une plage de températures T / t_1 ϵ[0, 0.5].

des équations et démonstrations dans plusieurs ouvrages dont une dans le cadre de la méthode ACDP dans le mémoire de Francis Jackson [30].

L'idée derrière les mesures de taux de relaxation est de sonder le spin des électrons pour en extraire de l'information sur leur environnement du point de vue magnétique. On polarise les spins par un champ statique selon un axe de quatification **z** ce qui a pour effet de lever la dégénérescence sur les états $|m\rangle$ (Effet Zeeman) qui sont séparés par une énergie ω_o donnée par la fréquence de Larmor. L'application d'une faible perturbation, en l'occurence ici un champ magnétique oscillatoire, a pour effet de stimuler les spins qui s'éloignent momentanément de leur équilibre statique. Or, le temps de relaxation spin-réseau T_1 est précisément une mesure de ce retour à l'équlibre et porte l'information sur tout ce qui influence ce retour à l'équlibre. Les corrélations entre les électrons

influençant évidemment ces derniers, les mesures de RMN procurent donc beaucoup d'information sur le magnétisme dans le système.

Voyons ceci plus en détails. Considérons N spins nucléaires $I = \frac{1}{2}$ dotés d'états propres notés $|-\rangle$ et $|+\rangle$, référant à l'orientation du spin par rapport à l'axe de quantification **z.** Les spins sont alors vus comme plongés dans un champ magnétique $B_o\mathbf{z}$. Le taux de relaxation T_1^{-1}est alors relié aux probabilités de transition W_{+-} et W_{-+} entre ces états. Ce qui nous intéresse à partir d'ici, c'est l'étude de la perturbation décrite par l'hamiltonien d'interaction hyperfine

$$H_1(t) = -A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} \tag{4.11}$$

décrivant l'interaction entre le champ hyperfin et les électrons. Dans ce terme, A est le champ hyperfin et $\mathbf{S}$ le spin électronique. Le champ hyperfin A est ici une constante dû au fait qu'il n'est significatif qu'à l'échelle des noyaux voisins ce qui est petit par rapport au pas du réseau[3]. La physique de la RMN est donc contenue essentiellement dans ce terme perturbateur. On sait que l'on peut exprimer le taux de transition W_{-+} par la relation suivante

$$W_{-+} = \frac{A^2}{4N}\sum_{\mathbf{q}}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega_o t}\langle S_-\,(\mathbf{q},t)\,S_+\,(-\mathbf{q},0)\rangle \tag{4.12}$$

qui fait intervenir la fonction de corrélation spin-spin $\langle S_-\,(\mathbf{q},t)\,S_+\,(-\mathbf{q},0)\rangle$.

L'expression pour le taux de transition inverse étant simple à déduire de 4.12, le taux de relaxation T_1^{-1}se récrit donc

$$T_1^{-1} = W_{+-} + W_{-+} = \frac{A^2}{N}\sum_{\mathbf{q}}\int_0^{+\infty} dt\, e^{-i\omega_o t}\left[\langle S_+\,(\mathbf{q},t)\,S_-\,(-\mathbf{q},0)\rangle + c.c.\right] \tag{4.13}$$

Le théorème de fluctuation-dissipation nous permet de relier la transformée de Fourier de la fonction de corrélation à la partie imaginaire de la susceptibilité de spin par la relation suivante

$$\chi''_{sp}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\omega}{2T}\int_0^{+\infty} dt\, e^{-i\omega_o t}\left[\langle S_+\,(\mathbf{q},t)\,S_-\,(-\mathbf{q},0)\rangle + c.c.\right] \tag{4.14}$$

[3] Le facteur de forme $A(\mathbf{q})$ est donnée par la transformée de Fourier du champ hyperfin. Comme nous avons ici un champ sans dépendance spatiale, il en découle un facteur de forme constant.

où la limite haute température de l'expression a été prise. De là

$$T_1^{-1} = \frac{A^2 T}{N} \sum_{\mathbf{q}} \lim_{\omega \longrightarrow 0} \frac{\chi''_{sp}(\mathbf{q},\omega)}{\omega} \tag{4.15}$$

C'est cette dernière expression que nous avons utilisée afin de calculer les taux de relaxation de nos composés. Dans notre cas, la somme sur les vecteurs d'onde a été remplacée par une intégrale sur les vecteurs d'onde appartenant à la zone de Brillouin doublée. Les valeurs de $\chi''_{sp}(\mathbf{q},\omega)$ ont pour leur part été obtenues par le calcul en premier lieu des susceptibilités en fréquence de Matsubara pour ensuite effectuer le prolongement analytique $iq_n \longrightarrow \omega + i\eta$ par l'entremise d'une technique par approximants de Padé. Une précaution doit être prise du point de vue des calculs numériques face à la prise en compte de la limite de l'équation 4.15 et l'évaluation à $\mathbf{q} = 0$. Il faut prendre la limite $\omega \longrightarrow 0$ en premier afin d'assurer le bon comportement de la susceptibilité.

Chapitre 5
Résultats des Calculs Numériques

Nous avons calculé les taux de relaxation pour une plage étendue de valeurs d'interaction, souvent fortes, et de température. Le régime fluctuatif observé en RMN à la figure 10 commence à différer pour les deux composés à environ 50 K. Sur notre échelle d'énergie, ceci correspond à $\sim \beta = 12$ [4] ce qui est considérablement bas. La figure 13 nous montre les résultats pour le taux de relaxation du Cl à diverses valeurs d'interaction nue. Les calculs ont été faits à l'aide de la valeur de U_{sp} et non de cette valeur qui n'aurait été qu'une simple RPA. Un point frappant est que malgré des interactions nues très fortes, jusqu'à $U = 9t$, les fluctuations demeurent faibles. Des calculs comlémentaires, exploitant le possible caractère 1D responsable de la plus grande susceptibilité magnétique du Cl précédemment décrit, ont montré que la fonction de Lindhard, bien qu'ayant un maximum relatif en bord de zone et à $(0, \pi)$ n'atteint jamais de valeurs qui permettraient une comparaison avec le régime fluctuatif obtenu pour les cuprates. Les paramètres de saut alors utilisés étaient ($\frac{t_1}{t_2} = \frac{1.0}{0.5}$), ce qui est bien au-delà des valeurs calculées admises de saut pour ce composés. Même dans ces cas extrêmes la fonction $\chi_o(\mathbf{q}, iq_n)$ ne nous fournit pas de pure régime classique renormalisé. Notez que l'anomalie observée dans nos courbes, présentes pour les deux composés demeure inexpliquée. Rien de ce que l'on connaît ne peut être tenu responsable de cette anomalie. Les intégrations, effectuées à une précision de 10^{-8} ne sont visiblement pas en cause. Reste tout de même que l'on obtient des facteurs de Stoner multipliant par un facteur entre 10 et 15 les susceptibilités nues. La figure 14 nous montre le comportement en loi de Korringa pour le composé Cl tel que nous l'avons calculé. Sachant que $(T_1 T)^{-1} = cte$ pour un métal, ont voit qu'à haute température, même pour des interactions fortes, le comportement est sensiblement métallique. C'est d'ailleurs la tendance générale observée à la figure 10 du chapitre 3.

Une différence fondamentale se situe au niveau du comportement en loi de Korringa du $Cu(NCS)_2$ et du Cl. Comme nous le verrons sur une prochaine figure, il est impossible dans le cadre de notre

[4] La valeur $\beta = 12$ à $50K$ correspond à une valeur de $t_1 = t_{b1}/2 \simeq 0,052eV$.

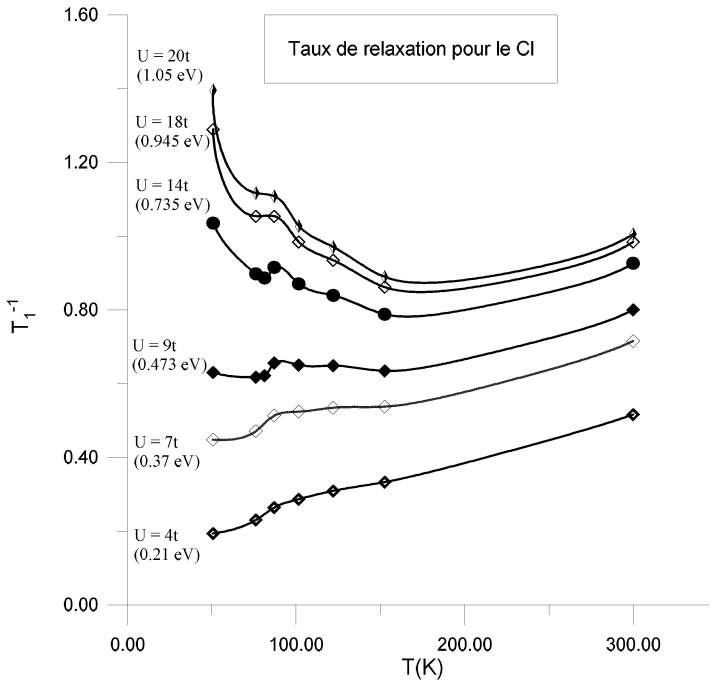

Figure 13 : Taux de relaxation T_1^{-1} calculé pour le Cl en unités relatives de $\pi A^2 T$

modèle de réconcilier les deux à haute température, jusqu'à environ 70K comme cela devrait être. Une modélisation en pression et en température serait possible si des données précises étaient disponibles sur les paramètres de réseau. Il n'y a pas consensus sur la manière dont, par exemple, les dimères "glissent'" les uns par rapport aux autres en pression. Qui plus est, de tels calculs se devraient d'être auto-cohérents, les intégrales de hopping variant évidemment avec les recouvrements d'orbitales. Tenter de combiner cette auto-cohérence avec celle exigée par la méthode ACDP pose des problèmes de convergence à prime abord peu évidents. Une autre difficulté, intrinsèque celle-ci, vient du fait que l'on doit appliquer des valeurs de départ pour les interactions nues plus grandes que ce qui concerne la plage de validité de la méthode ACDP[5].

Un coup d'oeil à la figure 15 nous montre bien que le $Cu(NCS)_2$ tend vers un amortissement des fluctuations, comme ces résultats le montrent. Alors que le Cl arrive à redresser la courbe vers les basses températures, le $Cu(NCS)_2$ possède un taux de relaxation qui s'amenuise. Une constatation

[5] En effet, l'interaction "maximum" logiquement permise pour la méthode ACDP est de l'ordre de la largeur de bande ce qui est considéré du couplage intermédiaire. [31].

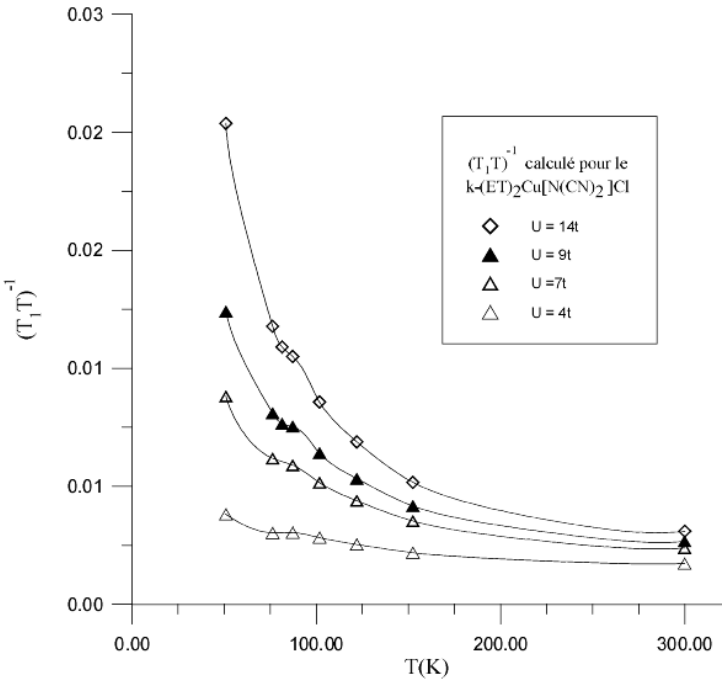

Figure 14 : $(T_1T)^{-1}$ calculé pour le Cl pour plusieurs interactions en unités relatives de πA^2.

intéressante peut être faite sur les graphes de T_1^{-1} des deux composés. Le composé Cl, à l'aide de fortes interactions, présente une pente de plus en plus prononcée, en plus d'un léger décalage, qui diffère du profil des courbes du $Cu(NCS)_2$ qui décroissent de manière similaire peu importe la force du couplage. La source de ceci se trouve en fait dans la fonction $\chi_o(\mathbf{q},iq_n)$ du Cl qui possède des pics plus prononcés et qui augmentent plus rapidement au fur-et-à-mesure que la température diminue. La fonction de Lindhard $\chi_o(\mathbf{q},iq_n)$ du $Cu(NCS)_2$ par contre se comporte sans grande divergence. Ce dernier fait était d'ailleurs évident lorsque l'on s'attardait aux temps de calculs du $Cu(NCS)_2$ qui étaient d'environ 20% moins longs.

La figure 16, qui présente les résulats du calcul du $(T_1T)^{-1}$ pout le $Cu(NCS)_2$, nous montre un comportement purement métallique à $U = 4t$, qui pourtant fournissait de clairs régimes classiques renormalisés dans les cuprates. L'amortissement des fluctuations est ici peu évident par le fait que les plages de température couvertes ne vont pas assez bas. L'absence de données à 300 K et à plus basses températures sont dues à d'incontournables difficultés numériques liées aux approximants

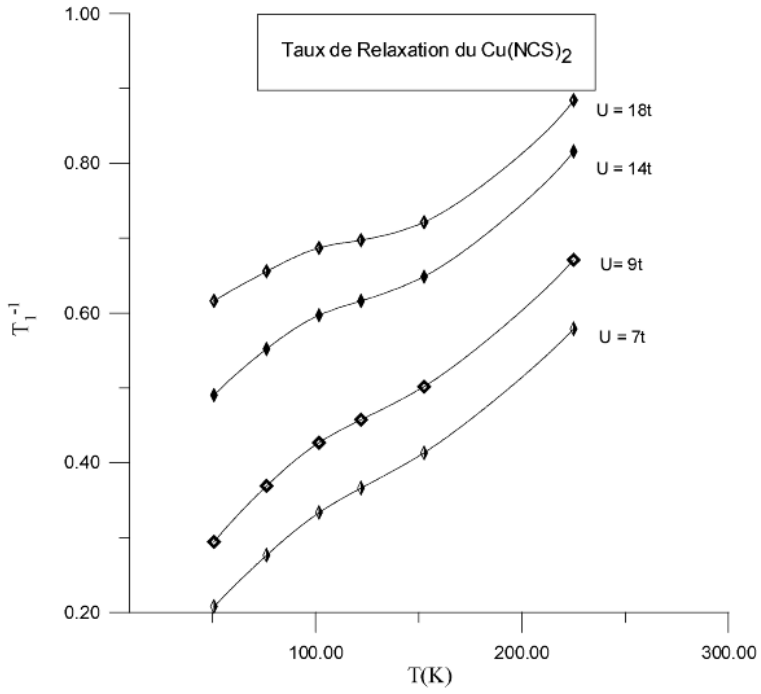

Figure 15 : Taux de relaxation T_1^{-1} calculé pour le $Cu(NCS)_2$ en unités relatives de $\pi A^2 T$

de Padé utilisés pour le prolongement analytique $iq_n \longrightarrow \omega + i\eta$.

Aux basses températures, les fonctions sont piquées et l'intégration aux précisions requises pour utiliser les approximants de Padé est peu fiable. Quant aux hautes températures, comme à 300 K, l'espacement des fréquences de Matsubara, toutes situées sur l'axe imaginaire [32] [33], est très grand (car $\propto T$) ce qui pousse le prolongement analytique par cette méthode à ne plus être stable.

Si l'on compare finalement les courbes de T_1^{-1} pour les deux composés, la différenciation est encore plus marquée. La figure 17 met en relief la tendance générale qui est tout de même dissemblable de ce qui ressort de l'expérience. Nous avons de plus choisi les valeurs de U offrant les courbes les plus comparables à l'expérience. On arrive pas à concilier les deux courbes à haute température, dû au fait précédemment relaté que la susceptibilité nue des deux composé ne change pas au même taux en variant la température. Donc même sans interaction, nous n'aurions pas le comportement voulu entre 300 K et 70 K.

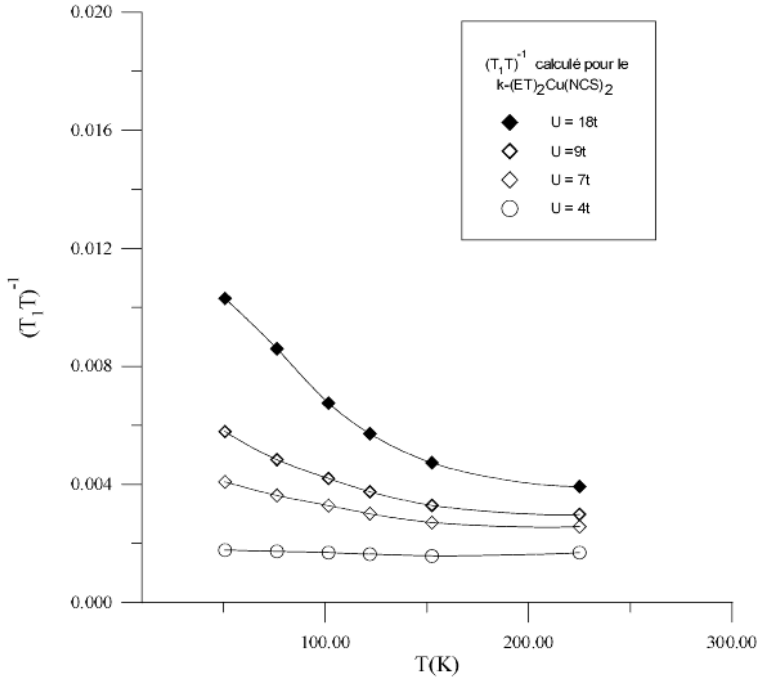

Figure 16 : Graphe de T_1^{-1} pour le $Cu(NCS)_2$ pour différentes valeurs d'interactions.

La physique de nos composés semble ainsi plutôt du côté du couplage fort. L'utilisation de la méthode ACDP dans de tels régimes de paramètres et sur deux bandes était un exercice passionnant qui nous amène à tirer des conclusions utiles pour une étude dans un cadre théorique différent.

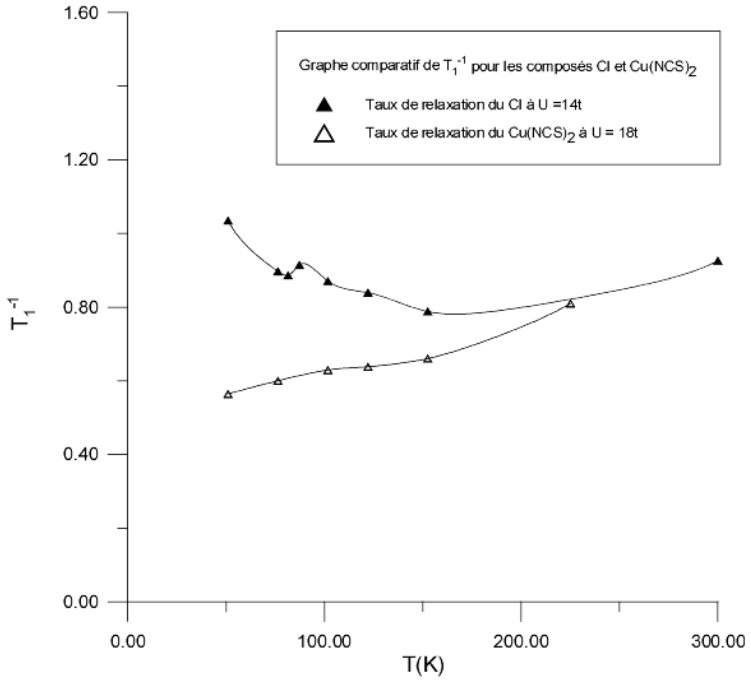

Figure 17 : Graphe de T_1^{-1} regroupant les deux composés.

Chapitre 6
Conclusion

Par le présent travail, nous avons démontré plusieurs points importants tant du point de vue de la compréhension des organiques en phase kappa que de celle de l'application de la méthode ACDP. À tout le moins, nous avons aidé à confirmer certaines propriétés du modèle et des composés d'un point de vue RMN.

Revenons sur le modèle. Nous avons appliqué le modèle de Hubbard avec la méthode ACDP (valide pour les couplages faibles à intermédiaires) dans le but de calculer ${T_1}^{-1}$ et de comparer aux résultats expérimentaux de RMN pour les composés $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ (Cl) et $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ ($(NCS)_2$). Expérimentalement, le $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ présente une tendance à l'AF vers les basses températures alors que le $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$ semble se diriger vers un régime pseudogap. Aux hautes températures ($70K < T < 300K$), les mesures confirment que $(T_1T)^{-1}$ est identique pour les deux composés. Or, les figures 15 et 16 nous indiquent que sur cette plage de température, l'interaction ne change pratiquement pas l'allure du taux de relaxation qui ne voit que sa valeur absolue modifiée. De plus, ces mêmes courbes n'ont pas la même forme chez les deux composés. Ceci diffère grandement des résultats expérimentaux. La seule différence entre les composés lors de la modélisation est l'anisotropie exprimée dans la structure de bande. Dans les deux cas, nous avons utilisé le modèle du dimère sur réseau rectangulaire avec l'approximation $t_p = t_{p'}$ qui modifie la surface de Fermi en refermant les gaps vers $\Gamma - Z$ en bord de zone (voir figure 7). Ceci pourrait avoir certaines conséquences sur l'emboîtement (voir Mayaffre [15]) si ce dernier jouait un rôle vers les basses températures. Nous ne croyons cependant pas que l'emboîtement soit un facteur prépondérant à l'apparition des fluctuations, ce qui renforce la validité de notre approximation de la structure de bande.

Les calculs numériques avec la méthode ACDP se sont aussi révélés très stables malgré l'emploi de valeurs d'interaction au-delà du régime intermédiaire. De nombreuses étapes de nos calculs telles que les intégrations sur les vecteurs d'onde ont été corroborées par des méthodes alternatives (ici

des sommes discrètes) afin de valider nor résultats numériques. La plus grande incertitude vient de l'approximation de Padé (pour le prolongement analytique numérique) aux hautes températures. Dans cette région, les fréquences de Matsubara sont plus distancées ce qui aurait pu fausser les calculs. Toutefois, les calculs par approximant de Padé avec de grandes marges d'erreur se traduisent par des valeurs fortement divergentes, ce que nous n'avons pas observé. Les valeurs fournies pour le prolongement analytique étaient précises à 10^{-8}, ce qui allongeait dramatiquement les calculs ACDP mais nous assurait la stabilité de l'approximant. Nous pouvons affirmer que nous avons entièrement confiance en nos calculs et à notre méthodologie.

Mais alors, qu'est-ce qui ne va pas ? Peut-on questionner la structure de bande ? À notre avis, pas vraiment. Notre modélisation retient les caractéristiques de la surface de Fermi confirmées par des mesures de Shubnikov-de Haas. Les calculs de bande sont aussi on ne peut plus fiables. Nous pourrions donc être portés à questionner l'utilisation même du modèle de Hubbard. Si l'on s'attarde aux caractère fortement dimérisé du cristal et à la grandeur du pas de réseau, on ne peut sérieusement considérer des interactions à plus longue portée. Ces dernières sont sans doute fortement écrantées, ne contribuant que peu aux interactions. Ce serait donc une grande valeur de U réelle qui expliquerait ces résultats. Nos calculs, les mesures de Lefebvre et al. [2] et les forts moments magnétiques intrasites observés mènent à croire que c'est bel et bien la valeur de U qui se trouve à la limite couplage fort et non la méthode ACDP qui n'arrive pas à expliquer les résultats RMN. La méthode continue d'être valide pour les couplages faible à intermédiaire. Pour ces composés, un modèle de type Heisenberg est donc plus approprié. Qui plus est, comme Tremblay [34] faisait remarquer, dans un tel modèle, les termes importants seraient $J_1 = 4t_1^2/U$ et $J_2 = 4t_2^2/U$. Si t_2 est petit devant t_1(pour les deux composés), le terme J_2 devient négligeable et les courbes de $(T_1T)^{-1}$ pourraient se rapprocher à haute température.

Ce mémoire nous permet de tirer certaines conclusions sur les composés. Il semble ne faire aucun doute qu'un modèle à couplage fort soit requis pour expliquer les résultats RMN, notamment la transition antiferromagnétique isolante de Mott-Hubbard à 27 K pour le composé Cl. La validité du modèle du dimère est aussi évidente à la lumière de ces résultats. Enfin, une étude à l'aide d'un modèle de type Heisenberg constituerait une suite naturelle à ce mémoire afin de vérifier les hypothèses et les idées qui y ont été formulées.

Bibliographie

[1] H. Kino, H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Japan*, 47 : 2158, 1996.

[2] S. Lefebvre *et al. Phys.Rev.Lett.*, 85 : 5420, 2000.

[3] K. Oshima *et al. Phys.Rev.B*, 38(1) : 938, 1988.

[4] D. Jérome *et al. J. Phys. Lett.*, 74 : L95, 1980.

[5] J. Bardeen *et al. Phys. Rev.*, 108 : 1175, 1957.

[6] K.A.Muller J. Bednorz. *Physik B*, 64 : 189, 1986.

[7] P.W. Anderson G. Baskaran, Z. Zou. *Solid State Comm.*, 63 : 973, 1987.

[8] Y.M. Vilk et A-M. S. Tremblay. *J. Phys. I*, 7 : 1309, 1997.

[9] M. J. Rozenberg *et al. Phys.Rev.Lett.*, 68 : ,13 1995.

[10] Th. Prusschke *et al. Phys.Rev.B*, 47 : 3553, 1993.

[11] E.Canadell. *Comm. Privée*.

[12] J. Cauldfield *et al. J. Phys*, 6 : 2911, 1994.

[13] J. Wosnitza *et al. Phys.Rev.B*, 45 : 3018, 1992.

[14] A. Kawamoto *et al. Phys.Rev.B*, 52(21) : 15522, 1995.

[15] Hadrien Mayaffre. Thèse de doctorat, Orsay, 1996.

[16] A. Kawamoto *et al. Phys.Rev.Lett.*, 74(17) : 3455, 1995.

[17] Ross H. McKenzie. *Phys.Rev.Lett.*, 67 : 15522, 1995.

[18] A.J. Schultz *et al. J. Solid State Chem.*, 94 : 352, 1991.

[19] H. Posselt *et al. Solid State Comm.*, 92(7) : 613, 1994.

[20] J. Schmalian. cond.mat/9807042.

[21] M. Yoshimura *et al. Phys.Rev.B*, 43(16) : 13590, 1991.

[22] Yu.V. Sushko *et al. Solid State Comm.*, 87(11) : 997, 1993.

[23] M. Dressel *et al. Synth. Metals*, 85 : 1503, 1997.

[24] M. Dressel *et al. Phys.Rev.B*, 50 : 13603, 1997.

[25] M. Buravov *et al. J. Phys. France I*, 2 : 1257, 1992.

[26] S. Friemel *et al. Physica C*, 292 : 273, 1997.

[27] Arthur J. Schultz *et al. Physica C*, 234 : 300, 1994.

[28] A-M Daré, Y.M. Vilk et A-M. S. Tremblay. *Phys.Rev.B*, 53(21) : 14236, 1996.

[29] Anne-Marie Daré. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1994.

[30] Francis Jackson. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 1996.

[31] Junjiro Kanamori. *Prog.Theo.Phys.*, 30(3) : 275, 1963.

[32] A-M. S. Tremblay. *Notes de cours N-Corps,* 1997.

[33] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics,* 1986.

[34] A-M. S. Tremblay. *Comm. Privée*.