HAL
open science

Transport quantique dans les réseaux nanoscopiques

Vincent J.C. Pouthier

To cite this version:

Vincent J.C. Pouthier. Transport quantique dans les réseaux nanoscopiques. DEA. Université de Franche-Comté, 2010, pp.141. cel-00522010v2

HAL Id: cel-00522010

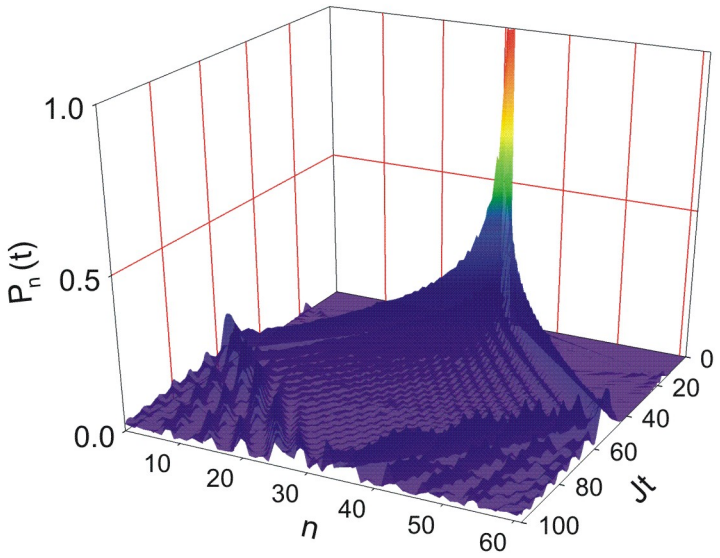
https://cel.hal.science/cel-00522010v2

Submitted on 22 Oct 2013

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

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

Transport Quantique dans les Réseaux Nanoscopiques



Vincent Pouthier - Chargé de Recherche CNRS

Equipe Dynamique des Structures Complexes
Institut UTINAM - UMR CNRS 6213

Table des matières

1 Introduction Générale **7**
1.1 Concept de Transport quantique . . . 7
1.2 Quelques exemples . . . 10
1.2.1 Excitons vibrationnels dans les hélices . . . 10
1.2.2 Excitons électroniques dans les J-agrégats . . . 11
1.2.3 Rôle des excitons électroniques dans la photosynthèse . . . 13
1.2.4 Transport électronique dans les nanostructures . . . 15

2 Modélisation du transport sur réseau **19**
2.1 Hamiltonien, Etats propres et Evolution . . . 19
2.2 Propagateur et Fonction de Green . . . 21
2.3 Fonction de Green et réponse linéaire . . . 23
2.4 Fonction de Green et théorie des perturbations . . . 26
2.5 Densité d'énergie, de courant et probabilité de survie . . . 29
2.6 Applications au transport dans un réseau idéal . . . 31
2.6.1 Opérateur d'évolution . . . 31
2.6.2 Densités et probabilité de survie . . . 32
2.6.3 Fonction de Green . . . 33

3 Méthode des fonctions de Green **39**
3.1 Fonction de Green d'un réseau présentant des défauts . . . 39
3.1.1 Cas d'un unique défaut . . . 39
3.1.2 Cas d'un ensemble de défauts . . . 41
3.2 Fonction de Green d'un réseau de taille finie . . . 43
3.2.1 Cas d'un réseau semi-infini . . . 43
3.2.2 Cas d'un réseau de taille finie . . . 44
3.3 Méthodes des projecteurs . . . 45
3.4 Applications . . . 46
3.4.1 Localisation au voisinage d'un défaut . . . 46
3.4.2 Relation de Lippmann-Schwinger . . . 49
3.4.3 Réflexion et transmission . . . 50
3.4.4 Notion de résonance . . . 51

4 Méthode des matrices de transfert **53**
4.1 Transmission et réflexion par un unique défaut . . . 53
4.1.1 Matrice de transfert . . . 53
4.1.2 Coefficients de réflexion et de transmission . . . 55
4.2 Généralisation à un ensemble de défauts . . . 56

5 Conductance Quantique **61**
5.1 Formule de Landauer . . . 61
5.2 Effet Aharonov-Bohm . . . 64
5.3 La jonction métal-molécule-métal . . . 67

6 Conductance dans les réseaux désordonnés **73**
6.1 Introduction . . . 73
6.2 Notion de localisation : interférences quantiques . . . 75
6.3 Conductance à travers un réseau désordonné . . . 76
6.3.1 Position du problème . . . 76
6.3.2 Cas du faible désordre . . . 78
6.3.3 Généralisation . . . 80
6.4 Réponse spectrale et fonction Green . . . 82
6.4.1 La réponse spectrale : une grandeur auto-moyennante . . . 83
6.4.2 Méthode des phases aléatoires . . . 83

7 Couplage avec un environnement **89**
7.1 Introduction . . . 89
7.2 Position du problème . . . 89
7.3 Equation maîtresse . . . 91
7.3.1 Expression de la RDM dans l'espace de Liouville . . . 91
7.3.2 Méthode des projecteurs et équation maîtresse . . . 92
7.3.3 Evolution pour la RDM . . . 96
7.4 Limite markovienne . . . 98
7.5 Diffusion quantique . . . 101
7.5.1 Etude de l'équation maîtresse dans le base des ondes planes . . . 102
7.5.2 Invariance translationelle dans l'espace de Liouville . . . 105
7.6 Un modèle simple de couplage bain / particule . . . 107

8 Problèmes et exercices **113**
8.1 Fonction de Green . . . 113
8.1.1 Exercice 1 . . . 113
8.1.2 Exercice 2 . . . 113
8.1.3 Exercice 3 . . . 113
8.1.4 Exercice 4 . . . 114
8.1.5 Exercice 5 . . . 114
8.1.6 Exercice 6 . . . 114
8.1.7 Exercice 7 . . . 114
8.2 Conductivité et Fonction de Green . . . 115
8.2.1 Relation entre la conductivité et la susceptibilité . . . 115
8.2.2 Expression générale de la conductivité . . . 116
8.3 Localisation . . . 117
8.3.1 Probabilité de survie . . . 117
8.3.2 Etats de surface et/ou de bord . . . 118
8.4 Conductance quantique : 2 résistances en série . . . 118
8.4.1 Première Partie . . . 118
8.4.2 Seconde partie . . . 120
8.5 Le problème du cluster attaché à un nano-fil . . . 121

8.5.1 Première Partie 121
8.5.2 Seconde partie 122
8.6 Etude d'une jonction métal-molécule-métal 123
8.6.1 Introduction 123
8.6.2 Conductance quantique 124
8.6.3 Localisation 126
8.7 Le graphe en forme de peigne 126
8.7.1 Questions préliminaires 126
8.7.2 Transmission à travers un réseau connecté à un second réseau 127
8.7.3 Transmission à travers un réseau connecté à deux réseaux 127
8.7.4 Transmission à travers un réseau connecté à trois réseaux 128
8.7.5 Transmission à travers un graphe en forme de peigne 128
8.8 Nanofils orthogonaux interconnectés 130
8.8.1 Préambule 130
8.8.2 Modèle 130
8.8.3 Hamiltonien effectif du réseau A 131
8.8.4 Fonction de Green 132
8.8.5 Transmission et Réflexion 132
8.8.6 Conductance Quantique 132
8.8.7 Localisation 132

A Opérateur densité **133**
A.1 Définitions 133
A.2 Matrice densité réduite 135
A.3 Espace de Liouville 135

B Equation maîtresse : systèmes non markoviens **139**
B.1 Introduction 139
B.2 Equation d'évolution locale en temps 140

Chapitre 1

Introduction Générale

1.1 Concept de Transport quantique

A l'équilibre thermodynamique, l'état macroscopique d'un système isolé est décrit par un ensemble de paramètres extérieurs (variables extensives) qui sont fixés par des contraintes extérieures. Les plus couramment utilisés en thermodynamique pour un fluide enfermé dans un récipient sont le volume V, le nombre de particules N et l'énergie E. Il est clair qu'il existe un grand nombre d'états microscopiques qui vérifient les contraintes extérieures, c'est-à-dire compatibles avec les valeurs fixées des paramètres extérieurs. Un tel état microscopique est alors qualifié d'état accessible au système. Le postulat fondamental sur lequel repose la physique statistique est alors le suivant : **pour un système isolé à l'équilibre macroscopique, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables**. Dans sa formulation moderne, ce postulat est basé sur l'existence d'une fonction extensive $S(E, x_1, x_2, x_3)$ des paramètres extérieurs (E, x_1, x_2, x_3), appelée Entropie. Il s'énonce alors de la façon suivante : **La distribution de probabilité des états microscopiques accessibles est celle qui rend l'entropie maximale compte tenu des contraintes extérieures imposées au système**.

Dans ces conditions, toute modification des contraintes extérieures appliquées au système le porte dans une configuration hors équilibre. Si ces contraintes maintiennent le système dans un état hors équilibre, celui-ci réagit en étant traversé par des flux : il est le siège de phénomènes de transport. A l'inverse, si des contraintes ayant été appliquées au système sont supprimées, celui-ci retournera à l'équilibre selon un mécanisme irréversible dit processus de relaxation. Pour illustrer simplement ces concepts de flux et de relaxation, considérons le cas simple de l'échange de particules entre deux systèmes. Ainsi, soient deux systèmes notés $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ initialement isolés et à l'équilibre thermodynamique. Le système i, d'énergie E_i et de volume V_i contient N_i particules. Son état d'équilibre est entièrement défini par son entropie $S_i(E_i, V_i, N_i)$. La réunion des deux systèmes formant un système isolé d'entropie $S(E, V, N)$, on a : $S = S_1 + S_2$, $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$ et $N = N_1 + N_2$. A partir de cet état, nous allons appliquer une contrainte extérieure (ou plutôt relâcher une contrainte initiale) qui autorise l'échange de particules entre les deux systèmes. Le super système $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ se trouve alors dans une situation hors équilibre si bien qu'il tend vers un nouvel équilibre correspondant à un maximum d'entropie :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \overset{?}{\rightarrow} 0 \tag{1.1}$$

Soit, en termes des potentiels chimiques $\mu_i = -T(\partial S_i/\partial N_i)$:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \Rightarrow \frac{dS}{dt} = (\frac{\mu_2 - \mu_1}{T})(\frac{dN_1}{dt}) \stackrel{?}{\rightarrow} 0 \tag{1.2}$$

Si initialement $\mu_2 > \mu_1$, l'entropie ne pouvant que croître, un échange de particules prend place entre les deux systèmes. N_1 augmente au cours du temps engendrant ainsi un courant de particules $J = (dN_1/dt)$ de $\mathcal{S}_2$ vers $\mathcal{S}_1$. Ce courant prend place jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli si bien que la différence de potentiel chimique se comporte comme une force pilotant le retour vers l'équilibre. Le courant est alors une fonction de cette force et, dans la limite d'une faible différence de potentiel chimique, s'écrit :

$$J = L\ \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \tag{1.3}$$

où L est appelé coefficient cinétique. On notera que la condition d'équilibre correspond à l'égalisation des potentiels chimiques $\mu_2 = \mu_1 = \mu^0$ traduisant ainsi le maximum d'entropie $\partial S/\partial N_1 = 0$.

Cette approche se généralise facilement pour décrire les phénomènes de transport dans les milieux continus de taille macroscopique. Pour cela, on utilise l'approximation de l'équilibre local. Le milieu est alors divisé en cellules assez petites pour que les grandeurs thermodynamiques y varient peu, mais assez grandes pour pouvoir être traitées comme des sous-systèmes thermodynamiques en contact les uns avec les autres. Au niveau de chaque cellule on suppose un équilibre local et on introduit une densité d'entropie exprimée en fonction des densités de paramètres extérieurs. Cela permet de définir une température locale, une pression locale, un potentiel chimique local ... etc. Sous l'action de contraintes extérieures, des échanges s'établissent entre les différentes cellules engendrant des phénomènes de transport. A une densité de paramètre extérieur $\rho(r,t)$ on associe une densité de courant $j(r,t)$. Ce courant prend naissance sous l'action d'une force $F(r,t)$ proportionnelle au gradient de la dérivée de l'entropie locale par rapport à la densité du paramètre extérieure. Le courant est alors une fonction linéaire de cette force qui s'écrit en termes d'un coefficient cinétique spécifique L :

$$j(r,t) = L\ \nabla \left(\frac{\delta S(r,t)}{\delta \rho(r,t)} \right) \tag{1.4}$$

Par exemple, puisque $T^{-1} = (\partial S/\partial E)$, l'existence d'un gradient de température entraîne un échange d'énergie entre cellules traduisant un courant de chaleur J_{ch} dans le milieu. La relation courant / gradient de température est la loi de Fourier qui s'écrit :

$$J_{ch} = -\lambda \nabla T \tag{1.5}$$

où λ est la conductivité thermique. De même, pour un gaz d'électrons placé dans un champ électrique E, le potentiel chimique devient le potentiel électrochimique $\mu + qV$ où V désigne le potentiel électrique. Par conséquent, par analogie avec l'échange de particules entre deux sous systèmes, l'existence d'un gradient de potentiel chimique entraîne un courant électrique de conduction J_c défini par :

$$J_c = -\sigma \nabla V = \sigma E \tag{1.6}$$

où σ est la conductivité électrique. Enfin, l'existence d'un gradient de concentration ∇n dans un milieu entraîne la diffusion des particules pour rétablir un équilibre traduisant une

distribution uniforme dans le milieu. Ce mécanisme entraîne un courant de diffusion J_D qui suit la loi de Fick :

$$J_D = -D\nabla n \tag{1.7}$$

A ce stade, la validité de cette approche classique des phénomènes de transport repose essentiellement sur la notion d'équilibre local. Pour comprendre ceci, revenons sur la notion d'équilibre thermodynamique en considérant le cas d'un gaz à la température T. A un instant $t = 0$, une particule particulièrement énergétique se déplace librement. Elle possède un mouvement rectiligne uniforme de grande vitesse v_1. Lorsqu'elle subit une collision avec une autre particule, elle échange de l'énergie cinétique et acquiert une vitesse différente v_2. Par conséquent, après une multitude de collisions, la particule a développé une succession de trajectoires de vitesses différentes en échangeant de l'énergie si bien qu'en moyenne sa vitesse est nulle et son énergie cinétique est proportionnelle à la température. Dans ces conditions, les échelles de temps et de longueur sont définies par le temps moyen τ séparant deux collisions et le libre parcours moyen $\ell \approx v\tau$ effectué entre deux collisions, v étant la vitesse typique de la particule. Ainsi, on pourra choisir comme taille de cellule pour diviser le gaz le volume élémentaire ℓ^3 si et seulement si il contient un nombre de particules $\mathcal{N}$ suffisamment grand pour que l'on puisse négliger les fluctuations (de l'ordre de $1/\sqrt{\mathcal{N}}$) et *faire* de la thermodynamique. Par exemple, pour un gaz d'azote à 300 K et à la pression atmosphérique, on a $\ell \approx 140$ nm, $v \approx 500$ m/s et $\tau \approx 0.3$ ns si bien que $\mathcal{N} \approx 10^5$. Dans le même esprit, pour un gaz d'électrons dans un solide de cuivre à 300 K, on a $\ell \approx 30$ nm, $v_F \approx 1.56 \times 10^6$ m/s (vitesse de Fermi) et $\tau \approx 2 \times 10^{-14}$ s. Pour une densité de 8.5 10^{22} cm^{-3}, on en déduit $\mathcal{N} \approx 2 \times 10^6$. On voit donc clairement sur ces deux exemples que l'étude des phénomènes de transport sur des échelles de longueurs macroscopiques peut être envisagée en utilisant l'approche classique.

Mais que se passe-t-il si l'on considère les propriétés de systèmes de petites tailles, typiquement à l'échelle nanométrique, ou des systèmes à basse température ? En fait, comment décrire les phénomènes de transport dans des systèmes dont la taille est de l'ordre du libre parcours moyen ou inférieure à celui-ci ? Dans ce contexte, on sait que la physique à l'échelle des atomes et des molécules, c'est-à-dire à l'échelle microscopique, est gouvernée par la mécanique quantique. Un électron par exemple est représenté par une onde d'amplitude de probabilité qui se propage dans l'espace et peut interférer avec elle-même. Une jolie démonstration de cette dualité onde/corpuscule est une réalisation relativement récente de l'expérience des fentes d'Young dans laquelle les électrons sont envoyés un par un vers deux fentes et détectés sous la forme d'impacts sur un écran placé derrière les fentes. Malgré le caractère purement corpusculaire avec lequel les électrons sont détectés, on voit apparaître, à partir d'un nombre d'électrons suffisamment grand, une figure d'interférence sur l'écran, ce qui démontre le caractère ondulatoire des électrons. Ces phénomènes d'interférences, ici observés dans le vide, peuvent survivre dans des conducteurs métalliques, pourvu que la propagation cohérente des électrons ne soit pas perturbée. C'est le cas dans des échantillons suffisamment petits et/ou à température suffisamment basse. Dans ces conditions, la cohérence avec laquelle les électrons se propagent donne lieu à une variété de phénomènes que l'on regroupe sous le nom de physique mésoscopique.

En fait, la longueur pertinente pour caractériser la nature quantique ou non du transport de particules n'est pas le libre parcours moyen mais la longueur de cohérence L_Φ. Par définition, L_Φ est la distance typique parcourue par une particule avant que celle-ci ne perdre son caractère ondulatoire, c'est-à-dire sa capacité à produire des interférences. Par conséquent, pour tout système dont la taille L est inférieure à L_Φ, les propriétés de transport devront être décrites en utilisant les lois de la mécanique quantique. Ceci est vrai pour

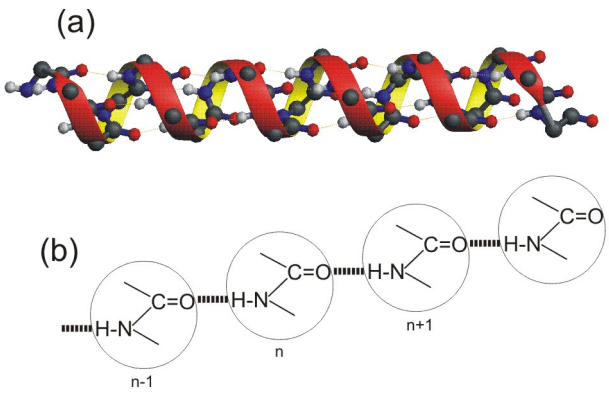


FIGURE 1.1 – (a) Représentation 3D d'une hélice-α. (b) Sous réseau particulier d'unité peptidiques connectées par les liaisons hydrogènes.

la conduction électronique dans les nanostructues mais aussi pour une multitude d'autres phénomènes comme illustré dans le paragraphe suivant.

- *Remarque : bibliographie*
  On trouvera de plus amples informations sur une introduction aux phénomènes de transport dans les ouvrages suivants [1, 2, 3, 4, 5, 6].

1.2 Quelques exemples

1.2.1 Excitons vibrationnels dans les hélices

Un apport continu d'énergie directement utilisable est indispensable aux êtres vivants pour effectuer des actes fondamentaux tels que la synthèse de biomolécules, le transport actif d'ions et de molécules, les mouvements cellulaires et la reproduction. Dans la plupart de ces processus, le donneur d'énergie est l'adénosine triphosphate (ATP) dont l'énergie contenue dans ces deux dernières liaisons phosphate, d'utilisation universelle, est libérée au cours de son hydrolyse. Dans ce contexte, une question de première importance est de déterminer la nature des mécanismes microscopiques à l'origine du transport de cette énergie au sein du milieu biologique.

Dans les années 70, le physicien A.S. Davydov a proposé une théorie quantique afin d'expliquer comment l'énergie pouvait être transportée le long des protéines de structure secondaire en hélice-α [7, 8, 9]. L'idée est la suivante : une protéine est un bio-polymère formé à partir de seulement 20 monomères différents. Ces monomères sont des α-amino acides qui s'unissent par des liaisons peptidiques pour donner de longues chaînes polypeptidiques. Ces chaînes, enroulées en hélice, présentent une structure quasi-périodique le long de laquelle sont distribuées des unités peptidiques H-N-C=O reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogènes. De part la géométrie de la protéine, ces unités peptidiques forment trois chaînes moléculaires parallèles à l'axe de l'hélice (voir Fig. 1.1)

Une chaîne particulière représente donc un réseau moléculaire 1D formé par une succession de N unités peptidiques contenant le groupement C=O. D'un point de vue vibrationnel, l'étirement de la liaison C=O caractérise un mode normal de vibration de haute fréquence appelé mode amide-I. Ainsi, le groupe C=O occupant le site n se comporte comme un oscillateur harmonique de coordonnée Q_n, de masse réduite m et de fréquence propre $\omega_0 = 1680$

cm^{-1}. Sa dynamique est décrite par les opérateurs création et annihilation $b_n^\dagger$ et b_n définis par

$$Q_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(b_n^\dagger + b_n) \tag{1.8}$$

et vérifiant les relations de commutation des bosons $[b_n, b_{n'}^\dagger] = \delta_{nn'}$. Par conséquent, l'Hamiltonian d'une vibration particulière s'écrit :

$$h_n = \hbar\omega_0(b_n^\dagger b_n + 1/2) \tag{1.9}$$

Chaque groupe C=O étant porteur d'un dipôle, deux groupes voisins interagissent principalement de manière électrostatique. Or, le dipôle $\mu(Q_n)$ du groupement n est fonction de sa coordonnée interne de vibration. En réalisant un développement au premier ordre, on voit alors apparaître un couplage entre les coordonnées internes de groupes C=O voisins. Ce couplage étant proportionnel au produit des dipôles de transition $(\partial\mu/\partial Q)$, on montre facilement que l'Hamiltonien décrivant la dynamique collective de l'ensemble des modes C=O couplés s'écrit :

$$H = \sum_n \hbar\omega_0(b_n^\dagger b_n + 1/2) + \hbar J(b_n^\dagger b_{n+1} + b_{n+1}^\dagger b_n) \tag{1.10}$$

où J est la constante de couplage qui s'exprime en fonction de la distance R entre deux unités voisines :

$$J \approx \pm\frac{1}{R^3}(\frac{\partial\mu}{\partial Q_n})(\frac{\partial\mu}{\partial Q_{n+1}}) \tag{1.11}$$

Dans ce contexte, la théorie de Davydov fait jouer un rôle privilégié aux modes C=O. En effet, lorsqu'une molécule d'ATP vient se lier en un site particulier de la protéine, elle interagit avec les molécules d'eau du milieu et libère une énergie de 3950 cm^{-1} (soit 0.49 eV). Par couplage résonant, cette énergie est convertie en une excitation de vibration interne C=O d'une unité peptidique particulière. On notera que le transfert d'énergie peut être assisté par l'excitation vibrationnelle d'une molécule d'eau du milieu. L'interaction dipolaire entre les groupes C=O des unités peptidiques voisines entraîne la délocalisation de la vibration interne et la formation d'un exciton vibrationnel : le vibron.

Par analogie avec la physique du solide où le concept de phonon permet de décrire les vibrations étendues, le vibron apparaît comme la quasi-particule associée à la dynamique collective des vibrations intramoléculaires haute fréquence. Les vibrons sont des bosons qui vérifient la statistique de Bose-Einstein. Les opérateurs $b_n^\dagger$ et b_n représentent respectivement la création et l'annihilation d'un vibron localisé sur le site n. L'interaction dipôle-dipôle détruit un vibron sur un site n et crée un nouveau vibron sur un site voisin $n \pm 1$. Ce mécanisme entraîne alors la délocalisation du vibron le long du réseau qui se déplace tel une particule libre représentée par une onde plane.

1.2.2 Excitons électroniques dans les J-agrégats

Les J-agrégats sont des réseaux moléculaires 1D formés par des colorants organiques de type cyanine qui possèdent des propriétés optiques extraordinaires dans le domaine visible [10].

Ainsi, en 1936, G. Scheibe et E. Jelley ont découvert indépendamment une bande d'absorption très fine dans le spectre visible de certains colorants cyanines en solutions très concentrées. Ces bandes apparaissent à une énergie plus basse que l'énergie d'absorption d'une solution peu concentrée. C'est pour cette raison que ces bandes sont appelées J-bandes.

De plus, leur largeur est beaucoup plus fine d'environ un ordre de grandeur. L'apparition de ces J-bandes a été attribuée à la formation d'agrégats moléculaires, et plus spécifiquement à la forte interaction existant entre les molécules à l'intérieur d'un agrégat. Les monomères de colorants cyanines portent une charge électrique et, dans un solvant polaire, peuvent s'auto-assembler pour former des chaînes, qui sont appelées les J-agrégats. Ces modifications des propriétés optiques résultent directement des interactions intermoléculaires qui provoquent une délocalisation des états propres électroniques sur plusieurs molécules le long des chaînes. Des bandes excitoniques sont alors créées et, dans ces agrégats, les excitons sont appelés excitons de Frenkel.

Pour introduire simplement la notion d'exciton électronique considérons un J-agrégat formé de N molécules organiques régulièrement distribuées sur un réseau 1D. Les propriétés électroniques de chaque molécule n se résument à la présence de deux niveaux. Le niveau fondamental $|f_n\rangle$, d'énergie nulle et le niveau excité $|e_n\rangle$ d'énergie ϵ_0. Les propriétés optiques remarquables de la molécule n proviennent de l'existence d'un fort dipôle de transition $\mu_{ge}(n)$ qui fait du système un absorbeur idéal de lumière visible. Dans ces conditions, le niveau fondamental du J-agrégat traduit l'ensemble des molécules dans leur état fondamental : $|0\rangle = |f_1, f_2, ..., f_N\rangle$. Par contre, le premier état excité est N fois dégénéré puisqu'il traduit la présence d'une molécule particulière dans son niveau excité. Ainsi, l'excitation de la molécule n, toutes les autres étant dans le fondamental, sera notée : $|n\rangle = |f_1, ...e_n, ..., f_N\rangle$. Dans ce contexte, en supposant les molécules indépendantes les unes des autres, l'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H = \sum_n \epsilon_0 |n\rangle\langle n| \tag{1.12}$$

Pour décrire H, on introduit généralement les opérateurs de Pauli qui sont définis par :

$$\begin{aligned} B_n &= |0\rangle\langle n| \\ B_n^\dagger &= |n\rangle\langle 0| \end{aligned} \tag{1.13}$$

Ces opérateurs vérifient les relations de commutation particulières suivantes : $[B_n, B_{n'}] = [B_n^\dagger, B_{n'}^\dagger] = B_n^2 = B_n^{\dagger 2} = 0$. De plus, la relation de commutation entre deux opérateurs de Pauli est définie par :

$$[B_n, B_{n'}^\dagger] = \delta_{nn'}(1 - 2B_n B_n^\dagger) \tag{1.14}$$

Enfin, on notera que ces opérateurs anti-commutent deux à deux :

$$B_n B_n^\dagger + B_n^\dagger B_n = 1 \tag{1.15}$$

Dans ce contexte, l'Hamiltonien des molécules indépendantes se réécrit sous la forme simple : $H = \sum_n \epsilon_0 B_n^\dagger B_n$

Dans un J-agrégat, les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'il n'y ait pas de recouvrement entre leurs orbitales électroniques. Par conséquent, à l'instar des propriétés vibrationnelles des hélices-α, l'interaction entre molécules prend son origine dans les couplages entre dipôles instantanés. Sous l'action de ces interactions, une molécule n dans son état excité peut transiter dans son état fondamental alors qu'une molécule voisine, initialement dans son fondamental, sera portée dans son état excité. En d'autres termes, tout se passe comme si l'énergie électronique du réseau, et non un électron proprement dit, pouvait transiter d'une molécule vers une voisine. Ce mécanisme est décrit par l'Hamiltonien général du J-agrégat, qui, incluant les couplages dipôle-dipôle entre molécules voisines, s'écrit :

$$H = \sum_n \epsilon_0 B_n^\dagger B_n + J(B_n^\dagger B_{n+1} + B_{n+1}^\dagger B_n) \tag{1.16}$$

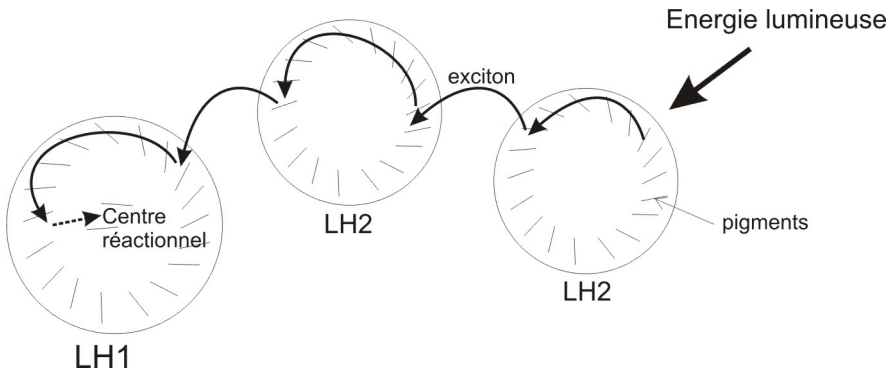


FIGURE 1.2 – Schéma des complexes LH1 et LH2 collectant l'énergie lumineuse et la transférant sous forme excitonique au centre réactionnel.

ou J désigne la force du couplage entre dipôles de transition électronique :

$$J \approx \frac{\mu_{eg}(n)\mu_{ge}(n+1)}{R^3} \tag{1.17}$$

Ainsi, l'Hamiltonien H décrit la migration d'une énergie électronique appelée exciton de Frenkel. Cet exciton possède globalement les mêmes propriétés que le vibron à la différence près qu'il caractérise le transport d'une énergie dans le domaine visible alors que l'énergie du vibron se trouve dans le domaine infra rouge. En fait, compte tenu de la définition des opérateurs de Pauli, l'exciton de Frenkel correspond à un paulion, sorte d'intermédiaire entre les bosons et les fermions. Grossièrement, deux paulions loin l'un de l'autre sont assimilables à deux bosons alors que deux paulions occupant un même site se comportent comme des fermions.

1.2.3 Rôle des excitons électroniques dans la photosynthèse

La photosynthèse est un processus biologique essentiel à la vie sur la Terre. Elle permet aux plantes et à certaines bactéries photosynthétiques, qui constituent souvent le début de la chaîne alimentaire, d'exister. Son principe est de convertir l'énergie lumineuse du Soleil, en énergie chimique, utilisable par les cellules. Ceci se fait par une suite de réactions simples, rapides et nombreuses, avec une efficacité maximale. L'énergie collectée à la surface des cellules est transférée vers le Centre Réactionnel (CR). S'y produit alors une séparation de charges photoinduite. Cette séparation de charges induit un gradient de protons à travers la membrane et permet alors de mettre en route la synthèse de l'ATP, carburant essentiel à la vie.

La première étape de la photosynthèse est la collecte d'énergie lumineuse par les pigments chlorophylliens des antennes collectrices. Les antennes collectrices sont situées à la surface de tous les organismes photosynthétiques. Elles sont de deux types : les récepteurs primaires LH2 (Light Harvesting complex) et les récepteurs secondaires LH1. Les deux sont constitués d'un grand nombre de pigments chlorophylliens maintenus en place, parallèlement les uns aux autres, par des complexes polypeptidiques. Les pigments sont soit des caroténoïdes, soit des chlorophylles. Les LH2 sont des disques beaucoup plus petits que les LH1, ces derniers contenant le centre réactionnel en leur coeur.

Les pigments absorbent la lumière dans une très large gamme spectrale, allant de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge (1000 nm pour les bactériochlorophylles), en passant par le visible (400

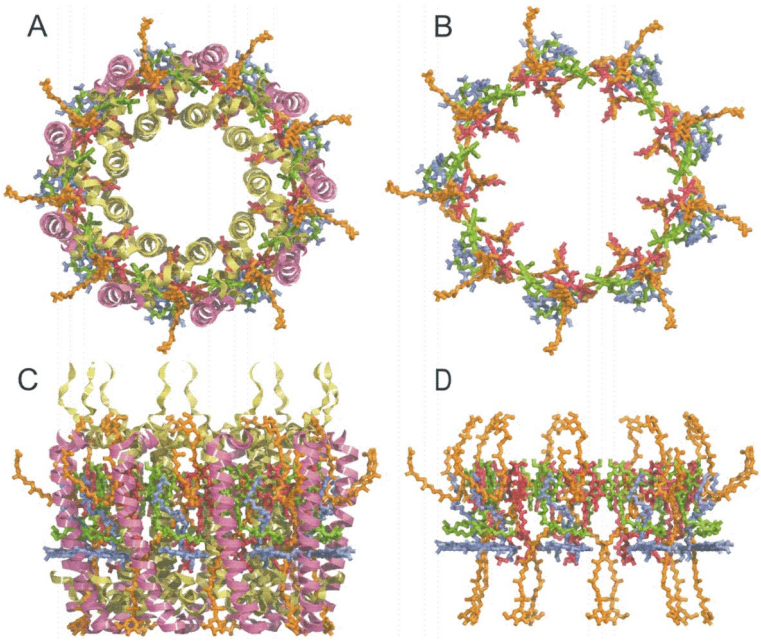


FIGURE 1.3 – Representation du complex LH2 : vue dans la surface de la membre (a) et (b) ; vue le long de la surface de la membre (c) et (d).

nm pour les caroténoïdes). Ainsi, les antennes sont capables de capter le maximum d'énergie lumineuse. Les LH1 et les LH2, beaucoup plus nombreux, sont situés à côté les uns des autres, et relaient, de complexes collecteurs en complexes collecteurs, l'énergie absorbée jusqu'à atteindre un complexe LH1, qui possédant un centre réactionnel, permettra la transformation de cette énergie en énergie utilisable par l'organisme vivant.

Lorsqu'un photon est absorbé par un des pigments chlorophylliens d'un complexe LH2, un état excité est généré et, en se désexcitant, va se propager très rapidement, vers le pigment voisin. En d'autres termes, l'absorption d'un photon permet la création d'un exciton électronique sur l'un des pigments d'un complexe LH2. Cet exciton va se propager au sein d'un même complexe LH2 puis sera transféré au complexe LH2 voisin et ce jusqu'à atteindre un complexe LH1, et donc le centre réactionnel, fin du processus de collecte de l'énergie lumineuse. La transmission de l'exciton, aussi efficacement, est possible grâce à l'orientation privilégiée (parallèle) et à l'espacement adéquat des différents pigments. De plus, les divers complexes LH2 et LH1 étant côte à côte, la propagation entre complexes est également très rapide.

Le complexe LH1 absorbe à une longueur d'onde plus faible en énergie que le complexe LH2, l'énergie collectée est ainsi canalisée des divers complexes LH2 vers un complexe LH1 puis vers le centre réactionnel. Ce processus de collecte d'énergie lumineuse permet de collecter un très grand nombre de photons, du fait du nombre important d'antennes collectrices LH2, vers un centre réactionnel, avec une grande efficacité en terme de rendement (il y a peu de perte d'énergie), de temps (inférieur à une picoseconde) et ce sur de grandes distances. Ainsi, le processus de collecte d'énergie lumineuse, processus complexe, est le résultat d'une suite de réactions simples, efficaces et nombreuses.

A ce stade, on notera que de nos jours une technologie est mise au point pour élaborer des systèmes artificiels capables de reproduire le fonctionnement des unités photosynthétiques.

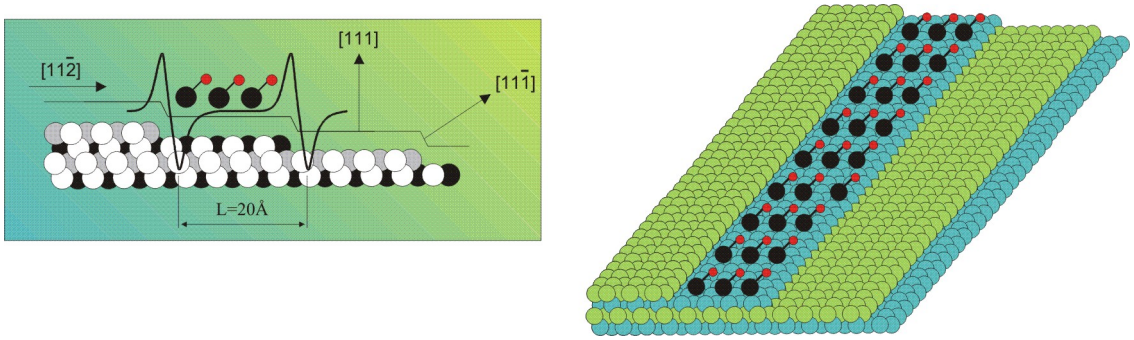


FIGURE 1.4 – Confinement de molécules sur une surface vicinale de platine.

1.2.4 Transport électronique dans les nanostructures

La miniaturisation de plus en plus poussée de la taille des transistors durant ces 20 dernières années, a permis de décupler le nombre de ces transistors dans les microprocesseurs [11]. Par exemple, le 8086 d'INTEL, sorti en 1978 comptait 29 000 transistors. En 2001 le pentium IV en dénombre 42 000 000. Ce Pentium possède des transistors de 180 nm de largueur de grille, et la prochaine génération devrait atteindre 150 nm. En 2004, des architectures de 90 nanomètres constituent l'état de l'art et les processeurs sont produits en masse avec une finesse de 65 nanomètres dès le premier semestre 2006. Des puces gravées en 45 nanomètres sont sorties mi-2007, des puces en 32 nanomètres devraient sortir en 2008-2009 et la gravure en 22 nanomètres est deja envisagée... A ces distances nanométriques, la limite classique est clairement dépassée si bien que des effets quantiques vont se faire ressentir. Tout l'enjeu de ces prochaines années sera d'effectuer la transition vers de nouveaux microprocesseurs qui devront tenir compte des problèmes quantiques. Ceci est un bouleversement technologique car depuis 1971, date des premiers transistors, les procédés mis en jeu sont restés identiques.

Pour aborder cette nouvelle ère technologique, plusieurs voies sont étudiées. Par exemple, la science des surfaces joue un rôle capital puisqu'elle permet l'élaboration de nano-structures de géométrie parfaitement contrôlée [12]. En effet, il a été montré récemment que l'auto-organisation des marches de surfaces favorise la croissance de structures moléculaires de basse dimension. Deux exemples caractéristiques sont la formation de fils atomiques adsorbés au voisinage des marches et la création de monocouches moléculaires confinées entre deux marches. Les surfaces utilisées sont des surfaces vicinales métalliques ou semi-conductrices qui possèdent la forme d'un escalier ainsi que certaines surfaces reconstruites en forme de créneaux. Outre leur capacité à générer des nano-structures, les surfaces offrent également la possibilité de travailler avec ces dernières en utilisant les propriétés des sondes locales comme le STM ou l'AFM. En effet, ces sondes locales peuvent jouer le rôle d'outils nanoscopiques permettant d'une part d'agir mécaniquement sur les molécules adsorbées et d'autre part d'exciter sélectivement une molécule en induisant des transitions électroniques et/ou vibrationnelles.

Une question de première importance concerne la capacité de tels nano-objets à transférer une information. De façon générale, cette information est véhiculée par les excitations collectives de la nano-structure qui peuvent apparaître sous diverses formes selon la nature du système. Cependant, la possibilité d'exciter localement les vibrations internes des molécules par STM, ouvre une nouvelle voie basée sur leur utilisation comme vecteur de l'information. L'interaction latérale entre les molécules de la nano-structure favorise la délocalisation

des vibrations intramoléculaires qui se traduit par l'apparition de quasi-particules associées aux champs des vibrations internes couplées : les vibrons ou excitons vibrationnels (voir le transport d'énergie dans les hélices-α). D'autre part, la réalisation expérimentale de fils métalliques obtenus sur des surfaces à marches permet d'envisager le transport électronique dans des nano-fils.

Parallèlement aux nanostructures adsrobées, l'électronique moléculaire repose sur l'idée que le moyen d'atteindre naturellement les dimensions nanométriques est d'utiliser directement de grosses molécules qui possèdent déjà cette dimension [13]. Ce domaine utilise donc des molécules (matériaux organiques) afin de développer des composants électroniques (diode, fil, transistors...) ou électromécaniques (moteurs, interrupteurs...). Cette science date de 1974 [14]. Cette année là, deux théoriciens Aviram et Ratner, démontrent théoriquement que certaines molécules peuvent présenter des propriétés de rectification. Les problèmes liés à cette technique, pour l'instant, demeurent la synthése des molécules jugées intéressantes théoriquement, ainsi que l'interconnexion entre molécules et appareillage, et l'instabilité de ces matériaux souvent fragiles afin de les protéger des agressions extérieures. Le dipositif principalement étudié en électronique moléculaire est une jonction métal-molécule-métal dans laquelle les phénomènes de conduction sont de nature quantique. Deux électrodes métalliques constituent un réservoir d'électrons qui sont injectés dans un fil moléculaire organique. Généralement, le fil se comporte comme un réseau plus ou moins ordonnée où chaque site présente une orbitale capable d'accepter un électron. Le transport le long du fil est alors décrit par un modèle de liaisons fortes.

Enfin, on notera l'utilisation des nanotubes de carbones qui jouent un rôle de premier plan depuis leur découverte en 1991 [15] et avec lesquels il a été montré la faisabilité de diodes, de transistors et de portes logiques [16, 17, 18].

Bibliographie

[1] N. Pottier, *Physique statitique hors d'équilibre* (CNRS edition et EDP Sciences, Paris, 2007).

[2] E. Akkermans and G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons et des photons* (CNRS edition et EDP Sciences, Paris, 2004).

[3] V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (WILEY-VCH Verlag, Berlin, 2000).

[4] T. Dittrich, P. Hanggi, G.L. Ingold, B. Kramer, G. Schon, and W. Zwerger, *Quantum transport and dissipation* (WILEY-VCH Verlag, Berlin, 1998).

[5] J. Rammer, *Quantum Transport Theory* (Perseus, Massachusetts,1998).

[6] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

[7] A. S. Davydov and N. I. Kisluka, Phys. Status Solidi **59**, 465 (1973) ; Zh. Eksp. Teor. Fiz **71**, 1090 (1976) [Sov. Phys. JETP **44**, 571 (1976)].

[8] A.S. Davydov, *Soliton in Molecular Systems* (D. Reidel, Dordrecht, 1985).

[9] A.C. Scott, Phys. Rep. **217**, 1 (1992).

[10] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1995).

[11] G. E. Moore, Electronics **38**, 114 (1964).

[12] C. B. Duke, *The First Thirty Years* (special issue), Surf. Sci. **299/300** (1994).

[13] M.C. Petty, M.R. Bryce and D. Bloor, *Introduction to Molecular Electronics*, (Oxford University Press, New York, 1995).

[14] A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).

[15] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).

[16] Ph. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, and R.E. Walkup, Appl. Surf. Sci. **141**, 201 (1999).

[17] M. Menon and D. Srivastava, Phys. Rev. Lett. **79**, 4453 (1997).

[18] C. Papadopoulos, A. Ratikin, J. Li, A.S. Vedeneiv and J. M. Xu, Phys. Rev. Lett. **85**, 3476 (2000).

Chapitre 2

Modélisation du transport sur réseau

Sur l'exemple simple du modèle des liaisons fortes, le but de ce chapitre est d'introduire les notions élémentaires permettant d'étudier la dynamique d'une particule sur réseau. Ainsi, nous définirons les concepts d'opérateur d'évolution et de propagateur qui sont à la base du calcul des probabilités quantiques. Leur lien avec la théorie de la réponse linéaire sera démontré. Enfin, les notions de densité d'énergie, de densité de courant et de probabilité de survie seront présentées.

2.1 Hamiltonien, Etats propres et Evolution

Lorsqu'une seule particule ou une seule excitation est présente, les exemples illustrés dans l'introduction appartiennent à une même famille. Ils décrivent la dynamique quantique d'une particule capable de se délocaliser le long d'un réseau uni-dimensionnel [1]. Pour formuler un tel problème de manière plus précise, nous allons introduire le modèle suivant. Soit un réseau contenant N sites régulièrement distribués. Chaque site n est caractérisé par un état quantique local $|n\rangle$, d'énergie $\hbar\omega_0$, dans lequel se trouve la particule lorsqu'elle est localisée sur le site n. L'ensemble des vecteurs $\{\ |n\rangle\ \}$ forme une base, dite locale, qui est complète et orthonormée. Elle sous tend l'espace des états $\mathcal{E}$ de la particule. Sur le réseau, la particule est autorisée à se déplacer de sites en sites par *effet tunnel* et on note $\hbar J$ la constante de saut entre deux sites plus proches voisins. Sans perte de généralités, on considèrera par la suite le cas d'un tunneling négatif si bien que $-J$ ($J > 0$) sera l'amplitude de transition. Dans ces conditions, la dynamique quantique de la particule est décrite par un Hamiltonien de liaisons fortes défini par (en unité $\hbar = 1$) :

$$H = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{2.1}$$

Bien que par la suite nous considérerons des situations plus complexes (présence de

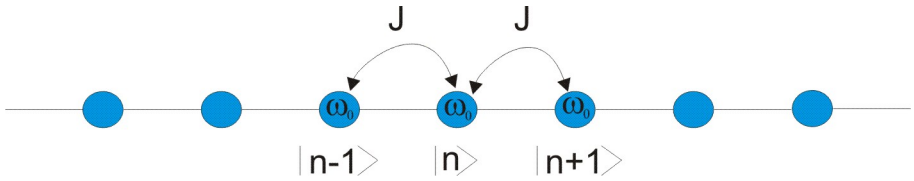


FIGURE 2.1 – Représentation du réseau

défauts, désordre, couplage avec un environnement), nous allons pour l'instant nous restreindre à l'étude d'un réseau invariant par translation. Dans ce contexte, l'application du théorème de Bloch montre que les vecteurs propres de H sont des états d'ondes planes définis par :

$$|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqn} |n\rangle \tag{2.2}$$

où les vecteurs $q \in [-\pi, \pi]$ appartiennent à la première zone de Brillouin du réseau. A l'instar de la base locale, l'ensemble des vecteurs $\{ \ |q\rangle \ \}$ forme une base complète et orthonormée appelée base étendue. Les propriétés de cette base se démontrent aisément en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')n} &= \delta_{qq'} \\ \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')} &= \delta_{nn'} \end{aligned} \tag{2.3}$$

En calculant les éléments de matrice de H dans la base étendue, on montre facilement que les énergies propres associées à chaque onde plane sont définies par : [1]

$$\omega_q = \omega_0 - 2J\cos(q) \tag{2.5}$$

Les valeurs propres de H définissent une bande permise qui s'étend entre $\omega_0 - 2J$ et $\omega_0 + 2J$. Toute excitation dont l'énergie appartient à cette bande de conduction pourra se propager le long du réseau. Pour une onde plane de vecteur d'onde q, cette propagation s'effectuera à la vitesse de groupe v_q définie par :

$$v_q = \partial_q \omega_q = 2J\sin(q) \tag{2.6}$$

où $\partial_q = \partial_q/\partial q$. La bande permise contenant N états étendues, le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ est donné par la densité d'états (DOS pour density of states) $g(\omega)$. L'expresssion de la DOS s'obtient à partir de la densité de vecteur d'onde $g(q) = 1/2\pi$ à l'intérieur de la première zone de Brillouin : $g(\omega)d\omega = 2g(q)dq$, où le facteur 2 provient du fait que $\omega_q = \omega_{-q}$. On en déduit :

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi}(\partial\omega_q)^{-1} \Rightarrow g(\omega) = \frac{1}{\pi v_q} \Rightarrow g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4J^2 - (\omega - \omega_0)^2}} \tag{2.7}$$

On notera que la DOS est normalisée à l'unité : $\int g(\omega)d\omega = 1$. Elle montre deux divegences sur les bords de bande qui traduisent l'annulation de la vitesse de groupe.

Dans ces conditions, nous allons pour l'instant supposer que la particule est initialement préparée dans un état pur $|\psi_0\rangle$. Par exemple, si $|\psi_0\rangle = |n_0\rangle$, un tel état traduit la création de la particule sur un site particulier n_0 du réseau. Nous verrons par la suite que ceci n'est pas toujours possible et que l'état initial de la particule n'est pas toujours parfaitement

1. Les Eqs. (2.2) et (2.5) s'obtiennent facilement en cherchant les états propres de H sous la forme $|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle$. L'équation de Schrdödinger devient alors :

$$H|\psi\rangle = \omega|\psi\rangle \Rightarrow \omega_0\psi_n - J(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) = \omega\psi_n \tag{2.4}$$

Les solutions correspondantes définissent des ondes planes de la forme $\psi_n \propto \exp(iqn)$ dont la relation de dispersion est donnée par l'Eq.(2.5).

connu. Une telle situation se produit lorsque la particule n'est pas isolée mais interagit avec un environnement à température finie. Il convient alors de réaliser une statistique sur l'état initial en utilisant le formalisme plus général de la matrice densité.

Néanmoins, initialement dans un état pur à $t = 0$, l'état quantique de la particule à l'instant t est spécifié par le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ dont l'évolution est gouvernée par l'Equation de Schrödinger :

$$i\partial_t|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{2.8}$$

L'intégration formelle de l'Eq.(2.8) nous permet d'introduire l'un des objets les plus important pour caractériser les propriétés de transport. Il s'agit de l'opérateur d'évolution $U(t)$ défini par :

$$\begin{aligned} i\partial_t U(t) &= HU(t) \\ U(0) &= 1 \end{aligned} \tag{2.9}$$

En comparant les Eqs.(2.8) et (2.9), on montre facilement que $U(t)$ satisfait les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t)|\psi_0\rangle \\ U(t) &= \exp(-iHt) \end{aligned} \tag{2.10}$$

Ainsi, la connaissance de l'opérateur d'évolution fournit une description complète de la dynamique de la particule sur le réseau. Il définit le lien entre l'état initial de la particule et son état à l'instant t et contient toute l'histoire de l'évolution sous l'action de H. Un élément de matrice dans la base locale, $\langle n|U(t)|m\rangle$, représente l'amplitude de probabilité d'observer la particule sur le site n à l'instant t sachant qu'elle se trouvait sur le site m à l'instant $t = 0$.

2.2 Propagateur et Fonction de Green

De manière générale, à partir de conditions initiales à $t = 0$, on s'intéresse plutôt à l'évolution de la particule dans le futur. Or, par définition, l'opérateur d'évolution est très général et il fournit une information sur l'état de la particule à un instant t positif ou négatif. Pour restreindre notre attention sur le futur, on introduit généralement l'opérateur $K_+(t)$ défini par [2] :

$$K_+(t) = -i\theta(t)U(t) \tag{2.11}$$

où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside. Cet opérateur est nul pour $t < 0$ mais directement proportionnel à $U(t)$ pour $t > 0$. En injectant l'Eq.(2.11) dans l'Eq.(2.9), on montre facilement que $K_+(t)$ vérifie :

$$(i\partial_t - H)K_+(t) = \delta(t) \tag{2.12}$$

Compte tenu de la forme de l'Eq.(2.12) avec $\delta(t)$ au second membre, on appelle généralement $K_+(t)$ la fonction de Green. Il s'agit plus précisément d'une fonction de Green dite retardée et il est possible de définir une fonction de Green dite avancée nulle pour $t > 0$ et proportionnelle à $U(t)$ pour $t < 0$: $K_-(t) = i\theta(-t)U(t)$.

Par transformée de Fourier, on introduit l'opérateur $G(\omega)$ défini par :

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt K_+(t)e^{i\omega t} \Rightarrow K_+(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G(\omega + i0^+)e^{-i\omega t} \tag{2.13}$$

Soit

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega + i0^+ - H} \tag{2.14}$$

Pour assurer la convergence de l'intégrale, nous avons sous-entendu que la fréquence ω se comportait comme un nombre complexe $\omega \equiv \omega + i\epsilon$ avec ϵ un nombre réel que l'on fait tendre vers zéro par valeur positive. Ce mécanisme, qui traduit le principe de causalité (la cause précède toujours l'effet) sera toujours utilisé par la suite. Pour simplifier le passage à la limite, la fréquence sera alors notée $\omega = \omega + i0^+$.

L'opérateur $G(\omega + i0^+)$ est appelé propagateur retardé (de la même façon on définit un propagateur avancé en considérant la limite $\omega - i0^+$). Cependant, compte tenu de sa définition par rapport à $K_+(t)$, on utilise généralement le nom de fonction de Green pour décrire le propagateur. La fonction de Green joue un rôle central pour caractériser les propriétés de transport et permet de définir une multitude de grandeurs. En fait, elle fournit des informations équivalentes à celles données par l'opérateur d'évolution, mais dans le domaine des fréquences. Le propagateur est proportionnel au spectre de l'amplitude de probabilité d'observer une excitation à un instant t' en un site n' du réseau sachant qu'elle a été créée en un point n, à un instant t. Il décrit ainsi la propagation de l'excitation entre ces deux points de l'espace-temps. De plus, comme nous le verrons par la suite, les méthodes des fonctions de Green permettent une généralisation de la théorie des perturbations et sont d'une importance capitale pour étudier les phénomènes de localisation et les processus de transmission/réflexion lorsque le réseau présente des défauts.

Dans la base propre de H, le propagateur est diagonal. Il s'écrit :

$$G(\omega) = \sum_q \frac{|q\rangle\langle q|}{\omega - \omega_q} \tag{2.15}$$

Ainsi, de manière générale, on montre que les éléments de matrice de $G(z)$ sont analytiques dans tout le plan complexe privé de l'axe réel. Les singularités, qui sont toutes situées sur l'axe réel, consistent des pôles situés exactement aux valeurs propres de l'Hamitlonien $z_0 = \omega_q$.

A ce stade, introduisons la relation fondamentale suivante :

$$\frac{1}{\omega + i0^+ - \omega_q} = PP\frac{1}{\omega - \omega_q} - i\pi\delta(\omega - \omega_q) \tag{2.16}$$

où PP désigne la partie principale. Au sens de Cauchy, la partie principale de certaines intégrales impropres est définie par :

$$PP\int_a^b f(x)dx = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_a^{c-\epsilon} f(x)dx + \int_{c+\epsilon}^b f(x)dx \tag{2.17}$$

où c répresente la singularité de $f(x)$, c'est-à-dire $f(c) = \pm\infty$. Dans ce contexte, la partie principale de $1/x$ est définie comme une distribution qui, agissant sur une fonction $u(x)$, s'exprime en fonction de la partie principale de Cauchy suivante :

$$PP\left(\frac{1}{x}\right)u(x) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{|x|>\epsilon}\frac{u(x)}{x}dx \tag{2.18}$$

En utilisant la définition précédente, on montre facilement que l'opérateur d'évolution s'exprime en fonction du propagateur retardé. En effet, on a :

$$U_{nn'}(t) = \langle n|e^{-iHt}|n'\rangle = \sum_q \langle n|q\rangle\langle q|n'\rangle e^{-i\omega_q t} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \sum_q \langle n|q\rangle\langle q|n'\rangle e^{-i\omega t}\delta(\omega - \omega_q) \tag{2.19}$$

Or, on a :

$$ImG(\omega + i0^+) = -\pi \sum_q |q\rangle\langle q|\delta(\omega - \omega_q) \tag{2.20}$$

On en déduit finalement :

$$U_{nn'}(t) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} ImG_{nn'}(\omega + i0^+)e^{-i\omega t}d\omega \tag{2.21}$$

Dans le même esprit, la DOS est définie en fonction du propagateur selon la relation : [2]

$$g(\omega) = -\frac{1}{N\pi}TrImG(\omega + i0^+) \tag{2.23}$$

Enfin, la densité d'états localisés sur le site n, notée $g_n(\omega)$, caractérise le poids sur l'orbitale locale $|n\rangle$ des états dont l'énergie est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Elle est définie par :

$$g_n(\omega) = -\frac{1}{N\pi}ImG_{nn}(\omega + i0^+) \tag{2.24}$$

Ces relations sont très générales et elles ne sont pas restreintes au cas d'un réseau invariant par translation. Elles permettent une définition des grandeurs indépendamment du choix de base.

2.3 Fonction de Green et réponse linéaire

La fonction de Green est généralement qualifiée de fonction réponse puisqu'elle permet de caractériser la réponse linéaire du réseau lorsque celui-ci est soumis à une source extérieure comme un champ électrique, un champ magnétique ou une onde laser [3]. Dans ce contexte, pour formuler de manière générale la théorie de la réponse linéaire, nous allons considérer un système quantique (une particule sur un réseau par exemple) initialement dans un état $|\psi_i\rangle$ d'énergie ω_i. Cet état est un état propre de l'Hamiltonien stationnaire H qui décrit la dynamique du système lorsque celui-ci est isolé (comme par exemple l'Hamiltonien de liaisons fortes de la particule sur le réseau). A l'instant $t = 0$, le système interagit avec un champ extérieur classique $F(t)$, le couplage $V(t) = -BF(t)$ s'effectuant par l'intermédiaire d'un opérateur B dépendant des degrés de liberté du système. Pour $t > 0$, la dynamique du système est alors décrite par l'Hamiltonien dépendant du temps :

$$H'(t) = H - BF(t) \tag{2.25}$$

Dans ces conditions, sous l'action du champ $F(t)$, l'état quantique du système évolue au cours du temps si bien que certaines observables, initialement nulles, possèdent une moyenne quantique non nulle pour $t > 0$. Ce phénomène traduit la réponse du système à l'excitation. Considérons alors que cette réponse se manifeste par la réaction d'une observable notée A. Le but de la théorie de la réponse linéaire est donc de déterminer la valeur de la moyenne quantique $< A(t) >= \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle$ en fonction du champ extérieur, $|\psi(t)\rangle$ désignant l'état

2. La DOS s'exprime comme une somme de fonctions de Dirac :

$$g(\omega) = \frac{1}{N}\sum_q \delta(\omega - \omega_q) \tag{2.22}$$

du système à l'instant t. Pour mener à bien une telle opération, on suppose le champ $F(t)$ suffisamment faible afin de réaliser une théorie des perturbations par rapport au couplage $V(t)$.

Ainsi, en effectuant un développement au premier ordre de l'opérateur d'évolution du système, on montre facilement que l'état quantique s'exprime en fonction du champ extérieur selon la relation : [3]

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi_i\rangle + i\int_0^t dt_1 U(t-t_1)BU(t_1)|\psi_i\rangle F(t_1) \tag{2.29}$$

où $U(t) = \exp(-iHt)$ dénote l'opérateur d'évolution libre du système. Dans ce contexte, la moyenne de A à l'ordre un des perturbations s'écrit :

$$\begin{aligned} < A(t) > &= i\int_0^t dt_1 \langle\psi_i|U^\dagger(t)AU(t-t_1)BU(t_1)|\psi_i\rangle F(t_1) \\ &- i\int_0^t dt_1 \langle\psi_i|U^\dagger(t_1)BU^\dagger(t-t_1)AU(t)|\psi_i\rangle F(t_1) \end{aligned} \tag{2.30}$$

A ce statde, quelle que soit l'observable O, on introduit la représentation de Heisenberg définie par : $O(t) = U^\dagger(t)OU(t)$. La réponse se met alors sous la forme d'un produit de convolution :

$$< A(t) >= \int_0^t dt_1 \chi_{AB}(t,t_1)F(t_1) \tag{2.31}$$

où la fonction réponse temporelle est définie par :

$$\chi_{AB}(t,t_1) = i\langle\psi_i|[A(t),B(t_1)]|\psi_i\rangle \tag{2.32}$$

On notera que la fonction réponse $\chi_{AB}(t,t_1)$ dépend uniquement de la différence de temps $t-t_1$ ce qui conduit effectivement à un produit de convolution dans l'Eq.(2.31). Pour s'en assurer, il suffit de développer son expression sachant que $|\psi_i\rangle$ est état propre de H :

$$\chi_{AB}(t-t_1) = i\langle\psi_i|AU(t-t_1)B|\psi_i\rangle e^{i\omega_i(t-t_1)} - i\langle\psi_i|BU^\dagger(t-t_1)A|\psi_i\rangle e^{-i\omega_i(t-t_1)} \tag{2.33}$$

L'Eq.(2.32) représente le résultat fondamental de la théorie de la réponse linéaire dans le domaine temporel. Elle montre que la réponse à une excitation extérieure est caractérisée par la fonction de corrélation entre l'observable couplée au champ et celle qui réagit à ce couplage. La réponse se fait sous la forme d'une convolution si bien que sa valeur à l'instant t dépend de toute l'histoire de l'interaction qui s'est passée entre 0 et t. Elle respecte en ce

3. L'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t)$ du système en interaction vérifie l'équation d'évolution :

$$i\partial_t\mathcal{U}(t) = (H+V(t))\mathcal{U}(t) \tag{2.26}$$

On cherche alors une solution de la forme $\mathcal{U}(t) = U(t)\delta U(t)$ avec $U(t) = \exp(-iHt)$. On en déduit :

$$i\partial_t\delta U(t) = U^{-1}(t)V(t)U(t)\delta U(t) \tag{2.27}$$

En intégrant cette équation puis en multipliant par U(t) par la gauche, il vient, en ne considérant que les termes d'ordre 1 par rapport à la perturbation $V(t)$:

$$\mathcal{U}(t) = U(t) + \frac{1}{i}\int_0^t dt_1 U(t-t_1)V(t_1)U(t_1) \tag{2.28}$$

sens le principe de causalité qui stipule que la réaction (réponse) ne peut précéder l'action (excitation). [4]

Dans ce contexte, la fonction de Green apparaît tout naturellement lorsque l'on désire quantifier la réponse dans le domaine fréquentiel. Pour cela, on réalise une transformation de Fourier-Laplace en définissant la composante de fréquence ω de la réponse selon la relation :

$$\tilde{A}(\omega) = \int_0^\infty < A(t) > e^{i\omega t} dt \tag{2.35}$$

où $\omega = \omega + i0^+$ assure la convergence de l'intégrale. Dès lors, en réalisant une transformation de Fourier-Laplace du produit de convolution Eq.(2.31) on en déduit que $\tilde{A}(\omega)$ est une simple fonction linéaire de $\tilde{F}(\omega)$, la composante de fréquence ω du champ extérieur :

$$\tilde{A}(\omega) = \chi_{AB}(\omega)\tilde{F}(\omega) \tag{2.36}$$

Le facteur de proportionnalité entre réponse et excitation est appelé la susceptibilité linéaire $\chi_{AB}(\omega)$. Elle s'exprime en fonction de la fonction de Green $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ selon la relation :

$$\chi_{AB}(\omega) = -\langle\psi_i|AG(\omega + \omega_i + i0^+)B|\psi_i\rangle - \langle\psi_i|BG(\omega_i - \omega - i0^+)A|\psi_i\rangle \tag{2.37}$$

Pour illustrer cette dernière relation, nous allons considérer la réponse d'un exciton électronique soumis à un champ électromagnétique $E(t)$. Dans ce cas, l'opérateur qui se couple au champ est le dipôle de transition μ (joue le rôle de B). Sous l'action du champ $E(t)$, le réseau se polarise si bien qu'il acquiert un dipôle moyen non nul (μ joue aussi le rôle de A). Ce dipôle moyen, qui traduit la réponse du réseau à la source extérieure, définit la polarisation $p(t)$ correspondant à la moyenne du dipôle de transition dans l'état $|\psi(t)\rangle$ du réseau à l'instant t. En utilisant la théorie de la réponse, la susceptibilité linéaire du réseau s'écrit alors :

$$\chi(\omega) = -\langle\psi_i|\mu[G(\omega + \omega_i + i0^+) + G(\omega_i - \omega - i0^+)]\mu|\psi_i\rangle \tag{2.38}$$

En développant cette expression dans la base propre, l'expression générale de la susceptibilité linéaire devient :

$$\chi(\omega) = -\sum_f |\mu_{fi}|^2 [\frac{1}{\omega - \omega_{fi} + i0^+} - \frac{1}{\omega + \omega_{fi} + i0^+}] \tag{2.39}$$

La susceptibilité $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ s'exprime sous la forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire définies par :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= -\sum_f |\mu_{fi}|^2 PP[\frac{1}{\omega - \omega_{fi}} - \frac{1}{\omega + \omega_{fi}}] \\ \chi''(\omega) &= \sum_f \pi|\mu_{fi}|^2[\delta(\omega - \omega_{fi}) - \delta(\omega + \omega_{fi})] \end{aligned} \tag{2.40}$$

4. Il convient de noter que nous avons supposé connu l'état initial du système. En réalité, celui-ci n'est généralement qu'imparfaitement connu, spécialement à température finie, et il convient de réaliser une statistique sur les valeurs possibles de l'état initial. La fonction réponse se met alors sous la forme d'une fonction de corrélation :

$$\chi_{AB}(t, t_1) = i\langle[A(t), B(t_1)]\rangle \tag{2.34}$$

où $\langle ... \rangle$ désigne une moyenne sur l'état initial du système.

De manière générale, $\chi'(\omega)$ rend compte des phénomènes de dispersion (dépendance de l'indice du réseau en fonction de la fréquence du champ) alors que $\chi''(\omega)$ caractérise les processus d'absorption (terme proportionnel à $\delta(\omega - \omega_{fi})$) et d'émission induite (terme proportionnel à $\delta(\omega + \omega_{fi})$)). Ces deux quantités ne sont pas indépendantes mais elles se déduisent l'une de l'autre par une transformation de Hilbert.

Dans la plupart des situations, le réseau se trouve initialement dans l'état fondamental qui est vide de toute excitation. Cet état, noté $|\oslash\rangle$, possède une énergie nulle qui correspond à la référence des énergies. Par conséquent, l'unique contribution significative de la susceptibilité linéaire est directement proportionnelle à la fonction de Green du réseau évaluée à la fréquence du champ extérieur. C'est la contribution résonante définie par :

$$\chi(\omega) \approx -\langle\oslash|\mu G(\omega + i0^+)\mu|\oslash\rangle \tag{2.41}$$

Le dipôle de transition étant la somme des dipôles de transition associés à chaque site du réseau, il s'écrit :

$$\mu = \sum_n \delta\mu(|n\rangle\langle\oslash| + |\oslash\rangle\langle n|) \tag{2.42}$$

Par conséquent, la réponse linéaire est définie comme la somme des éléments de la fonction de Green :

$$\chi(\omega) \approx -\sum_{nn'} \delta\mu^2 G_{nn'}(\omega + i0^+) \tag{2.43}$$

Cette relation très générale permet de déterminer le spectre d'absorption d'un réseau quelconque, invariant par translation ou non. Cependant, lorsque le réseau est invariant par translation, on peut réaliser la somme en passant dans la base propre du réseau correspondant aux ondes de Bloch. Dans ces conditions, on constate que la réponse linéaire se réduit à la composante de vecteur d'onde nul si bien que l'on a :

$$\chi(\omega) \approx -\frac{N\delta\mu^2}{\omega - \omega_{q=0} + i0^+} \Rightarrow A(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_{q=0}) \tag{2.44}$$

où $A(\omega)$ définit le spectre d'absorption. En d'autres termes, seul l'état de vecteur d'onde nul est optiquement actif ce qui traduit la conservation de l'impulsion entre le champ optique et la particule sur le réseau. [5]

2.4 Fonction de Green et théorie des perturbations

De manière générale, la fonction de Green représente un outil puissant pour le calcul des amplitudes de probabilité qui décrivent les transitions quantiques d'un système soumis à une interaction. Pour illustrer ceci, nous allons établir dans ce paragraphe l'expression exacte du

5. Dans un métal, la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité linéaire permet de définir la partie réelle de la conductivité électrique $\sigma(\omega)$:

$$Re\sigma(\omega) = \omega\chi''(\omega) \tag{2.45}$$

On rappelle que la conductivité offre une définition locale de la loi d'Ohm reliant la densité de courant $j(\omega)$ et le champ électrique $E(\omega)$: $j(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega)$. Ainsi, la conductivité σ_0 en champ électrique constant se déduit du spectre d'absorption à la fréquence nulle selon la loi générale :

$$\sigma_0 = \lim_{\omega\to 0} \omega\chi''(\omega) \tag{2.46}$$

taux de transition entre deux états. Nous généraliserons ainsi la règle d'or de Fermi qui n'est valable qu'à l'ordre deux des perturbations.

A l'instar de la procédure établie dans le paragraphe précédent, on considère un système quantique dans un état $|\psi_i\rangle$ d'énergie ω_i, cet état étant état propre de l'Hamiltonien H qui décrit le système lorsqu'il est isolé. A l'instant $t = 0$, le système est soumis à une interaction V indépendante du temps qui fait évoluer son état quantique. D'après les résultats des paragraphes précédents, l'amplitude de probabilité d'observer le système dans un état propre $|\psi_f\rangle$ d'énergie ω_f est donnée par l'élément de matrice de l'opérateur d'évolution. La probabilité correspondante s'écrit donc :

$$P(f,t|i,0;t) = |U_{fi}(t)|^2 \tag{2.47}$$

Le taux de transition w_{fi} est alors défini comme la probabilité par unité de temps pour que le système évolue de $|\psi_i\rangle$ vers $|\psi_f\rangle$ sur une échelle de temps infiniment grande :

$$w_{fi} = \lim_{t\to\infty} \frac{d|U_{fi}(t)|^2}{dt} \tag{2.48}$$

A partir de la définition du propagateur, l'opérateur d'évolution pour $t > 0$ s'exprime en fonction de la fonction de Green $G(\omega) = (\omega - H - V)^{-1}$ selon l'intégrale : [6]

$$U(t) = -\frac{1}{2i\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega + i0^+)e^{-i\omega t}d\omega \tag{2.50}$$

La fonction de Green étant définie en $\omega = \omega + i0^+$, il est possible d'écrire cette intégrale comme une intégrale dans le plan complexe le long d'un chemin C correspondant à la droite située immédiatement au-dessus de l'axe réel :

$$U(t) = \frac{1}{2i\pi}\int_C G(z)e^{-izt}dz \tag{2.51}$$

Pour évaluer cette intégrale, nous allons tout d'abord réaliser un développement de Dyson de la fonction de Green G en fonction de la fonction de Green G^0 du système isolé, c'est-à-dire sans interaction. En effet, compte tenu de la définition du propagateur, on a :

$$G = \frac{1}{z - H - V} \Rightarrow (z - H - V)G = 1 \tag{2.52}$$

Soit $G^0 = (z-H)^{-1}$ le propagateur (la résolvante) du système isolé. En multipliant l'équation précédente par G^0 par la gauche, on obtient :

$$(1 - G^0V)G = G^0 \Rightarrow G = G^0 + G^0VG \tag{2.53}$$

Cette relation est à la base du développement de Dyson couramment utilisé dans la théorie des perturbations. La fonction de Green réelle s'exprime alors comme une somme de termes traduisant successivement les effets de la perturbation V à l'ordre 1, l'ordre 2 ... etc :

$$\begin{aligned} G &= G^0 + G^0VG^0 + G^0VG^0VG^0 + ... = G_0 + G_0TG_0 \text{ avec} \\ T(z) &= V + VG^0V + VG^0VG^0V + ... = V + VG(z)V \end{aligned} \tag{2.54}$$

6.

$$K_+(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G(\omega + i0^+)e^{-i\omega t} = -iU(t) \tag{2.49}$$

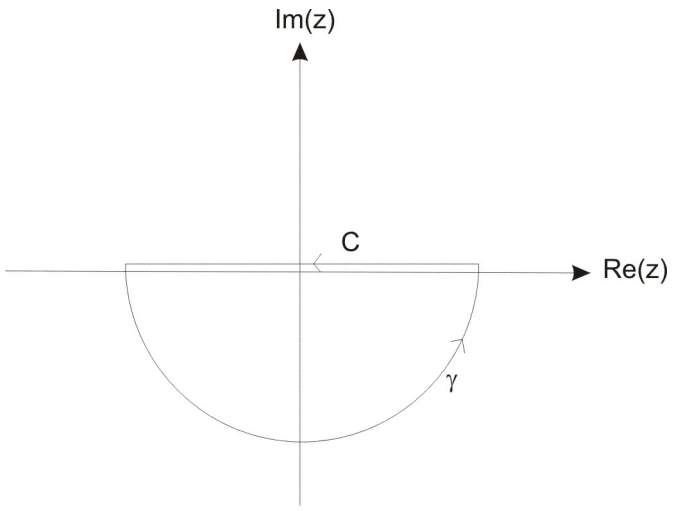


FIGURE 2.2 – Contours C et γ dans le plan complexe.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'opérateur T rend compte de l'ensemble des processus d'interaction lorsque le système subit une, deux, trois ... interactions avec le couplage V. Dans les théories usuelles de la diffusion, l'opérateur T est généralement appelé **la matrice T**. Il s'exprime directement en fonction de la fonction de Green exacte du système qui inclut l'influence de V à tous les ordres.

Dans ces conditions, en supposant l'état $|\psi_i\rangle$ différent de l'état $|\psi_f\rangle$ ($\langle\psi_i|G^0|\psi_f\rangle = 0$), l'intégrale dans le plan complexe devient :

$$U_{fi}(t) = \frac{1}{2i\pi}\int_C \frac{T_{fi}(z)}{(z-\omega_i)(z-\omega_f)}e^{-izt}dz \tag{2.55}$$

A ce stade, sans rentrer dans les détails (le lecteur intéressé se reportera au chapitre III de la Ref. [2]), nous supposerons que seuls les pôles en $z = \omega_i$ et $z = \omega_f$ contribuent de manière significative à l'intégrale. Par conséquent, on peut évaluer cette dernière en fermant le contour C par le contour γ (voir la figure 2.2). En appliquant le théorème des résidus, on montre alors que les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution se réduisent à

$$U_{fi}(t) = \frac{T_{fi}(\omega_i)}{\omega_i-\omega_f}e^{-i\omega_i t} + \frac{T_{fi}(\omega_f)}{\omega_f-\omega_i}e^{-i\omega_f t} \tag{2.56}$$

En réalisant la dérivée temporelle de $|U_{fi}(t)|^2$ et en passant à la limite $t \to \infty$, on obtient :

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \lim_{t\to\infty}[T_{fi}(\omega_i)T^*_{fi}(\omega_f) + T^*_{fi}(\omega_i)T_{fi}(\omega_f)]\frac{\sin(\omega_f-\omega_i)t}{\omega_f-\omega_i} \\ &- i \lim_{t\to\infty}[T_{fi}(\omega_i)T^*_{fi}(\omega_f) - T^*_{fi}(\omega_i)T_{fi}(\omega_f)]\frac{\cos(\omega_f-\omega_i)t}{\omega_f-\omega_i} \end{aligned} \tag{2.57}$$

Le coefficient du cosinus est fini pour $\omega_i = \omega_f$. De plus, lorsque t tend vers l'infini, le cosinus est une fonction rapidement oscillante de $\omega_i - \omega_f$, d'amplitude finie. Une telle fonction est nulle au sens des distributions. Par contre, le terme en sinus ne s'annule pas et il tend vers une fonction de Dirac lorsque t devient grand :

$$\lim_{t\to\infty} = \frac{\sin(xt)}{x} = \pi\delta(x) \tag{2.58}$$

On en déduit l'expression du taux de transition :

$$w_{fi} = 2\pi |T_{fi}(\omega_i)|^2 \delta(\omega_f - \omega_i) \tag{2.59}$$

Soit :

$$w_{fi} = 2\pi |V_{fi} + \langle \psi_f | VG(\omega_i) V | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i) \tag{2.60}$$

L'Eq.(2.60) généralise la régle d'or de Fermi. Elle ne se réduit pas à un calcul issu d'une théorie des perturbations mais elle fournit une expression du taux de transition valable quelle que soit l'intensité du couplage V. On retrouve cette expression dans une multitude d'applications tant en physique atomique ou moléculaire qu'en physique de la matière condensée. Par exemple, dans les théories du transport quantique, elle permet entre autre de déterminer le coefficient de transmission d'un électron à travers une jonction moléculaire qui connecte deux conducteurs nanoscopiques (électronique moléculaire). Les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ désignent des états de Bloch des conducteurs et le couplage V rend compte de la barrière de potentiel que représente la jonction moléculaire à traverser.

2.5 Densité d'énergie, de courant et probabilité de survie

Par analogie avec la théorie du transport classique, nous allons tout d'abord introduire la notion de densité locale d'énergie. Dans le cadre du modèle des liaisons fortes, de l'énergie apparaît sur un site particulier si est seulement si ce site est occupé par la particule ou par l'exciton. En d'autres termes, la densité locale d'énergie traduit simplement la probabilité d'observer la particule en un site n du réseau à un instant t donné. D'après les cours élémentaires de mécanique quantique, cette probabilité est définie par :

$$P_n(t) = \langle \psi(t)|n\rangle\langle n|\psi(t)\rangle \Rightarrow P_n(t) = \langle \psi_0|U^\dagger(t)|n\rangle\langle n|U(t)|\psi_0\rangle \tag{2.61}$$

où $|\psi_0\rangle$ désigne l'état quantique initial dans lequel le réseau a été préparé.

Ces relations nous permettent de définir un opérateur densité d'énergie :

$$\hat{\rho}_n = |n\rangle\langle n| \Rightarrow P_n(t) = \langle \psi(t)|\hat{\rho}_n|\psi(t)\rangle \tag{2.62}$$

L'opérateur $\hat{\rho}_n$ est un projecteur sur un vecteur particulier de la base locale. Compte tenu que cette base est complète, la relation de fermeture s'applique. Ceci entraîne la conservation de la probabilité totale, $\sum_n P_n(t) = 1\ \forall t$, qui traduit la conservation d'énergie dans le réseau.

De façon similaire, la probabilité d'observer la particule dans un état d'onde plane $|q\rangle$ est définie par :

$$P_q(t) = \langle \psi(t)|q\rangle\langle q|\psi(t)\rangle \Rightarrow P_q(t) = \langle \psi_0|U^\dagger(t)|q\rangle\langle q|U(t)|\psi_0\rangle \tag{2.63}$$

Dans ces conditions, le courant total représente la vitesse moyenne à laquelle la particule se déplace sur le réseau. Il est défini par :

$$\mathcal{J}(t) = \sum_q v_q P_q(t) \tag{2.64}$$

où $v_q = 2J\sin(q)$ est la vitesse de groupe (Eq.(2.6)). L'Eq.(2.64) caractérise la moyenne au sens quantique d'un opérateur courant total défini par :

$$\hat{\mathcal{J}} = \sum_q 2J\sin(q)|q\rangle\langle q| \tag{2.65}$$

En insérant l'Eq.(2.2) dans l'Eq.(2.65), on montre facilement que le courant total s'exprime comme la somme sur n d'un opérateur densité de courant $\hat{j}_n$. En effet, on a :

$$\hat{\mathcal{J}} = \sum_q 2J\sin(q)\sum_{nn'}\frac{1}{N}e^{iq(n-n')}|n\rangle\langle n'| = \sum_{qnn'}\frac{J}{iN}[e^{iq(n-n'+1)} - e^{iq(n-n'-1)}]|n\rangle\langle n'| \tag{2.66}$$

Sachant que $\sum_q \exp(iq(n-m)) = N\delta_{nm}$ on en déduit :

$$\hat{\mathcal{J}} = -iJ\sum_n[|n\rangle\langle n+1| - |n+1\rangle\langle n|] \tag{2.67}$$

L'opérateur densité de courant est alors défini par :

$$\hat{j}_n = -iJ[|n\rangle\langle n+1| - |n+1\rangle\langle n|] \Rightarrow j_n(t) = \langle\psi(t)|\hat{j}_n|\psi(t)\rangle \tag{2.68}$$

Dans un réseau *isolé*, le création initiale d'une particule (exciton, électron, vibron) se traduit par la conservation globale de la probabilité d'observer la particule sur le réseau ($\sum_n P_n(t) = 1$). Mais cela ne veut pas dire que la densité d'énergie est constante en chaque site du réseau : $P_n(t)$ peut varier au cours du temps. En fait, la conservation globale de la probabilité de présence de la particule est basée sur une conservation locale de l'énergie. Tout se passe comme si l'on avait affaire à une fluide sur réseau dont la densité et le mouvement sont décrits par $P_n(t)$ et $j_n(t)$. Par conséquent, si la probabilité de trouver la particule sur un ensemble de sites varie au cours du temps, c'est que le courant à un flux non nul à travers la surface limitant la région en question. Il existe alors une équation qui exprime la conservation locale de l'énergie sur le réseau.

Pour établir cette équation de conservation, nous allons simplifier l'écriture et poser $\psi_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle$ l'amplitude de probabilité d'observer la particule sur le site n à l'instant t. C'est la fonction d'onde de la particule sur le réseau. Cette fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger :

$$i\partial_t\psi_n = \omega_0\psi_n - J(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) \tag{2.69}$$

De plus, la fonction d'onde permet de définir la densité d'énergie et la densité de courant selon les relations :

$$\begin{aligned} P_n(t) &= |\psi_n(t)|^2 \\ j_n(t) &= -iJ[\psi_n^*(t)\psi_{n+1}(t) - \psi_{n+1}^*(t)\psi_n(t)] \end{aligned} \tag{2.70}$$

A partir de ces définitions, et compte tenu du fait que la fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger, on montre facilement que la dérivée temporelle de la densité d'énergie est reliée à la densité de courant selon la relation :

$$\partial_t P_n(t) + j_n(t) - j_{n-1}(t) = 0 \tag{2.71}$$

Cette relation traduit la conservation locale de la densité d'énergie et elle est équivalente à la relation de continuité macroscopique. [7]

Finalement, une dernière grandeur importante pour caractériser la dynamique de la particule est la probabilité de survie de l'état initial. Elle représente la probabilité d'observer la particule dans l'état $|\psi_0\rangle$ à l'instant t :

$$P_S(t) = |\langle\psi_0|\psi(t)\rangle|^2 \tag{2.74}$$

Soit :

$$P_S(t) = |\langle\psi_0|U(t)|\psi_0\rangle|^2 \tag{2.75}$$

En d'autres termes, la probabilité de survie mesure la mémoire qu'à le réseau à l'instant t de son état quantique à l'instant initial $t = 0$. Si on note $|q\rangle$ la base propre du réseau, la probabilité de survie au bout d'un temps infiniment grand devient :

$$P_S(t \to \infty) \approx \sum_q |\langle\psi_0|\psi_q\rangle|^4 \tag{2.76}$$

De manière générale, la valeur asymptotique $P_S(t \to \infty)$ est directement proportionnelle à l'inverse du nombre de vecteur propre $|q\rangle$ présent dans l'état initial $|\psi_0\rangle$. En anglais, on appelle cette grandeur **inverse participation ratio** (IPR). Par exemple, si $|\psi_0\rangle = |n\rangle$ la particule est initialement localisée sur un site du réseau. On a donc $\langle\psi_0|\psi_q\rangle = 1/\sqrt{N}$ soit $P_S(t \to \infty) = 1/N$. A l'inverse, si $|\psi_0\rangle = |q'\rangle$ la particule se trouve dans un état propre particulier et on en déduit $P_S(t \to \infty) = 1$.

2.6 Applications au transport dans un réseau idéal

Dans ce paragraphe, nous allons illustrer les notions introduites précédemment en considérant le cas simple d'une particule initialement créée sur le site $n = 0$ d'un réseau invariant par translation.

2.6.1 Opérateur d'évolution

L'amplitude de probabilité d'observer la particule en un site n à l'instant t est donnée par l'élément de matrice $U_{n0}(t)$ de l'opérateur d'évolution. En insérant l'Eq.(2.2), cet élément s'écrit comme une somme sur l'ensemble des ondes planes :

$$U_{n0}(t) = \frac{1}{N}\sum_q e^{i(qn-\omega_q t)} \tag{2.77}$$

7. En assimilant la variable n à une variable continue d'espace x, $P_n(t)$ devient une densité de probabilité $\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2$ au sens de la mécanique quantique uselle. De même, en posant $\psi_{n+1}(t) = \psi(x,t) + \partial_x\psi(x,t)$, la densité de courant devient :

$$j(x,t) = -iJ[\psi^*(x,t)\partial_x\psi(x,t) - \partial_x\psi^*(x,t)\psi(x,t)] \tag{2.72}$$

On retrouve alors la définition standard de la densité de courant de probabilité pour une particule libre de masse $m = 1/2J$ ainsi que le relation de continuité associée :

$$\partial_t\rho(x,t) + \partial_x j(x,t) = 0 \tag{2.73}$$

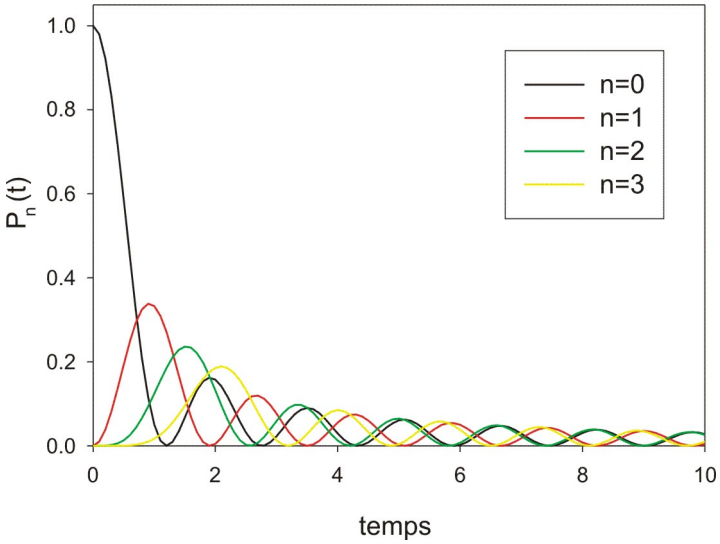


FIGURE 2.3 – Evolution temporelle de la densité d'énergie en unité Jt.

Soit, dans la limite d'un réseau infiniment grand :

$$U_{n0}(t) = \frac{e^{-i\omega_0 t}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i(qn+2J\cos(q)t)} \tag{2.78}$$

A ce stade, introduisons les fonctions de Bessel de première espèce définies par :

$$J_n(z) = \frac{i^{-n}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i(qn+z\cos(q))} \tag{2.79}$$

On en déduit :

$$U_{n0}(t) = (i)^n e^{-i\omega_0 t} J_n(2Jt) \tag{2.80}$$

2.6.2 Densités et probabilité de survie

Dans le cas de conditions initiales localisées, la densité d'énergie et la probabilité de survie s'expriment à partir d'une seule et unique relation. Ces grandeurs s'écrivent :

$$P_n(t) = |J_n(2Jt)|^2 \Rightarrow P_S(t) = P_0(t) \tag{2.81}$$

Le comportement de la densité d'énergie est révélateur de la forte dispersion du réseau dont l'intensité est mesurée par la constante de saut J. En effet, la création de la particule en $n = 0$ engendre un paquet d'ondes où toutes les ondes planes ont le même poids $1/\sqrt{N}$. Chaque mode d'onde plane se propageant à une vitesse propre, le paquet d'onde initial s'étale irréversiblement, son centre de masse restant centré sur $n = 0$. Cependant, contrairement à l'étalement d'un paquet d'ondes dans un milieu continu, la nature discrète du réseau entraîne des oscillations temporelles de la densité d'énergie. Ainsi, la probabilité d'occupation du site $n = 0$ présente des oscillations amorties. Le tunneling entre le site central et les sites voisins favorise la délocalisation de la particule qui réalise une multitude de va-et-vient à une fréquence directement proportionnelle à J. Par exemple, le premier zéro de la probabilité de survie apparaît pour $t = 1.2/J$. Compte tenu du comportement des fonctions de Bessel,

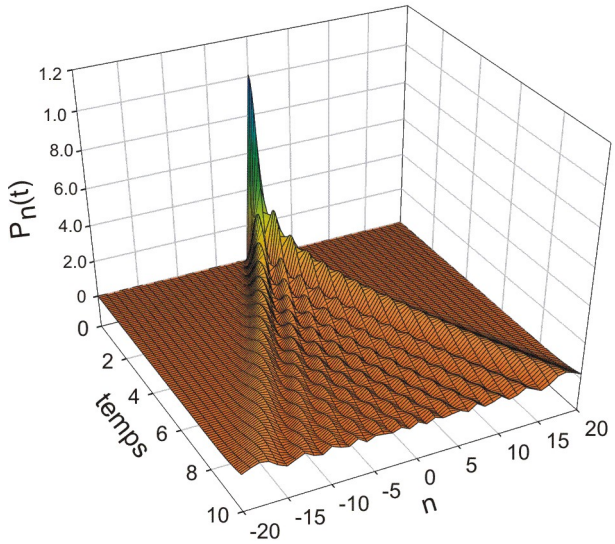


FIGURE 2.4 – Evolution spatio-temporelle de la densité d'énergie en unité Jt.

l'amortissement de $P_S(t)$ varie typiquement comme $P_S(t) \propto 1/t$. Le site central se vide de son énergie au profit des autres sites si bien que l'énergie s'uniformise de manière cohérente sur l'ensemble du réseau.

Pour étudier la vitesse de déplacement de l'énergie le long du réseau, introduisons les moments successifs de la probabilité $P_n(t)$. Par symétrie, on voit clairement que $< n(t) >= 0$: la particule a autant de chance de se propager à droite ou à gauche du site central. Par contre, pour calculer la largeur de la distribution à l'instant t, c'est-à-dire $< n^2(t) >$, nous allons utiliser le théorème d'addition de Gegenbauer :

$$J_0(w) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(u)^2 \cos(nx) \tag{2.82}$$

avec $w = 2u\sin(x/2)$. Ainsi, en posant $u = 2Jt$ on en déduit $< \cos(nx) >= J_0[4Jt\sin(x/2)]$. En réalisant un développement par rapport à x et en identifiant termes à termes on a :

$$< n^2(t) >= 2(Jt)^2 \tag{2.83}$$

La délocalisation de la particule s'effectue à une vitesse $v = \partial_t\sqrt{< n^2(t) >}$ qui est directement proprotionnelle à la constante de saut J ($v = \sqrt{2}J$). En fait, de manière générale, le comportement cohérent de la particule est entièrement décrit par la relation de dispersion si bien que la carré de la vitesse de propagation se réduit simplement au carrée moyen des vitesses de groupe de chaque onde plane :

$$< n^2(t) >= \frac{1}{N}\sum_q v_q^2 t^2 \tag{2.84}$$

2.6.3 Fonction de Green

Il existe plusieurs façons de calculer la fonction de Green $G(\omega)$ d'un réseau 1D idéal. Nous allons ici en présenter deux. La première façon est basée sur le développement de la

fonction de Green sur la base propre des ondes planes du réseau :

$$G(\omega) = \sum_q \frac{|q\rangle\langle q|}{\omega - \omega_q} \tag{2.85}$$

Dans ces conditions, les éléments de matrice associés s'écrivent :

$$G_{nn'}(\omega) = \frac{1}{N}\sum_q \frac{e^{iq(n-n')}}{\omega - \omega_q} \tag{2.86}$$

La symétrie $\omega_q = \omega_{-q}$ montre clairement que $G_{nn'}(\omega)$ est une fonction de $|n-n'|$ uniquement. Nous poserons alors $n' = 0$ et $n > 0$. Ainsi, en transformant la somme en une intégrale sur la première zone de Brillouin, et compte tenu de l'expression des énergies des états de Bloch, on a :

$$G_{n0}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dq \frac{e^{iqn}}{\omega - \omega_0 + 2J\cos(q)} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dq \frac{e^{iqn}}{\omega - \omega_0 + J(e^{iq} + e^{-iq})} \tag{2.87}$$

En effectuant le changement de variable $z = e^{iq}$ l'intégrale sur q devient une intégrale de contour dans le plan complexe le long du cercle de rayon unité :

$$G_{n0}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\oint \frac{dz}{iz}\frac{z^n}{\omega - \omega_0 + J(z + z^{-1})} = \frac{1}{2i\pi J}\oint dz \frac{z^n}{z^2 + z(\omega - \omega_0)/J + 1} \tag{2.88}$$

A priori, le dénominateur du terme sous l'intégrale possède deux pôles dont la valeur dépend du paramètre $x = (\omega - \omega_0)/2J$. Différentes situations apparaissent selon la valeur de x, c'est-à-dire selon la valeur de la fréquence ω.

- si ω se trouve dans la bande permise du réseau, alors $x \in [-1, 1]$.

Les pôles du dénominateur sont des complexes définis par :

$$z_\pm(\omega) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} \pm i\sqrt{1 - (\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2} \tag{2.89}$$

Leur module étant égal à un, les deux pôles se trouvent sur le cercle de rayon unité et l'intégrale est indéfinie. Cependant, le principe de causalité impose $\omega = \omega + i0^+$. Par conséquent, z_+ rentre à l'intérieur du cercle unité alors que z_- en sort. Il est alors possible d'utiliser la méthode des résidus qui conduit au résultat suivant :

$$G_{n0}(\omega) = \frac{1}{J}\frac{z_+(\omega)^n}{2z_+ + (\omega - \omega_0)/J} = \frac{1}{2iJ}\frac{z_+(\omega)^n}{\sqrt{1 - (\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2}} \tag{2.90}$$

A ce stade, pour simplifier l'écriture, il est utile d'introduire un vecteur d'onde réel $q \equiv q(\omega) \in [0, \pi]$ tel que : [8]

$$\cos(q) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} \text{ et } \sin(q) = \sqrt{1 - (\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2} \tag{2.91}$$

On a alors $z_+ = e^{iq}$ si bien que la fonction de Green s'écrit finalement :

$$G_{nn'}(\omega) = \frac{e^{iq|n-n'|}}{2iJ\sin(q)} \tag{2.92}$$

8. Il convient de ne pas confondre $q(\omega)$, qui est une grandeur définie par l'énergie ω, avec le vecteur d'onde q introduit dans les intégrales précédentes.

- si ω se trouve en dehors de la bande permise du réseau, alors $x \notin [-1, 1]$.

Les pôles du dénominateur sont maintenant réels :

$$z_{\pm}(\omega) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} \pm \sqrt{(\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2 - 1} \tag{2.93}$$

Cependant, deux situations apparaissent selon que $x < -1$ (ω en dessous de la bande permise) ou $x > 1$ (ω au-dessus de la bande permise).

Ainsi, pour $x < -1$, seul z_- se trouve à l'intérieur du cercle de rayon unité. Il correspond à un pôle positif si bien que la fonction de Green s'écrit :

$$G_{n0}(\omega) = \frac{1}{J}\frac{z_-(\omega)^n}{2z_- + (\omega - \omega_0)/J} = -\frac{1}{2J}\frac{z_-(\omega)^n}{\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}} \tag{2.94}$$

Comme précédemment, il est possible de simplifier l'écriture en introduisant un vecteur d'onde maintenant complexe et défini par $q = i\kappa$ tel que :

$$\cosh(\kappa) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} \text{ et } \sinh(\kappa) = \sqrt{(\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2 - 1} \tag{2.95}$$

On a alors $z_- = e^{-\kappa}$ si bien que la fonction de Green s'écrit :

$$G_{nn'}(\omega) = -\frac{e^{-\kappa|n-n'|}}{2J\sinh(\kappa)} \tag{2.96}$$

Finalement, pour $x > 1$, seul z_+ se trouve à l'intérieur du cercle de rayon unité. Il correspond à un pôle négatif si bien que la fonction de Green s'écrit :

$$G_{n0}(\omega) = \frac{1}{J}\frac{z_+(\omega)^n}{2z_+ + (\omega - \omega_0)/J} = \frac{1}{2J}\frac{z_+(\omega)^n}{\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}} \tag{2.97}$$

Comme précédemment, il est possible de simplifier l'écriture en introduisant un vecteur d'onde complexe $q = \pi + i\kappa$ tel que :

$$\cosh(\kappa) = \frac{\omega - \omega_0}{2J} \text{ et } \sinh(\kappa) = \sqrt{(\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2 - 1} \tag{2.98}$$

On a alors $z_+ = -e^{-\kappa}$ si bien que la fonction de Green s'écrit :

$$G_{nn'}(\omega) = (-1)^{|n-n'|}\frac{e^{-\kappa|n-n'|}}{2J\sinh(\kappa)} \tag{2.99}$$

La seconde méthode pour déterminer la fonction de Green repose sur une résolution dans la base locale. En effet, d'après l'Eq.(2.14), la fonction de Green vérifie l'équation $(\omega - H)G(\omega) = 1$, qui, dans la base locale, s'écrit de la manière suivante :

$$JG_{n+1,n'}(\omega) + (\omega - \omega_0)G_{n,n'}(\omega) + JG_{n-1,n'}(\omega) = \delta_{nn'} \tag{2.100}$$

La solution générale d'une telle équation est de la forme [4] :

$$G_{n,n'}(\omega) = A(\omega)t(\omega)^{|n-n'|} \tag{2.101}$$

En injectant l'Eq.(2.101) dans l'Eq.(2.100) succéssivement pour $n >> n'$ et $n = n'$ on montre facilement que la fonction de Green s'écrit :

$$G_{n,n'}(\omega) = \frac{1}{J}\frac{t(\omega)^{|n-n'|}}{t(\omega) - t(\omega)^{-1}} \tag{2.102}$$

avec

$$t(\omega) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} \pm \sqrt{(\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2 - 1} \tag{2.103}$$

On notera à ce stade que la grandeur $t(\omega)$ joue le même rôle que les pôles du dénominateur introduit dans la première méthode. Le choix du signe $\pm$ dans l'Eq.(2.103) est conditionné par la régularité du propagateur à l'infini qui doit tendre vers zéro lorsque $|n - n'| \to \infty$. Comme précédemment, différents cas apparaissent selon la valeur de ω.

Si ω appartient à la bande permise du réseau, alors il existe un réel $q(\omega) \in [0, \pi]$ tel que $\omega = \omega_0 - 2J\cos(q(\omega))$. Dans ce cas on montre facilement que $t(\omega) = \exp(\pm iq(\omega))$. En posant $q(\omega) = q(\omega) + i\eta$, avec η un infiniment petit, la relation de dispersion conduit à $\omega = \omega + i2J\sin(q)\eta$. Par conséquent, le principe de causalité est conservé si et seulement si $\eta = 0^+$. On en déduit $q(\omega) = q(\omega) + i0^+$ et donc $t(\omega) = \exp(\pm iq(\omega))\exp(- \pm 0^+)$. La régularité de G à l'infini impose clairement le choix $+$ si bien que l'expression générale de la fonction de Green s'écrit :

$$G_{nn'}(\omega) = \frac{e^{iq|n-n'|}}{2iJ\sin(q)} \tag{2.104}$$

avec $\cos(q) = -(\omega - \omega_0)/2J$, $\sin(q) = \sqrt{1 - \cos^2(q)}$ et $t(\omega) = \exp(iq(\omega))$.

Que se passe-t-il maintenant si l'on s'intéresse à la fonction de Green pour des fréquences situées en dehors de la bande permise ? Dans ce cas, deux situations apparaissent selon que l'on se trouve au-dessus ou en dessous de la bande.

Si $\omega < \omega_0 - 2J$, le vecteur d'onde $q(\omega)$ devient complexe. Il s'écrit $q(\omega) = i\kappa(\omega)$ si bien que $t(\omega) = \exp(-\kappa(\omega))$. Le propagateur est alors défini par :

$$G_{nn'}(\omega) = -\frac{e^{-\kappa(\omega)|n-n'|}}{2J\sinh(\kappa(\omega))} \tag{2.105}$$

De même, si $\omega > \omega_0 + 2J$, le vecteur d'onde $q(\omega)$ devient complexe est s'écrit $q(\omega) = \pi + i\kappa(\omega)$. On en déduit $t(\omega) = -\exp(-\kappa(\omega))$ si bien que le propagateur s'écrit :

$$G_{nn'}(\omega) = (-1)^{(n-n')}\frac{e^{-\kappa(\omega)|n-n'|}}{2J\sinh(\kappa(\omega))} \tag{2.106}$$

Dans les deux cas, la fréquence de l'excitation étant en dehors de la bande permise, la fonction de Green est localisée selon une longueur de localisation $\xi(\omega) = 1/\kappa(\omega)$.

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, Bordas, 1983).

[2] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (Editions du CNRS, Paris, 1988).

[3] J.W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-particle Systems* (Persus Books, Massachusetts, 1998).

[4] L. Dobrzynski, Surf. Sci. **299/300**, 1008 (1994).

Chapitre 3

Méthode des fonctions de Green

Dans un réseau réel présentant des imperfections, la connaissance de la fonction de Green $G(\omega)$ joue un rôle fondamental pour étudier une multitude de phénomènes. Comme nous l'avons discuté précédemment, elle permet de calculer les amplitudes de transition le long du réseau, la densité d'états ou les énergies propres du réseau par l'intermédiaire de ces pôles. De plus, la fonction de Green est qualifiée de fonction réponse puisqu'elle traduit la réponse linéaire du réseau lorsque celui-ci est soumis à un champ extérieur. A titre d'exemple, nous avons mentionné le fait que $G(\omega)$ permet de construire le spectre d'absorption d'excitons électroniques ou vibrationnels délocalisés sur un réseau et soumis à une onde laser. Enfin, dans le cadre du transport quantique, la fonction de Green offre une formulation rigoureuse des processus de réflexion et de transmission d'une particule par un ou plusieurs défauts. Elle permet également de déterminer la présence d'états localisés. Dans ce contexte, le but de ce chapitre est d'introduire différentes méthodes permettant le calcul exact de la fonction de Green d'un réseau réel présentant une brisure de symétrie induite par la présence de défauts ou par des conditions aux limites particulières (taille finie).

3.1 Fonction de Green d'un réseau présentant des défauts

3.1.1 Cas d'un unique défaut

Considérons tout d'abord un réseau idéal 1D invariant par translation. Ce réseau contenant N sites, chaque site $n = 1, ..., N$ est caractérisé par un état quantique local $|n\rangle$. On note alors H_0 l'Hamiltonien de liaisons fortes décrivant la dynamique quantique d'une particule le long de ce réseau (voir chapitre 2). A partir de ce réseau, on considère maintenant un réseau réel perturbé localement par la présence d'un défaut. Ce défaut, de petite taille, engendre une brisure locale de l'invariance translationnelle qui affecte un ensemble de M sites $n = n_1, n_1 + 1, ..., n_1 + M - 1$ ($M << N$). Au niveau de ce défaut, certaines énergies de sites et certaines constantes de saut peuvent être significativement différentes des caractéristiques du réseau idéal. On note alors $H = H_0 + V$ l'Hamiltonien de la particule sur le réseau réel et V la perturbation liée à la présence du défaut. Cette perturbation agit uniquement à l'intérieur de la restriction $\mathcal{E}_M$ de la base locale à l'ensemble des M sites du défauts. On notera P le projecteur sur cette restriction défini par :

$$P = \sum_{n=n_1}^{n_1+M-1} |n\rangle\langle n| \Rightarrow V = PVP \tag{3.1}$$

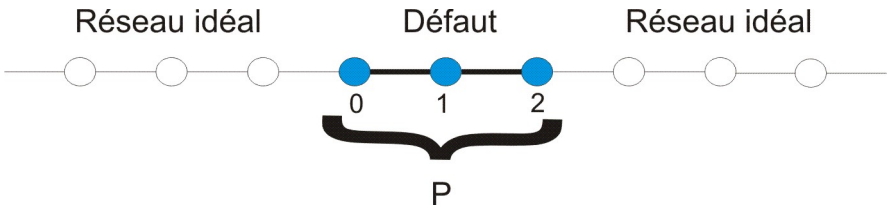


FIGURE 3.1 – Réseau présentant un défaut de petite taille affectant les sites 0,1 et 2.

Introduisant $G^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ le propagateur de la particule dans le réseau idéal, notre but est de déterminer le propagateur exact $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ en présence du défaut. Pour simplifier les notations, $G(\omega)$ sera simplement noté G.

De façon générale, compte tenu de la définition du propagateur, on montre facilement que G vérifie :

$$(\omega - H_0 - V)G = 1 \Rightarrow G = G^0 + G^0 V G \tag{3.2}$$

Cette relation est à la base du développement de Dyson couramment utilisé dans les théories des perturbations. La fonction de Green réelle s'exprime alors comme une somme de termes traduisant successivement les effets de la perturbation V à l'ordre 1, l'ordre 2 ... etc :

$$G = G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V G^0 V G^0 + ... \tag{3.3}$$

Cependant, dans la présente situation, cette série peut être resommer exactement en utilisant le fait que la perturbation agit dans un espace restreint $\mathcal{E}_M$ de la base locale. En effet, en introduisant le projecteur P sur l'espace du défaut, l'Eq.(3.2) se réécrit sous la forme :

$$G = G^0 + G^0 P V P G \tag{3.4}$$

Dès lors, seule la connaissance de PG est nécessaire pour déterminer exactement G. D'après l'Eq.(3.4) on a :

$$PG = PG^0 + PG^0 PVPPG \Rightarrow PG = (P - PG^0 VP)^{-1} PG^0 \tag{3.5}$$

avec $P^2 = P$, P étant un projecteur. Par conséquent, en injectant l'Eq.(3.5) dans l'Eq.(3.4), le propagateur réel s'écrit :

$$G = G^0 + G^0 P \mathcal{T} P G^0 \tag{3.6}$$

avec :

$$\mathcal{T}(\omega) = PV(1 - PG^0(\omega)VP)^{-1} \tag{3.7}$$

Le propagateur G fait apparaître deux contributions d'origine physique différente. En effet, $G_{nn'}$ décrivant la propagation de la particule du site n vers le site n', le terme proportionnel à G^0 correspond alors à une propagation libre sans interaction avec le défaut. A l'inverse, le second terme proportionnel à $\mathcal{T}$ traduit une propagation à travers le domaine d'action du défaut. La particule subit en quelque sorte une diffusion par le défaut entièrement décrit par l'opérateur $\mathcal{T}$ dont les éléments ne sont non nuls que dans le domaine d'action du défaut. L'opérateur $\mathcal{T}$, représenté par une matrice $(M \times M)$, rend compte de tous les chemins possibles qui joignent les deux points n et n' lorsque la particule subit une, deux, trois ... interactions avec le défaut. On notera que dans les théories usuelles de la diffusion, l'opérateur $\mathcal{T}$ est généralement appelé **la matrice T**.

En guise d'illustration, considérons le cas simple d'un défaut ponctuel occupant l'unique site n_1. Ce défaut traduit un déplacement d'énergie si bien que l'énergie du site $n_1 = 0$ sera notée $\omega_0 + \Delta$. Dans ce cas, $M = 1$, $P = |0\rangle\langle 0|$ et $V = \Delta P$. La matrice T se réduit à un scalaire donné par :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{\Delta}{1 - \Delta G_{00}^0} |0\rangle\langle 0| \tag{3.8}$$

De la même façon, considérons maintenant un défaut traduisant deux déplacements d'énergie consécutifs occupant les sites $n_1 = 0$ et $n_1 + 1 = 1$. Dans ce cas $P = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|$ si bien que la matrice $V = \Delta \mathbf{1}$ est une matrice (2×2) proportionnelle à la matrice unité $\mathbf{1}$. Sachant que la fonction de Green du réseau idéal est symétrique (voir chapitre 2), on montre facilement que la matrice T s'écrit :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{\Delta}{(1 - \Delta G_{00}^0)^2 - (\Delta G_{01}^0)^2} \begin{pmatrix} 1 - \Delta G_{00}^0 & \Delta G_{01}^0 \\ \Delta G_{01}^0 & 1 - \Delta G_{00}^0 \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

Finalement, considérons un défaut qui traduit une modification de la constante de saut δJ entre les deux sites $n_1 = 0$ et $n_1 + 1 = 1$. Comme précédemment, $P = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|$ si bien que la matrice V est une matrice (2×2) définie par :

$$V = \delta J \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

La matrice T se calcule alors très facilement et elle s'écrit :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{\delta J}{(1 - \delta J G_{01}^0)^2 - (\delta J G_{00}^0)^2} \begin{pmatrix} \delta J G_{00}^0 & 1 - \delta J G_{01}^0 \\ 1 - \delta J G_{01}^0 & \delta J G_{00}^0 \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

Ces différents exemples montrent que l'on peut déterminer exactement la fonction de Green du réseau pourvu que la taille du défaut ne soit pas trop importante. Si les calculs ne peuvent pas être effectués analytiquement, la solution numérique reste relativement simple puisqu'elle se réduit à l'inversion d'une matrice $(M \times M)$.

3.1.2 Cas d'un ensemble de défauts

En généralisant la situation précédente, on considère maintenant un réseau présentant un ensemble de $\mathcal{N}$ défauts décrit par l'indice $i = 1, ..., \mathcal{N}$. Les défauts agissent dans des régions du réseau différentes et on note P_i le projecteur sur l'ensemble des sites qui définissent le défaut i. L'indépendance entre défauts se traduit par la relation $P_i P_j = P_i \delta_{ij}$. Dans ce cas, il est toujours possible d'écrire l'Hamiltonien de la particule H en fonction de l'Hamiltonien du réseau idéal H_0 sous la forme $H = H_0 + V$ avec :

$$V = \sum_i P_i V P_i \tag{3.12}$$

La perturbation V est donc la somme de matrice indépendante traduisant l'influence de chaque défaut.

Dans ces conditions, la fonction de Green du réseau vérifie l'équation :

$$G = G^0 + G^0 \sum_i P_i V P_i P_i G \tag{3.13}$$

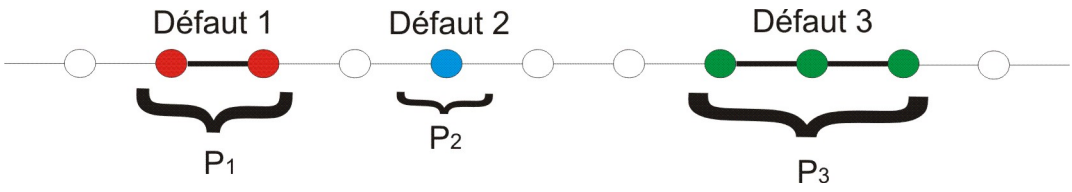


FIGURE 3.2 – Réseau présentant un ensemble de défauts.

Pour résoudre cette équation, nous allons tout d'abord réaliser une projection sur un défaut particulier :

$$P_iG = P_iG^0 + P_iG^0P_iVP_iP_iG + \sum_{j\neq i} P_iG^0P_jVP_jP_jG \tag{3.14}$$

On en déduit alors

$$P_iVP_iG = \mathcal{T}_iP_iG^0 + \sum_{j\neq i} \mathcal{T}_iP_iG^0P_jVP_jP_jG \tag{3.15}$$

où $\mathcal{T}_i$ est la matrice T associée au défaut i :

$$\mathcal{T}_i(\omega) = P_iVP_i(1 - P_iG^0(\omega)VP_i)^{-1} \tag{3.16}$$

Par conséquent, l'équation Eq.(3.15) permet de réaliser un développement en termes des matrices T associées à chaque défaut. Ce développement s'écrit :

$$P_iVP_iG = (\mathcal{T}_i + \sum_{j\neq i} \mathcal{T}_iG^0\mathcal{T}_j + \sum_{j\neq i}\sum_{k\neq j} \mathcal{T}_iG^0\mathcal{T}_jG^0\mathcal{T}_k + ...)G^0 \tag{3.17}$$

En reportant ce développement dans l'expression de la fonction de Green, on en déduit :

$$G = G^0 + G^0\sum_i(\mathcal{T}_i + \sum_{j\neq i} \mathcal{T}_iG^0\mathcal{T}_j + \sum_{j\neq i}\sum_{k\neq j} \mathcal{T}_iG^0\mathcal{T}_jG^0\mathcal{T}_k + ...)G^0 \tag{3.18}$$

Afin de réaliser une resommation exact de la série apparaissant dans l'Eq.(3.18), on introduit tout d'abord la somme de l'ensemble des matrices T définie par :

$$\mathcal{T} = \sum_i \mathcal{T}_i \tag{3.19}$$

Ensuite, on définit le propagateur modifié $\bar{G}^0$ qui se réduit à G^0 si et seulement si il connecte deux sites n'appartenant pas à une même défaut :

$$\bar{G}^0 = \begin{cases} G^0 \text{ entre deux sites de deux défauts différents} \\ 0 \text{ entre deux sites d'un même défaut} \end{cases} \tag{3.20}$$

Dans ces conditions, l'Eq.(3.18) se met sous la forme compacte :

$$G = G^0 + G^0\mathcal{T}(1 - \bar{G}^0\mathcal{T})^{-1}G^0 \tag{3.21}$$

L'expression Eq.(3.21) montre que la présence des défauts ne conduit pas à la superposition des processus de diffusion par chacun des défauts. La correction introduite signifie simplement qu'un processus de diffusion par un défaut donné s'effectue en tenant compte de la perturbation du propagateur libre liée à la présence des autres défauts. Ainsi, la présence de la matrice $\mathcal{T}$ permet de resommer jusqu'à un ordre infini les différents processus d'auto-diffusion induit par chaque défaut indépendamment les uns des autres. Ces différents mécanismes étant pris en compte, l'introduction du propagateur $\bar{G}^0$ interdit d'avoir deux diffusions successives par un même défaut. Par contre, ses éléments non nuls connectant deux défauts différents, il permet de prendre en compte les corrélations entre défauts.

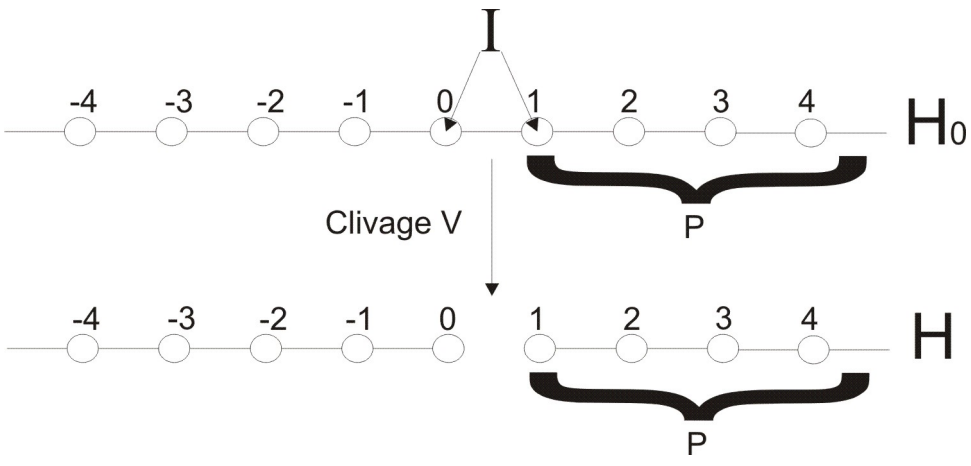


FIGURE 3.3 – Clivage du réseau idéal pour former deux réseaux indépendants.

3.2 Fonction de Green d'un réseau de taille finie

3.2.1 Cas d'un réseau semi-infini

Pour déterminer la fonction de Green d'un réseau semi-infini nous allons utiliser la méthode dite de clivage. Pour cela, on introduit un système de référence qui dans notre cas se réduit à un réseau idéal, infini et invariant par translation. La dynamique de ce réseau est décrite par l'Hamiltonien H_0 et sa fonction Green G^0 nous est parfaitement connue. Pour fixer les idées nous considérerons le cas du modèle de liaisons fortes avec constante de saut négative (voir chapitre 2). La généralisation à d'autres situations est triviale. Dans ce contexte, l'idée de la méthode de clivage consiste à ajouter à H_0 une perturbation V telle que $H_0 + V$ devient l'Hamiltonien de deux réseaux semi-infinis indépendants. Ainsi, le réseau semi-infini qui nous intéresse est formé par l'ensemble des sites $n = 1, 2, 3, ...$ Le second réseau semi-infini est alors formé par les sites $n \leq 0$. On voit clairement que si on ajoute à H_0 une perturbation locale qui coupe la liaison entre les sites 0 et 1, on forme bien deux réseaux semi-infinis indépendants à partir d'un réseau idéal.

Pour formuler proprement cette démarche, introduisons tout d'abord les projecteurs suivants :

$$\begin{aligned} P &= \sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle\langle n| \\ I &= |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| \Rightarrow I_1 = PI = |1\rangle\langle 1| \end{aligned} \tag{3.22}$$

P effectue une projection sur l'ensemble des sites $n \geq 1$ qui nous intéressent alors que I traduit une projection sur l'interface entre les deux réseaux semi-infinis. On notera que I_1 traduit une projection sur le domaine d'interface qui inclut les sites du réseau semi-infini $n \geq 1$. Dans ces conditions, l'opérateur V assurant le clivage sera défini uniquement dans le domaine d'interface. Pour couper la liaison entre les sites 0 et 1 il suffit alors d'ajouter à H_0 l'opérateur $V = +J|0\rangle\langle 1| + J|1\rangle\langle 0|$. L'opérateur de clivage V est alors représenté par une matrice (2×2) dans le domaine d'interface I.

Dans ce contexte, la fonction de Green du réseau semi-infini tel que $n \geq 1$ se réduit à la projection sur P de la fonction de Green $G = (\omega - H)^{-1}$ des deux réseaux semi-infinis

indépendants. Cette projection est alors donnée par l'équation suivante :

$$PGP = PG^0P + PG^0IVIGP \Rightarrow PGP = PG^0P + PG^0IVI_1GP \tag{3.23}$$

où l'on a utilisé le fait que $IGP = I_1GP$. Ainsi, en projetant cette équation sur le sous espace d'interface I_1 on en déduit :

$$I_1GP = I_1(1 - I_1G^0IVI_1)^{-1}I_1G^0P \tag{3.24}$$

La fonction de Green du réseau semi-infini s'écrit donc

$$PGP = PG^0P + PG^0IVI_1(1 - I_1G^0IVI_1)^{-1}I_1G^0P \tag{3.25}$$

Sachant que les éléments de matrice du propagateur de référence vérifient (voir chapitre 2) :

$$G^0_{nn'} = \frac{t^{|n-n'|}}{J(t - t^{-1})} \tag{3.26}$$

on en déduit :

$$G_{nn'} = \frac{t^{|n-n'|} - t^{n+n'}}{J(t - t^{-1})} \quad \forall n, n' \geq 1 \tag{3.27}$$

3.2.2 Cas d'un réseau de taille finie

Pour évaluer la fonction de Green d'un réseau de taille finie, on utilise la même procédure. Ainsi, le réseau qui nous intéresse est formé par l'ensemble des sites $n = 1, 2, ..., L$. A partir du réseau idéal, on obtient le réseau confiné en réalisant deux clivages. Le premier permet de couper les liaisons 0 et 1 alors que le second casse les liaisons L et $L + 1$. Dans ce contexte, introduisons les projecteurs suivants :

$$\begin{aligned} P &= \sum_{n=1}^{L} |n\rangle\langle n| \\ I &= |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |L\rangle\langle L| + |L+1\rangle\langle L+1| \Rightarrow I_1 = PI \end{aligned} \tag{3.28}$$

La fonction de Green du réseau de taille finie s'écrit alors :

$$PGP = PG^0P + PG^0IVI_1(1 - I_1G^0IVI_1)^{-1}I_1G^0P \tag{3.29}$$

où V est maintenant représenté par une matrice (4×4) agissant uniquement dans le domaine d'interface. Après quelques calculs simples, on en déduit :

$$\begin{aligned} G_{nn'} &= \frac{1}{J(t - t^{-1})}[(t^{|n-n'|} - t^{n+n'}) - \frac{t^{2L+2}}{1 - t^{2L+2}} \\ &\times (t^{n+n'} + t^{-(n+n')} - t^{n-n'} - t^{n'-n})] \end{aligned} \tag{3.30}$$

On notera que pour calculer la fonction de Green d'un réseau de taille finie, on peut choisir comme référence le réseau semi-infini. Cela divise par deux la taille du domaine d'interface.

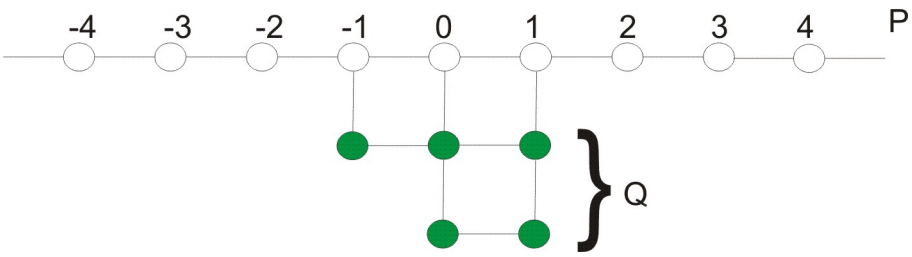


FIGURE 3.4 – Réseau perturbé par un cluster attaché sur les sites -1,0 et 1.

3.3 Méthodes des projecteurs

Dans les exemples précédents, nous avons caractérisé la fonction de Green d'un réseau présentant une brisure de symétrie liée à la présence de défauts ou de conditions aux limites singulières. Maintenant, nous allons considérer que le système de référence, c'est-à-dire notre réseau idéal, est perturbé par le présence d'un second système. Notre but est alors de déterminer la fonction de Green du réseau en présence de ce système additionnel. Par exemple, une telle situation se rencontre lorsque qu'un défaut, formé par un groupe d'atomes, est attaché à des sites particuliers du réseau idéal (voir Fig.3.4).

Dans ce contexte, nous allons introduire les projecteurs $\mathcal{P}$ et $\mathcal{Q}$ définis par :

$$\mathcal{P} = \sum_n |n\rangle\langle n| \Rightarrow \mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P} \tag{3.31}$$

Clairement, $\mathcal{P}$ réalise une projection sur l'ensemble des sites du réseau idéal alors que $\mathcal{Q}$ est un projecteur *sur le système additionnel*. On note alors $H_0 = \mathcal{P}H\mathcal{P}$ l'Hamitlonien du réseau idéal et $H_\mathcal{Q} = \mathcal{Q}H\mathcal{Q}$ celui du système additionnel. La perturbation entre les deux sous systèmes sera alors définie par $V = \mathcal{P}H\mathcal{Q} + \mathcal{Q}H\mathcal{P}$. Sur l'exemple de la Figure 3.4, la perturbation n'a d'éléments non nuls qu'au niveau de l'interaface entre le réseau idéal et le cluster. Dans ces conditions, la restriction de la fonction de Green à l'ensemble des sites du réseau est donnée par :

$$\mathcal{P}G(\omega)\mathcal{P} = \mathcal{P}(\omega - H_0 - H_\mathcal{Q} - V)^{-1}\mathcal{P} \tag{3.32}$$

Après quelques calculs élémentaires, on montre facilement que cette restriction s'écrit :

$$\mathcal{P}G(\omega)\mathcal{P} = \frac{\mathcal{P}}{\omega - H_0 - \mathcal{P}VG_\mathcal{Q}(\omega)V\mathcal{P}} \tag{3.33}$$

où $G_\mathcal{Q}(\omega) = \mathcal{Q}(\omega - H_\mathcal{Q})^{-1}\mathcal{Q}$ est la fonction de Green du système additionnel.

A titre d'illustration, considérons le cas d'un atome supplémentaire attaché sur le site 0 du réseau idéal. On note $|\alpha\rangle$ l'état de la particule sur cet atome et ω_α l'énergie correspondante. Le couplage réseau/cluster traduit alors la capacité de la particule à réaliser une transition de l'état $|0\rangle$ vers l'état $|\alpha\rangle$ via la constante de saut $-J_\alpha$. Dans ce contexte, la perturbation V s'écrit simplement :

$$V = -J_\alpha(|\alpha\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\alpha|) \tag{3.34}$$

La fonction de Green de l'atome additionnel étant $G_\mathcal{Q}(\omega) = |\alpha\rangle\langle\alpha|/(\omega - \omega_\alpha)$ tout se passe comme si la particule sur le réseau idéal était décrite par un Hamiltonien effectif défini par :

$$H_{eff} = H_0 + \frac{J_\alpha^2}{\omega - \omega_\alpha}|0\rangle\langle 0| \tag{3.35}$$

En d'autres termes, la projection de la fonction de Green sur le réseau idéal est équivalente à la fonction de Green d'un réseau présentant un défaut d'énergie $\omega_0 + \Delta$ sur le site 0 d'amplitude :

$$\Delta = \frac{J_\alpha^2}{\omega - \omega_\alpha} \tag{3.36}$$

En utilisant les développements des paragraphes précédents, on peut donc aisément déterminer la fonction de Green correspondante.

3.4 Applications

Dans les sections précédentes, nous avons illustré sur quelques cas simples comment il était possible de calculer exactement la fonction de Green d'un réseau de géométrie variée ou présentant des défauts. Les méthodes utilisées sont relativement générales et elles s'appliquent dans une multitude d'autres situations. Dans ce contexte, nous allons voir maintenant comment utiliser la connaissance de la fonction de Green pour étudier certaines propriétés du réseau.

3.4.1 Localisation au voisinage d'un défaut

Considérer un réseau qui présente un défaut ponctuel localisé sur un site particulier n_0. Ce défaut traduit le fait que l'énergie de l'état local $|n_0\rangle$ diffère des autres énergies d'une quantité Δ. Nous considérerons par la suite le cas d'un trou d'énergie si bien que l'énergie du site n_0 sera notée $\omega_0 - \Delta$, avec $\Delta > 0$. Dans ces conditions, la dynamique quantique de la particule est décrite par un Hamiltonien de liaisons fortes défini par :

$$H = \sum_n (\omega_0 - \Delta\delta_{nn_0})|n\rangle\langle n| - J(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{3.37}$$

En l'absence du défaut, les états propres de H sont des ondes planes $|q\rangle$ d'énergie propre $\omega_q = \omega_0 - 2J\cos(q)$. Malheureusement, la présence du défaut brise l'invariance translationnelle si bien que le théorème de Bloch ne s'applique plus. Cette brisure de symétrie engendre l'apparition d'états spécifiques dont nous allons mettre en évidence l'existence en utilisant le formalisme des fonctions de Green.

Pour cela, l'Hamiltonien du système s'écrit $H = H_0 + V$ où $V = -\Delta|n_0\rangle\langle n_0|$ caractérise la perturbation liée à la présence du défaut. En appliquant le formalisme décrit dans le paragraphe précédent, la fonction de Green du réseau réel $G(\omega)$ se déduit de la fonction de Green du réseau idéal $G^0(\omega)$ selon la relation :

$$G_{nn'} = G^0_{nn'} + G^0_{nn_0} \frac{-\Delta}{1 + \Delta G^0_{n_0 n_0}} G^0_{n_0 n'} \tag{3.38}$$

où le propagateur idéal s'écrit

$$G^0_{nn'}(\omega) = \frac{e^{iq|n-n'|}}{2iJ\sin(q)} \tag{3.39}$$

avec $\omega = \omega_0 - 2J\cos(q)$. Nous savons que les pôles de G fournissent les valeurs propres de l'Hamiltonien. On voit clairement que G étant proportionnel à G^0, H possède un ensemble de valeurs propres égales à celles du réseau idéal. Par contre, le terme traduisant l'interaction

avec le défaut présent un pôle conduisant à un nouvel état de la particule qui était absent dans le réseau invariant par translation. Le pôle correspondant vérifie l'équation :

$$1 + \Delta G^0_{n_0 n_0} = 0 \Rightarrow 2i\sin(q) = -\frac{\Delta}{J} \tag{3.40}$$

Cette équation admet une solution si est seulement si le vecteur d'onde décrivant l'état quantique est complexe : $q = i\kappa$ avec $\sinh(\kappa) = \Delta/2J$. Par conséquent, l'énergie propre correspondante s'écrit :

$$\omega_L = \omega_0 - 2J\cosh(\kappa) = \omega_0 - \sqrt{4J^2 + \Delta^2} \tag{3.41}$$

où $\cosh(\kappa) = \sqrt{1 + \sinh^2(\kappa)}$. Cette énergie apparaissant en dessous de la bande permise, elle ne peut pas correspondre à un état étendu. En fait, elle caractérise un état localisé dont la fonction d'onde varie typiquement comme

$$\psi_L(n) \propto e^{-|n-n_0|/\xi} \tag{3.42}$$

où $\xi = \kappa^{-1}$ représente la longueur de localisation définie par :

$$\xi = \frac{1}{\ln[\frac{\Delta}{2J} + \sqrt{1 + (\frac{\Delta}{2J})^2}]} \tag{3.43}$$

En d'autres termes, la présence d'un défaut ponctuel brise l'invariance translationnelle du réseau. Celui-ci supporte un état localisé dont la fonction d'onde décroît de manière exponentielle en fonction de la distance par rapport à la position du défaut. Dans un tel état, la particule est piégée au voisinage du site contenant le défaut et elle possède une énergie située en dehors de la bande permise. Ce type de mécanismes est relativement général si bien que toute brisure de symétrie est source de localisation. Cependant, on notera que dans certaines situations la localisation ne se manifeste qu'à partir d'une valeur critique de la perturbation.

Pour comprendre comment un état localisé permet de piéger la particule, supposons qu'à $t = 0$ la particule se trouve sur le site $n = n_0$. Dans ces conditions, nous avons vu que dans un réseau idéal la probabilité de survie d'un tel état décroissait au cours du temps en montrant des oscillations amorties décrites par une fonction de Bessel. Un tel comportement traduisait la délocalisation de la particule sur le réseau. Maintenant que le réseau présente un état localisé sur le site n_0, la probabilité de survie est définie par :

$$P_s(t) = |U_{n_0 n_0}(t)|^2 \text{ avec } U_{n_0 n_0}(t) = -\frac{1}{\pi}\int e^{-i\omega t} d\omega Im G_{n_0 n_0}(\omega + i0^+) \tag{3.44}$$

Pour évaluer cette intégrale correctement, il convient de définir proprement la projection de la fonction de Green sur le site du défaut. En effet, celle-ci s'exprime en fonction de la fonction de Green du réseau idéal selon la relation :

$$G_{n_0 n_0}(\omega) = \frac{1}{\Delta + g_0^{-1}(\omega)} \tag{3.45}$$

où $g_0(\omega) = G^0_{n_0 n_0}(\omega)$. D'après les expressions de la fonction de Green idéale du chapitre précédent, on a :

$$G_{n_0 n_0}(\omega) \quad = \quad \frac{1}{\Delta + 2iJ\sqrt{1 - (\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2}} \text{ si } \omega \text{ est dans la bande}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\Delta - 2J\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}} \text{ si } \omega \text{ est dessous la bande} \\
&= \frac{1}{\Delta + 2J\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}} \text{ si } \omega \text{ est dessus la bande}
\end{aligned} \tag{3.46}
$$

Soit

$$
\begin{aligned}
G_{n_0n_0}(\omega) &= \frac{\Delta - 2iJ\sqrt{1 - (\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2}}{\Delta^2 + 4J^2 - (\omega-\omega_0)^2} \text{ si } \omega \text{ est dans la bande} \\
&= \frac{\Delta + 2J\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}}{\Delta^2 + 4J^2 - (\omega-\omega_0)^2} \text{ si } \omega \text{ est dessous la bande} \\
&= \frac{\Delta - 2J\sqrt{(\frac{\omega-\omega_0}{2J})^2 - 1}}{\Delta^2 + 4J^2 - (\omega-\omega_0)^2} \text{ si } \omega \text{ est dessus la bande}
\end{aligned} \tag{3.47}
$$

Ces expressions montrent tout d'abord que lorsque ω appartient à la bande permise du réseau idéal, la partie imaginaire de la fonction de Green présente une dépendance continue de la fréquence qui s'annule sur les bords de bande :

$$
ImG_{n_0n_0}(\omega) = -\frac{\sqrt{4J^2 - (\omega-\omega_0)^2}}{\Delta^2 + 4J^2 - (\omega-\omega_0)^2} \text{ si } \omega \text{ est dans la bande} \tag{3.48}
$$

Ensuite, lorsque ω est située en dessous de la bande, le dénominateur de la fonction de Green s'annule pour $\omega = \omega_L$. La fonction de Green possède un pôle caractéristique de l'état localisé pour lequel sa partie imaginaire se réduit à un pic de Dirac :

$$
ImG_{n_0n_0}(\omega) = -\pi\delta(\omega - \omega_L)\frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 4J^2}} \text{ si } \omega \text{ est dessous la bande} \tag{3.49}
$$

Finalement, lorsque ω est située au dessus de la bande permise, la singularité de la fonction de Green ne contribue pas à sa partie imaginaire qui est identiquement nulle.

Par conséquent, l'opérateur d'évolution s'écrit :

$$
\begin{aligned}
U_{n_0n_0}(t) &= \frac{1}{\pi}\int_{\omega_0-2J}^{\omega_0+2J} d\omega \frac{\sqrt{4J^2 - (\omega-\omega_0)^2}}{\Delta^2 + 4J^2 - (\omega-\omega_0)^2} e^{-i\omega t} \\
&+ \int_{-\infty}^{\omega_0-2J} d\omega\delta(\omega-\omega_L)\frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2+4J^2}} e^{-i\omega t}
\end{aligned} \tag{3.50}
$$

Soit

$$
U_{n_0n_0}(t) = \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{1} dx \frac{\sqrt{1-x^2}}{\Delta^2/4J^2 + 1 - x^2} e^{-i2Jxt} e^{-i\omega_0 t} + \frac{\Delta}{\sqrt{4J^2+\Delta^2}} e^{-i\omega_L t} \tag{3.51}
$$

L'intégration sur la bande traduit la réponse des états étendus du réseau lors de l'excitation locale du site n_0. Cette contribution révèle un mécanisme de propagation si bien qu'elle tend vers zéro lorsque t devient grand à l'instar de ce qui se passe dans un réseau idéal. Par contre, la seconde contribution représente le poids de l'état localisé dans l'état initial. Ainsi,

après un temps de l'ordre de quelque fois J^{-1} seul ce terme contribue significativement à la probabilité de survie qui s'écrit : [1]

$$P_s(t) \approx \frac{2J^2}{\Delta^2}[J_0(2Jt) + J_2(2Jt)] + \frac{\Delta^2}{4J^2 + \Delta^2} \tag{3.53}$$

Si $\Delta >> J$, alors $P_s(t) \approx 1$. En d'autres termes, plus Δ est fort, plus la localisation est importante. La longueur de localisation tend vers zéro si bien que l'état localisé se réduit à l'état local $|n_0\rangle$. L'excitation de n_0 correspond dont à l'excitation de l'état localisé qui est état propre du réseau. La probabilité de survie d'un tel état tend donc vers l'unité.

3.4.2 Relation de Lippmann-Schwinger

Comme nous l'avons souligné précédemment, bien que le réseau présente des défauts, il existe des états spatiallement étendus associés à des valeurs propres de H égales à celles de l'Hamiltonien idéal H_0. De tels états traduisant les mécanismes de diffusion de la particule par le défaut, ils sont à l'origine des phénomènes de réflexion et de transmission que nous allons décrire dans ce paragraphe.

Pour cela, considérons un réseau idéal d'Hamitlonien H_0 perturbé par la présence d'un ou plusieurs défauts supposés concentrés dans une même région du réseau. On note alors $H = H_0 + V$ l'Hamiltonien du réseau en présence de défauts. Dans ce contexte, à partir de la connaissance des états propres $|q\rangle$ de H_0 (ondes de Bloch), il est possible de déterminer certains états quantiques $|\psi\rangle$ associés à l'Hamiltonien réel. Pour cela, nous poserons :

$$|\psi\rangle = |q\rangle + |\delta\psi\rangle \tag{3.54}$$

La perturbation V agissant uniquement dans un région localisée de l'espace 1D, nous allons chercher les vrais états propres $|\psi\rangle$ comme des états qui sont asymptotiquement vecteurs propres de H_0 loin de la région d'action de V. En d'autres termes, nous recherchons $|\psi\rangle$ comme état propre de H mais dont la valeur propre associée est égale à la valeur propre ω_q de l'état d'onde plane asymptotique $|q\rangle$. Mathématiquement, cela se traduit par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} H|\psi\rangle &= \omega_q|\psi\rangle \\ H_0|q\rangle &= \omega_q|q\rangle \end{aligned} \tag{3.55}$$

On a alors

$$(H_0 + V)(|q\rangle + |\delta\psi\rangle) = \omega_q(|q\rangle + |\delta\psi\rangle) \Rightarrow |\delta\psi\rangle = G(\omega_q)V|q\rangle \tag{3.56}$$

où $G(\omega_q)$ est la fonction de Green du réseau perturbé évaluée à la fréquence propre ω_q non perturbée. L'état propre de H recherché est alors donné par la relation de Lippmann-Schwinger :

$$|\psi\rangle = |q\rangle + G(\omega_q)V|q\rangle \tag{3.57}$$

1.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{1} dx \frac{\sqrt{1-x^2}}{\Delta^2/4J^2 + 1 - x^2} e^{-i2Jxt} &= \frac{4J^2}{\Delta^2\pi}\int_{-1}^{1} dx \frac{\sqrt{1-x^2}}{1 + 4J^2(1-x^2)/\Delta^2} e^{-i2Jxt} \\ &\approx \frac{4J^2}{\Delta^2\pi}\int_{-1}^{1} dx \sqrt{1-x^2} e^{-i2Jxt} \\ &= \frac{2J^2}{\Delta^2}[J_0(2Jxt) + J_2(2Jt)] \end{aligned} \tag{3.52}$$

A ce stade, en réalisant un développement de Dyson de la fonction de Green et en resommant la série des perturbations, on obtient :

$$G(\omega_q) = G^0(\omega_q) + G^0(\omega_q)\mathcal{T}(\omega_q)G^0(\omega_q) \tag{3.58}$$

où la matrice $\mathcal{T}(\omega_q)$ est définie par :

$$\mathcal{T}(\omega) = V(1 - G^0(\omega)V)^{-1} \tag{3.59}$$

Dans ces conditions, sachant que $GV = G^0\mathcal{T}$, la relation de Lippmann-Schwinger se réécrit :

$$|\psi\rangle = |q\rangle + G^0(\omega_q)\mathcal{T}(\omega_q)|q\rangle \tag{3.60}$$

Cette équation possède un caractère assez général et on la retourve dans une multitude de problèmes de mécanique quantique qui traitent de la diffusion d'une particule par un potentiel. Dans notre cas, elle permet de caractériser les processus de réflexion et de transmssion au voisinage du ou des défauts. Ces processus sont entièrement définis par la matrice T qui, dans les paragraphe précédents, a été déterminée pour un défaut isolé ou pour un ensemble de défauts.

3.4.3 Réflexion et transmission

En projetant l'équation de Lippmann-Schwinger Eq.(3.60) sur la base locale, la représentation du vecteur propre $\psi_n = \langle n|\psi\rangle$ s'écrit :

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N}}[e^{iqn} + \sum_{n_1,n_2} G^0_{nn_1}(\omega_q)\mathcal{T}_{n_1n_2}(\omega_q)e^{iqn_2}] \tag{3.61}$$

En injectant l'expression de la fonction de Green du réseau idéal Eq.(3.39), on en déduit :

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N}}[e^{iqn} + \sum_{n_1,n_2} \frac{\mathcal{T}_{n_1n_2}(\omega_q)}{2iJ\sin(q)}\, e^{iqn_2}e^{iq|n-n_1|}] \tag{3.62}$$

De façon générale, la matrice $\mathcal{T}$ n'a d'éléments non nuls que dans le domaine d'action de la perturbation V. Notons alors n_i et n_f le premier et le dernier site d'action de V ($n_i < n_f$). Dans ces conditions, la fonction d'onde s'écrit :

$$\begin{aligned}
\psi_n &= \frac{1}{\sqrt{N}}[e^{iqn} + \sum_{n_1,n_2} \frac{\mathcal{T}_{n_1n_2}(\omega_q)}{2iJ\sin(q)}\, e^{iq(n_2+n_1)}e^{-iqn}] \text{ si } n < n_i \\
\psi_n &= \frac{1}{\sqrt{N}}[e^{iqn} + \sum_{n_1,n_2} \frac{\mathcal{T}_{n_1n_2}(\omega_q)}{2iJ\sin(q)}\, e^{iq(n_2-n_1)}e^{iqn}] \text{ si } n > n_f
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Par conséquent, lorsque $n < n_i$, la fonction d'onde est la somme de deux contributions. La première contribution, proportionnelle à $\exp(iqn)$, décrit une onde plane progressive se propageant dans la direction des défauts. La seconde contribution, proportionnelle à $\exp(-iqn)$, décrit une onde plane régressive qui s'éloigne des défauts. Elle caractérise donc la partie réfléchie de l'onde incidente. Dans le même esprit, lorsque $n > n_f$, la fonction d'onde décrit une onde plane progressive qui s'éloigne des défauts. Elle caractérise donc la partie transmise

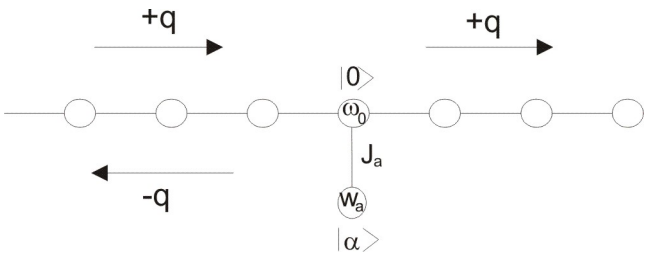


FIGURE 3.5 – Transmission et réflexion à travers un cluster attaché au réseau 1D.

de l'onde incidente. Dans ce contexte, on obtient une définition générale des coefficients de réflexion et de transmission en fonction de la matrice $\mathcal{T}$:

$$\begin{aligned} r_q &= \sum_{n_1,n_2} \frac{\mathcal{T}_{n_1 n_2}(\omega_q)}{2iJ\sin(q)} e^{iq(n_2+n_1)} \\ t_q &= 1 + \sum_{n_1,n_2} \frac{\mathcal{T}_{n_1 n_2}(\omega_q)}{2iJ\sin(q)} e^{iq(n_2-n_1)} \end{aligned} \tag{3.64}$$

[2] Pour illustrer ces expressions, considérons la réflexion et la transmission d'une particule compte tenu de la présence d'un défaut ponctuel localisé sur le site $n_0 = 0$. Ce défaut, comme dans le paragraphe précédent, traduit un trou d'énergie $\omega_0 - \Delta$. Compte tenu de la forme des propagateurs, on montre alors facilement que les coefficients de réflexion et de transmission sont donnés par :

$$\begin{aligned} r_q &= \frac{i\Delta}{2J\sin(q) - i\Delta} \\ t_q &= \frac{2J\sin(q)}{2J\sin(q) - i\Delta} \end{aligned} \tag{3.66}$$

Soit, sachant que $\omega = \omega_0 - 2J\cos(q)$

$$\begin{aligned} |r(\omega)|^2 &= \frac{\Delta^2}{4J^2 + \Delta^2 - (\omega - \omega_0)^2} \\ |t(\omega)|^2 &= \frac{4J^2 - (\omega - \omega_0)^2}{4J^2 + \Delta^2 - (\omega - \omega_0)^2} \end{aligned} \tag{3.67}$$

Ces équations montrent clairement que la transmission est maximale au centre de la bande permise alors qu'elle s'annule sur les bords de bande. De plus, elles assurent la conservation des probabilités quantiques si bien $|r(\omega)|^2 + |t(\omega)|^2 = 1$.

3.4.4 Notion de résonance

Considérons le cas particulier où le défaut est formé par un atome supplémentaire attaché sur le site 0 du réseau idéal. On note $|\alpha\rangle$ l'état de la particule sur cet atome et ω_α l'énergie

2. On notera qu'il est possible d'exprimer de manière compacte les coefficients de réflexion et de transmission selon les relations :

$$\begin{aligned} r_q &= -i\pi g(\omega_q)\langle -q|\mathcal{T}|q\rangle \\ t_q &= 1 - i\pi g(\omega_q)\langle q|\mathcal{T}|q\rangle \end{aligned} \tag{3.65}$$

où $g(\omega_q) = N/\pi v_q$ est la DOS totale en fonction de la vitesse de groupe v_q.

correspondante. Le couplage réseau/cluster traduit alors la capacité de la particule à réaliser une transition de l'état $|0\rangle$ vers l'état $|\alpha\rangle$ via la constante de saut $-J_\alpha$. Dans ce contexte, nous avons montré que la dynamique quantique était équivalente à celle d'un réseau perturbé par la présence d'un défaut localisé sur le site 0. L'amplitude de ce défaut, qui est une fonction de la fréquence (énergie) de la particule, s'écrit :

$$\Delta(\omega) = \frac{J_\alpha^2}{\omega - \omega_\alpha} \tag{3.68}$$

Par conséquent, la réflectance et la transmittance d'une onde plane incidente par l'atome additionnel attaché sont données par les équations Eqs.(3.67) mais en utilisant l'Eq.(3.68) pour l'amplitude du défaut :

$$\begin{aligned} |r(\omega)|^2 &= \frac{J_\alpha^4}{J_\alpha^4 + (\omega-\omega_\alpha)^2(4J^2 - (\omega-\omega_0)^2)} \\ |t(\omega)|^2 &= \frac{(\omega-\omega_\alpha)^2(4J^2 - (\omega-\omega_0)^2)}{(\omega-\omega_\alpha)^2(4J^2 - (\omega-\omega_0)^2) + J_\alpha^4} \end{aligned} \tag{3.69}$$

Ces équations montrent clairement que si l'énergie de l'atome additionnel appartient à la bande permise du réseau, la transmittance s'annule pour $\omega = \omega_\alpha$. En d'autres termes, si l'énergie de la particule incidente est en résonance avec l'énergie du système additionnel attaché au réseau, la probabilité de traverser la région perturbée est identiquement nulle. Mais comment comprendre ce phénomène ? Signifie-t-il explicitement que rien n'est transmit ? En fait, l'annulation du coefficient de transmission est la conséquence de la nature ondulatoire de la particule et il reflète un mécanisme d'interférence destructive.

En effet, les processus de réflexion et de transmission d'une onde incidente de vecteur d'onde q au voisinage du défaut correspondent à un phénomène de diffusion résonante du mode q par l'état discret $|\alpha\rangle$. Sous l'action de l'état incident q, l'état discret est excité. Compte tenu de son interaction avec l'ensemble des états du réseau qui forme un continuum, cet état discret se désexcite en se désintégrant sur le continuum. Après un temps de l'ordre de sa durée de vie inversement proportionnelle au couplage, cette désexcitation se traduit par l'émission d'un état q' tel que $\omega_q = \omega_{q'}$, de par la conservation de l'énergie. Il y a donc deux possibilités : $q' = q$ et $q' = -q$. Par conséquent, la désexcitation de l'état discret génère une onde régressive et une onde progressive, toutes deux ayant même amplitude. L'onde transmise est donc la somme de l'onde incidente et de l'onde progressive émise par l'état discret. Or, à la résonance, on montre que l'onde diffusée vers l'avant interfère de manière destructive avec l'onde incidente si bien que la fonction d'onde totale s'annule dans la région située après le défaut. A l'inverse, un régime stationnaire s'établit vers l'arrière entraînant un coefficient de réflexion égal à l'unité.

Chapitre 4

Méthode des matrices de transfert

Une alternative au formalisme des fonctions de Green pour le calcul des coefficients de transmission et de réflexion est basée sur l'utilisation de la méthode des matrices de transfert. Cette méthode est très similaire à celles utilisées en optique pour calculer la réflexion et la transmission d'une onde plane à travers un milieu différent du milieu de réference. Dans les problèmes sur réseau, on identifie un réseau de référence au niveau duquel on connait la forme des ondes planes élémentaires qui s'y propagent. En présence de défauts, on recherche alors la solution générale de l'équation de Schrödinger sous la forme d'une superposition d'ondes planes incidente, réfléchie et transmise. L'application de conditions aux limites spécifiques permet alors de relier les amplitudes incidente et transmise par l'intermédiaire d'une matrice : la matrice de transfert.

4.1 Transmission et réflexion par un unique défaut

4.1.1 Matrice de transfert

Pour illustrer la méthode des matrices de transfert, nous allons reprendre le cas simple d'un défaut ponctuel correspondant à un trou d'énergie Δ localisé sur le site n_1. La procédure présentée à travers ces quelques lignes se généralise alors facilement à des situations plus complexes. Ainsi, dans le cas du défaut, l'arrivée d'une onde plane de vecteur d'onde q à gauche du défaut ($n < n_1$) entraîne l'apparition d'une onde réfléchie de vecteur d'onde $-q$ et d'une onde transmise de vecteur d'onde $+q$ ($n > n_1$). Pour simuler ces processus, nous allons chercher une solution générale de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(1)} = \psi_1^{(+)} e^{iqn} + \psi_1^{(-)} e^{-iqn} \text{ si } n < n_1 \\ \psi_n &= \psi_n^{(2)} = \psi_2^{(+)} e^{iqn} + \psi_2^{(-)} e^{-iqn} \text{ si } n > n_1 \end{aligned} \tag{4.1}$$

avec $\psi_n = A$ si $n = n_1$. Cette solution doit alors vérifier l'équation de Schrödinger quelle que soit la valeur du site n considéré :

$$-J\psi_{n+1} + (\omega_0 - \Delta\delta_{nn_1})\psi_n - J\psi_{n-1} = \omega\psi_n \tag{4.2}$$

Pour trouver une relation entre les différents coefficients $\psi_i^{(\pm)}$, la procédure est la suivante :

- Tout d'abord, en introduisant la solution générale Eq.(4.1) dans l'équation de Schrodinger Eq.(4.2) pour tout n situé loin du défaut, on montre que la solution choisie est correcte si et seulement si elle est associée à une énergie propre $\omega = \omega_q = \omega_0 - 2J\cos(q)$ du réseau idéal.

- Ensuite, en étudiant la projection de l'équation de Schrodinger sur les sites $n = n_1 - 1$ et $n = n_1 + 1$, on montre que la solution générale est continue :

$$A = \psi_{n_1}^{(1)} = \psi_{n_1}^{(2)} \Rightarrow \psi_1^{(+)} e^{iqn_1} + \psi_1^{(-)} e^{-iqn_1} = \psi_2^{(+)} e^{iqn_1} + \psi_2^{(-)} e^{-iqn_1} \tag{4.3}$$

- Enfin, l'étude de la projection de l'équation de Schrodinger sur le site du défaut $n = n_1$ fournit une relation entre les différents coefficients $\psi_i^{(\pm)}$. En utilisant la continuité de la fonction d'onde, cette projection s'écrit par exemple :

$$\omega\psi_{n_1}^{(1)} = (\omega_0 - \Delta)\psi_{n_1}^{(1)} - J\psi_{n_1-1}^{(1)} - J\psi_{n_1+1}^{(2)} \tag{4.4}$$

A ce stade, il convient d'ajouter et de soustraire le terme $-J\psi_{n_1+1}^{(1)}$ de manière à faire réapparaître l'équation de Schrodinger d'un réseau idéal, soit :

$$\omega\psi_{n_1}^{(1)} - [\omega_0\psi_{n_1}^{(1)} - J\psi_{n_1-1}^{(1)} - J\psi_{n_1+1}^{(1)}] = J\psi_{n_1+1}^{(1)} - J\psi_{n_1+1}^{(2)} - \Delta\psi_{n_1}^{(1)} \tag{4.5}$$

Dès lors, la relation de dispersion étant vérifiée pour $\psi_{n_1}^{(1)}$, le premier membre de cette équation s'annule. On obtient donc une nouvelle équation qui relie les différents coefficients $\psi_i^{(\pm)}$. En considérant la relation de continuité, on obtient finalement un système de deux équations :

$$\begin{aligned} \psi_{n_1+1}^{(1)} - \psi_{n_1+1}^{(2)} &= \frac{\Delta}{J}\psi_{n_1}^{(1)} \\ \psi_{n_1}^{(1)} - \psi_{n_1}^{(2)} &= 0 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Soit, en insérant la solution générale Eq.(4.1) :

$$\begin{aligned} \psi_1^{(+)} e^{iqn_1}(e^{iq} - \frac{\Delta}{J}) + \psi_1^{(-)} e^{-iqn_1}(e^{-iq} - \frac{\Delta}{J}) - \psi_2^{(+)} e^{iqn_1} e^{iq} - \psi_2^{(-)} e^{-iqn_1} e^{-iq} &= 0 \\ \psi_1^{(+)} e^{iqn_1} + \psi_1^{(-)} e^{-iqn_1} - \psi_2^{(+)} e^{iqn_1} - \psi_2^{(-)} e^{-iqn_1} &= 0 \end{aligned} \tag{4.7}$$

A ce stade, un simple calcul permet d'exprimer $\psi_2^{(\pm)}$ en fonction de $\psi_1^{(\pm)}$:

$$\begin{aligned} \psi_2^{(+)} &= (1 + i\frac{\Delta}{2J\sin(q)})\psi_1^{(+)} + i\frac{\Delta}{2J\sin(q)} e^{-2iqn_1}\psi_1^{(-)} \\ \psi_2^{(-)} &= -i\frac{\Delta}{2J\sin(q)} e^{2iqn_1}\psi_1^{(+)} + (1 - i\frac{\Delta}{2J\sin(q)})\psi_1^{(-)} \end{aligned} \tag{4.8}$$

Finalement, cette équation se met sous une forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \psi_2^{(+)} \\ \psi_2^{(-)} \end{pmatrix} = M_1 \begin{pmatrix} \psi_1^{(+)} \\ \psi_1^{(-)} \end{pmatrix} \tag{4.9}$$

où M_1 définit la matrice de transfert. En posant $\mu_1 = \Delta/2J\sin(q)$, elle est définie par :

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 + i\mu_1 & i\mu_1 e^{-2iqn_1} \\ -i\mu_1 e^{2iqn_1} & 1 - i\mu_1 \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

On notera que le déterminant de la matrice de transfert est égal à l'unité :

$$|M_1| = (1 + i\mu_1)(1 - i\mu_1) + (i\mu_1)^2 = 1 \tag{4.11}$$

4.1.2 Coefficients de réflexion et de transmission

A partir de l'expression de la matrice transfert, il est possible de poser une définition rigoureuse des coefficients de réflexion et de transmission. Ainsi, on a :

- Le coefficient de réflexion de la gauche vers la droite est défini par :

$$\psi_2^{(-)} = 0 \Rightarrow r_1 = \frac{\psi_1^{(-)}}{\psi_1^{(+)}} = -\frac{M_1(21)}{M_1(22)} = \frac{i\mu_1}{1 - i\mu_1} e^{2iqn_1} \tag{4.12}$$

- Le coefficient de réflexion de la droite vers la gauche est défini par :

$$\psi_1^{(+)} = 0 \Rightarrow \bar{r}_1 = \frac{\psi_2^{(+)}}{\psi_2^{(-)}} = \frac{M_1(12)}{M_1(22)} = \frac{i\mu_1}{1 - i\mu_1} e^{-2iqn_1} \tag{4.13}$$

- Le coefficient de transmission de la gauche vers la droite est défini par :

$$\psi_2^{(-)} = 0 \Rightarrow t_1 = \frac{\psi_2^{(+)}}{\psi_1^{(+)}} = \frac{1}{M_1(22)} = \frac{1}{1 - i\mu_1} \tag{4.14}$$

- Le coefficient de transmission de la droite vers la gauche est défini par :

$$\psi_1^{(+)} = 0 \Rightarrow \bar{t}_1 = \frac{\psi_1^{(-)}}{\psi_2^{(-)}} = \frac{1}{M_1(22)} = \frac{1}{1 - i\mu_1} \tag{4.15}$$

A l'aide de ces définitions, la matrice de transfert se met sous une forme très générale :

$$M_1 = \frac{1}{t_1} \begin{pmatrix} \eta_1 & \bar{r}_1 \\ -r_1 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

avec $\eta_1 = t_1/t_1^*$, un simple facteur de phase révélateur de la phase du coefficient de transmission.

A ce stade on notera qu'une alternative à la méthode des matrices de transfert est basée sur le formalisme de la matrice S (scattering matrix) qui relie *ce qui arrive* sur le défaut à *ce qui s'éloigne* du défaut :

$$\begin{pmatrix} \psi_1^{(-)} \\ \psi_2^{(+)} \end{pmatrix} = S_1 \begin{pmatrix} \psi_1^{(+)} \\ \psi_2^{(-)} \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

Compte tenu de l'expression de la matrice de transfert, la matrice S s'écrit :

$$S_1 = \begin{pmatrix} r_1 & t_1 \\ t_1 & \bar{r}_1 \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

En effet, sachant que :

$$\begin{aligned} \psi_2^{(+)} &= M_1(11)\psi_1^{(+)} + M_1(12)\psi_1^{(-)} \\ \psi_2^{(-)} &= M_1(21)\psi_1^{(+)} + M_1(22)\psi_1^{(-)} \end{aligned} \tag{4.19}$$

on en déduit

$$\begin{aligned} \psi_1^{(-)} &= -M_1(21)/M_1(22)\psi_1^{(+)} + 1/M_1(22)\psi_2^{(-)} \\ \psi_2^{(+)} &= M_1(11)\psi_1^{(+)} + M_1(12)[-M_1(21)/M_1(22)\psi_1^{(+)} + 1/M_1(22)\psi_2^{(-)}] \end{aligned} \tag{4.20}$$

d'où :

$$\begin{aligned}\psi_1^{(-)} &= -M_1(21)/M_1(22)\psi_1^{(+)} + 1/M_1(22)\psi_2^{(-)} \\ \psi_2^{(+)} &= |M_1|/M_1(22)\psi_1^{(+)} + M_1(12)/M_1(22)\psi_2^{(-)}\end{aligned} \tag{4.21}$$

puisque $|M_1| = 1$, on retrouve facilement l'expression de la matrice S à partir de la définition des coefficients de réflexion et de transmission.

Par conséquent, les éléments de la matrice de transfert possèdent les propriétés fondamentales suivantes :

- Conservations des probabilités :

$$\begin{aligned}|t_1|^2 + |r_1|^2 &= 1 \\ |\bar{t}_1|^2 + |\bar{r}_1|^2 &= 1\end{aligned} \tag{4.22}$$

- La matrice de transfert est de déterminant unité :

$$t_1\bar{t}_1 - r_1\bar{r}_1 = \eta_1 \tag{4.23}$$

- La matrice S est unitaire ($S^\dagger = S^{-1}$) :

$$r_1^* t_1 + \bar{r}_1 t_1^* = 0 \tag{4.24}$$

Bien qu'établie dans le cadre simple de la diffusion par un défaut ponctuel, la méthode des ondes conduisant au formalisme de la matrice de transfert est relativement générale. Ce formalisme offre une définition précise des coefficients de réflexion et de transmission pour une onde plane arrivant sur une région du réseau au niveau de laquelle l'invariance translationnelle est localement détruite. Mais l'intérêt premier de cette méthode réside dans sa simplicité pour appréhender le phénomène de diffusion lorsque plusieurs défauts sont présents.

- *Remarque :*
  A titre d'exercice, on pourra montrer que le coefficient de transmission t_q à travers un défaut de liaison entre deux sites $n = 0$ et $n = 1$ est donné par :

$$t_q = \frac{2iJJ'\sin(q)e^{-iq}}{J'^2 - J^2 e^{-2iq}} \tag{4.25}$$

  où $-J'$ est la constante de saut entre les sites 0 et 1 alors que $-J$ est la constante de saut du réseau idéal.

4.2 Généralisation à un ensemble de défauts

Pour appréhender les phénomènes de diffusion par plusieurs défauts, nous allons généraliser le problème précédent. Il convient cependant de noter que les résultats obtenus possèdent un caractère assez général et pourront s'appliquer à une multitude de situations. Ainsi, considérons un ensemble de M défauts localisés sur les sites n_1, n_2 ,..., n_M. Chaque défaut $i = 1, ..., M$ traduit un trou d'énergie d'amplitude Δ_i. Dans ces conditions, l'arrivée d'une onde plane de vecteur d'onde q à gauche des défauts ($n < n_1$) entraîne l'apparition d'une onde réfléchie de vecteur d'onde $-q$ et d'une onde transmise de vecteur d'onde $+q$ à droite

des défauts ($n > n_M$). La fonction d'onde correspondante s'écrit, dans les régions asymptotiquement éloignées des défauts :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_1^{(+)} e^{iqn} + \psi_1^{(-)} e^{-iqn} \text{ si } n < n_1 \\ \psi_n &= \psi_2^{(+)} e^{iqn} + \psi_2^{(-)} e^{-iqn} \text{ si } n > n_M \end{aligned} \tag{4.26}$$

En généralisant le formalisme précédent, les amplitudes des fonctions d'ondes asymptotiques sont reliées par une matrice de transfert qui apparaît comme le produit des matrices de transfert décrivant les propriétés de diffusion de chaque défaut :

$$\mathcal{M}_M = M_M M_{M-1} M_{M-2} ... M_1 \tag{4.27}$$

où

$$M_i = \frac{1}{t_i} \begin{pmatrix} \eta_i & \bar{r}_i \\ -r_i & 1 \end{pmatrix} \tag{4.28}$$

Les coefficients de réflexion sont alors définis par :

$$\begin{aligned} r(M) &= -\frac{\mathcal{M}_M(21)}{\mathcal{M}_M(22)} \\ \bar{r}(M) &= \frac{\mathcal{M}_M(12)}{\mathcal{M}_M(22)} \end{aligned} \tag{4.29}$$

Le coefficient de transmission est donné par :

$$t(M) = \bar{t}(M) = \frac{1}{\mathcal{M}_M(22)} \tag{4.30}$$

Ces définitions très générales nous permettent de définir une loi de composition des coefficients de réflexion et de transmission. En effet, dans le cas de deux défauts, on montre facilement les relations suivantes :

$$\begin{aligned} r(2) &= \frac{r_1 + \eta_1 r_2}{1 - r_2 \bar{r}_1} \\ \bar{r}(2) &= \frac{\bar{r}_2 + \eta_1 \bar{r}_1}{1 - r_2 \bar{r}_1} \end{aligned} \tag{4.31}$$

et

$$\begin{aligned} t(2) &= \frac{t_2 t_1}{1 - r_2 \bar{r}_1} \\ \eta(2) &= \frac{\eta_2 \eta_1 - \bar{r}_2 r_1}{1 - r_2 \bar{r}_1} \end{aligned} \tag{4.32}$$

Ainsi, le comportement ondulatoire de la particule quantique entraîne que le coefficient de transmission à travers deux défauts ne se réduit pas aux produits des coefficients de transmission de chaque défaut. Ceci se comprend aisément puisque $t(2)$ représente typiquement l'amplitude de probabilité de trouver la particule après le second défaut. C'est donc la somme des amplitudes de probabilité associées à tous les chemins possibles permettant à la particule de passer à travers les deux défauts. Le premier chemin traduisant le passage à travers le premier défaut puis le passage à travers le second défaut, il est caractérisé par une amplitude de transition $t_1 t_2$. Le second chemin traduit le passage du premier défaut puis une réflexion sur le second défaut, suivi d'une seconde réflexion sur le premier défaut et finalement le

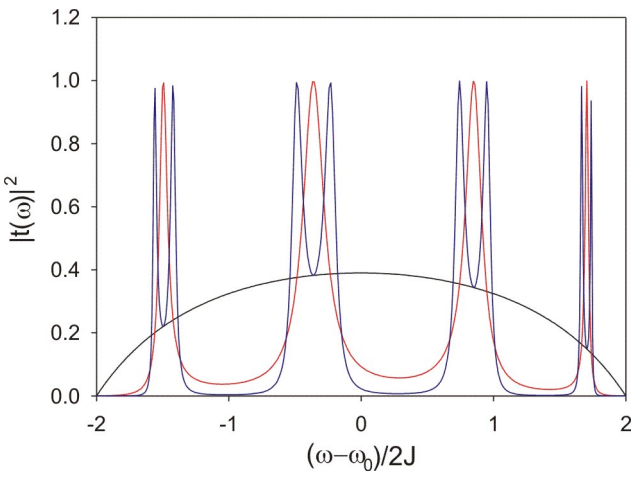


FIGURE 4.1 – Transmittance à travers un (noir), deux (rouge) et trois (bleu) défauts séparés de $L = 5$ sites pour $\Delta/J = 2.5$

passage du second défaut. Son amplitude de probabilité est donc $t_1 r_2 \bar{r}_1 t_2$. En prenant en compte l'ensemble des chemins possibles, on a :

$$t(2) = t_1 t_2 + t_1 r_2 \bar{r}_1 t_2 + t_1 r_2 \bar{r}_1 r_2 \bar{r}_1 t_2 + ... = \frac{t_2 t_1}{1 - r_2 \bar{r}_1} \tag{4.33}$$

Comme le montre la Fig. 4.1, la transmission à travers un défaut s'avère relativement difficile puisque $|t(\omega)|^2 < 1 + (\Delta/2J)^2$. A l'inverse, lorsque deux défauts sont présents, un phénomène de résonance apparaît et la transmittance devient égale à l'unité pour des valeurs précises de l'énergie de la particule incidente. Ces résonances traduisent un phénomène d'interférences constructives entre les différents processus de réflexion. Elles étaient donc absentes en présence d'un seul défaut.

Si maintenant on considère une collection de défaut, l'utilisation des matrices de transfert permet d'établir une relation entre les coefficients de réflexion et de transmission à $M - 1$ défauts et ceux pour un système contenant M défauts. Ces lois de composition sont définies par :

$$\begin{aligned} r(M) &= \frac{r(M-1) + \eta(M-1) r_M}{1 - r_M \bar{r}(M-1)} \\ \bar{r}(M) &= \frac{\bar{r}_M + \eta_M \bar{r}(M-1)}{1 - r_M \bar{r}(M-1)} \end{aligned} \tag{4.34}$$

et

$$t(M) = \frac{t_M t(M-1)}{1 - r_M \bar{r}(M-1)} \tag{4.35}$$

A titre d'illustration, nous avons représenté sur la Fig. 4.2, la transmission à travers dix défauts identiques séparés de $L = 5$ sites. La notion de résonance se généralise et l'on voit clairement apparaître des bandes de conduction qui sont révélatrices de la distribution périodique des défauts.

En conclusion, la méthode des matrices de transfert est un outil puissant permettant le calcul du coefficient de transmission pour une particule en mouvement sur un réseau qui présente des défauts. Dans le cas ou la particule est un électron, un tel calcul est essentiel

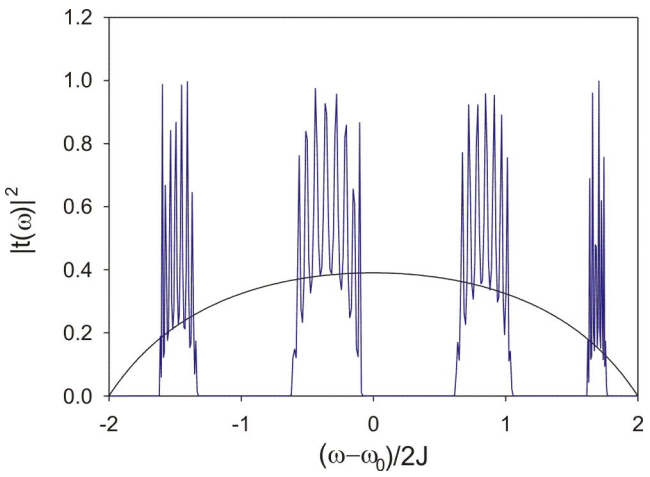


FIGURE 4.2 – Transmittance à travers un (noir) et dix (bleu) défauts séparés de $L = 5$ sites pour $\Delta/J = 2.5$

à l'échelle nanoscopique puisqu'il offre une définition de la conductance selon l'approche de Landauer.

Chapitre 5

Conductance Quantique

Traditionnellement, la théorie de la conduction électronique dans les conducteurs macroscopiques est basée sur une approche semi-classique à partir du modèle de Drude-Sommerfield [1, 2]. Ainsi, en présence d'un champ électrique E, les électrons forment un gaz de particules classiques de masse m et de charge $-e$ qui sont mises en mouvement sous l'action d'une force $F = -eE$. Un courant électrique de densité $j = -nev$ apparaît, où n est la densité de charge et v la vitesse moyenne des électrons. Au cours de ce mouvement, les électrons subissent une multitude de collisions avec les phonons du réseau et avec les diverses impuretés. On note alors τ le temps typique entre deux collisions et ℓ le libre parcours moyen associé. Les collisions entraînent l'apparition d'une force de frottement visqueux $-v/\tau$ si bien qu'un régime permanent s'établit. La densité de courant obéit alors à la loi d'Ohm locale $j = \sigma E$ où la conductivité σ s'écrit :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{5.1}$$

Dans un conducteur de section S et de longueur L, l'intensité du courant I se déduit de la différence de potentiel V selon la relation $I = GV$ où $G = \sigma S/L$ désigne la conductance du matériau alors que $R = 1/G$ représente sa résistance.

A l'échelle nanoscopique, lorsque la taille des dispositifs est inférieure au libre parcours moyen, une telle approche n'est plus valable. Le caractère quantique des électrons est exalté et ceux-ci se comportent plutôt comme des ondes pouvant interférer. Dans ce contexte, il est nécessaire de formuler la théorie de la conduction en intégrant explicitement la nature quantique des charges.

5.1 Formule de Landauer

En 1957, Rolf Landauer a développé une théorie du transport du courant électrique dans les conducteurs quantiques [3]. Contrairement aux modèles semi-classiques qui décrivent les conducteurs macroscopiques comme le modèle de Drude ou de Sommerfeld, l'approche de Landauer est directement liée à la nature ondulatoire des électrons. L'échantillon se comporte comme un guide d'onde, comportant éventuellement plusieurs modes que l'on appelle des canaux. La conductance G de l'échantillon est alors proportionnelle à la probabilité de transmission d'un électron à travers le conducteur.

L'approche de Landauer s'applique uniquement dans le cas d'un transport dit balistique. Pour que ce régime soit atteint, il faut que les dimensions de l'échantillon restent inférieures au libre parcours moyen, c'est-à-dire plus petites que la distance moyenne parcourue par les électrons entre deux collisions avec une impureté ou un défaut du réseau. En pratique,

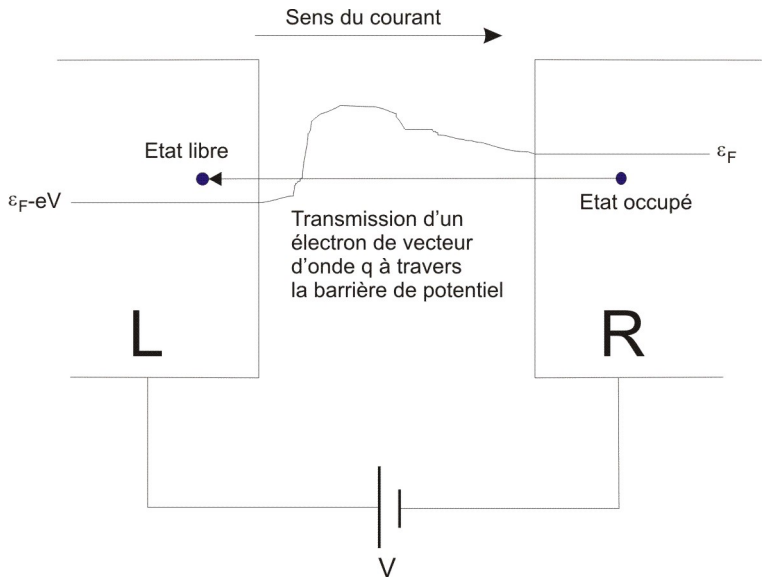


FIGURE 5.1 – Courant entre deux conducteurs quantiques.

le libre parcours moyen varie beaucoup selon les matériaux et la température. Il peut aller de quelques nanomètres dans les métaux à plusieurs dizaines de micromètres dans les semi-conducteurs à haute mobilité à basse température. Toutefois, il est généralement difficile de fabriquer des échantillons balistiques permettant d'effectuer des mesures de transport. Cependant, l'approche de Landauer peut être généralisée à un échantillon diffusant. Il faut néanmoins que ses dimensions soient inférieures à la longueur de cohérence de phase des électrons. Pour cela, il est nécessaire que les collisions des électrons avec les impuretés restent élastiques. Dans ces conditions, la phase de la fonction d'onde est préservée et la mécanique quantique s'applique toujours. Par contre, si la taille de l'échantillon dépasse ces longueurs caractéristiques, il convient de revenir à des approches semi-classiques du type Boltzmann-Langevin par exemple.

Pour calculer la conductance quantique considérons un conducteur nanoscopique assurant le contact entre deux réservoirs électroniques identiques notés L (left) et R (right). Pour qu'un courant puisse traverser le conducteur, une différence de potentiel (d.d.p.) V est établie entre les deux réservoirs : le réservoir L est porté au potentiel $V > 0$ alors que le réservoir R se trouve à un potentiel nul (voir Fig. 5.1). Si un courant circule, le système se trouve dans une situation hors de l'équilibre. En toute rigueur, il serait nécessaire d'appliquer la thermodynamique des systèmes hors-équilibre (comme on le fera par la suite), mais si la d.d.p. n'est pas trop élevée, on peut quand même utiliser un formalisme d'équilibre, beaucoup plus simple.

Nous allons considérer que le conducteur représente un réseau 1D dont les états asymptotiques correspondent à des ondes de Bloch de vecteur d'onde q. Dans un tel réseau, un électron de vecteur d'onde q se déplace à une vitesse de groupe $v_q = \partial\omega_q/\partial q$ et il produit un courant électrique ev_q. **Le courant total entre L et R** est donc la somme des courants associés à chaque onde plane. Un tel courant traduisant **un déplacement électronique de R vers L**, il convient de pondérer cette somme d'une part par la probabilité qu'un état q soit occupé dans le réservoir R et d'autre part par le probabilité qu'un même état q soit inoccupé dans le réservoir L. Ces deux probabilités sont notées respectivement f_q^R et $(1-f_q^L)$ et, à basse température, on a $f_q^L = \theta(\omega_F - eV/\hbar - \omega_q)$ et $f_q^R = \theta(\omega_F - \omega_q)$ où $\theta(x)$ est la

fonction de Heaviside. De manière générale, le coeur du conducteur est susceptible d'être la source de phénomènes de diffusion liés à la présence de défauts. Par conséquent, il convient en outre de pondérer le courant par la probabilité qu'un état q provenant de R puisse être transmis vers L. Cette probabilité est donnée par le coefficient de transmission $|t_q|^2$.

Dans ces conditions, le courant total entre les deux réservoirs est défini par :

$$\mathcal{J} = \sum_q e v_q f_q^R (1 - f_q^L) |t_q|^2 \tag{5.2}$$

En transformant la somme sur q en une intégrale sur les énergies on a :

$$\mathcal{J} = \int d\omega g(\omega) e v(\omega) f^R(\omega)(1 - f^L(\omega))|t(\omega)|^2 \tag{5.3}$$

Dans un réseau 1D, nous avons déjà vu que la DOS est inversement proportionnelle à la vitesse de groupe, c'est-à-dire $g(\omega) = 1/\pi v(\omega)$. De plus, par définition des distributions de Fermi à basse température, on a :

$$f^R(\omega)(1 - f^L(\omega)) = 1 \text{ si } \omega_F - eV/\hbar < \omega < \omega_F \tag{5.4}$$

Par conséquent, dans la limite d'une faible d.d.p, le courant devient :

$$\mathcal{J} = \frac{1}{\pi} \int_{\omega_F - eV/\hbar}^{\omega_F} d\omega e |t(\omega)|^2 = \frac{1}{\pi\hbar} e^2 |t(\omega_F)|^2 V \tag{5.5}$$

La conductance définie par $G = \mathcal{J}/V$ est alors donnée par la formule de Landauer :

$$G = \frac{2e^2}{h} |t(\omega_F)|^2 \tag{5.6}$$

où $G_0 = 2e^2/h$ est appelé le quantum de conductance. Ainsi, selon la formule de Landauer, la conductance d'un nano-système entre deux réservoirs s'obtient à partir de la transmission du nano-système entre deux fils idéaux. Cela fournit un point de vue puissant pour l'étude du transport dans les systèmes mésoscopiques. Cette formule met aussi en évidence plusieurs faits.

Tout d'abord, un conducteur quantique parfait *fait de la résistance* puisque le quantum de conductance correspond à une résistance assez élevée de l'ordre de $G_0^{-1} \approx 13\, k\Omega$. En fait, cette résistance provient de la mise en contact de deux réservoirs d'électrons par l'intermédiaire d'un conducteur nanoscopique. Pour comprendre l'origine du quantum de conductance, et donc la différence majeure entre nanoconducteurs et conducteurs classiques, procédons de la façon suivante. Pour mesurer la conductance dans le nanosystème, on impose une différence de potentiel connue par l'intermédiaire de deux contacts, et on mesure l'intensité du courant qui circule entre ces deux contacts. Si l'on impose une différence de potentiel V, l'inégalité de Heisenberg temps-énergie définit un temps caractéristique $\Delta t \approx \Delta E/h$, avec $\Delta E = eV$. Le temps Δt représente le temps nécessaire à un paquet d'ondes électronique pour transiter entre les deux réservoirs. Les électrons étant des fermions, le principe de Pauli stipule qu'un tel paquet d'ondes ne peut contenir que deux électrons de spin opposé. La charge ainsi transférée durant le temps Δt est égale à $\Delta Q = 2e$. Par conséquent, l'intensité du courant qui circule entre les deux réservoirs est :

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{2e}{h/eV} = \frac{2e^2}{h} V \tag{5.7}$$

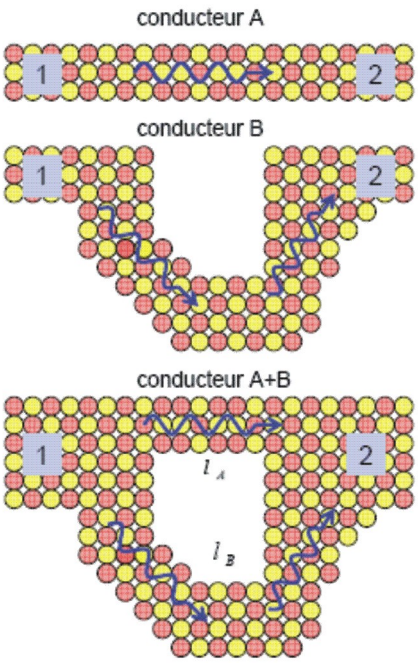


FIGURE 5.2 – Conductance de deux conducteurs quantiques en parallèle.

Ainsi, l'impédance élevée n'est pas liée à la présence de défauts, mais à la nature même de l'objet considéré. Le courant traversant le nanosystème correspond à un **courant par effet tunnel** similaire à celui qui prend naissance à l'interface entre deux métaux où à la jonction entre un STM et une surface.

Ensuite, la formulation de Landauer montre qu'un conducteur quantique est totalement différent d'un conducteur classique dans le sens où les effets d'interférences quantiques jouent un rôle fondamental. Si des défauts sont présents dans le conducteur, la conductance n'est pas la somme des conductances. Ceci est une conséquence directe de la nature du coefficient de transmission que nous avons discuté dans le paragraphe précédent. De plus, les lois de composition des coefficients de réflexion et de transmission conduisent à de nouvelles lois d'additions des conductances ou des résistances. En d'autres termes, les lois de Kirchhoff quantiques sont différentes des lois classiques. A titre d'exemples, considérons le circuit de la Fig. 5.2 qui représente deux conducteurs quantiques montés en parallèle. Dans ce cas, le coefficient de transmission d'un électron de vecteur d'onde de Fermi q_F à travers les deux conducteurs A et B de longueur l_A et l_B est donnée par :

$$t_{AB} = t_A e^{iq_F l_A} + t_B e^{iq_F l_B} \tag{5.8}$$

La conductance correspondante n'est pas la somme des conductances compte tenu de l'apparition du terme d'interférences :

$$G_{AB} = G_A + G_B + 2\sqrt{G_A G_B}\cos(q_F(l_A - l_B)) \tag{5.9}$$

5.2 Effet Aharonov-Bohm

Pour illustrer le rôle des interférences quantiques dans le calcul de la conductance, nous allons maintenant nous intéresser à l'effet Aharonov-Bohm dans le domaine de l'électronique

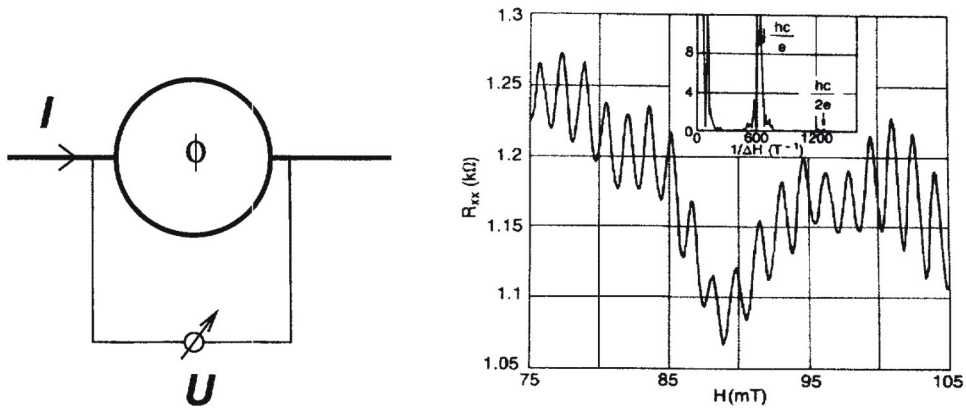


Fig. 2. A mesoscopic ring-shaped conductor. A flux ϕ is put through the ring.

Fig. 3. Resistance oscillations for a ring-shaped conductor with flux ϕ. The period is $\phi_0 = h/e$ as shown in the inset where the Fourier spectrum is displayed (after [124]).

FIGURE 5.3 – Oscillations de la résistance quantique d'un anneau nanoscopique d'après G. Timp, Surf. Sci. **196**, 68(1988) (Figures extraites de [4]).

nanoscopique [4]. De manière générale, l'effet Aharonov-Bohm est un phénomène quantique fondamental qui montre qu'une particule chargée, comme par exemple un électron, peut être influencée physiquement par un champ magnétique qui se trouve dans un domaine qui lui est inaccessible. Ceci diffère de la situation classique dans laquelle la force exercée par le champ magnétique est nulle si le champ lui-même est nul. Cet effet joue un rôle fondamental en physique. Il montre que les quantités physiquement importantes en électromagnétisme sont les potentiels scalaire et vecteur et sa vérification expérimentale est un test de la validité de la théorie quantique elle-même.

A l'échelle mésoscopique (voir Fig. 5.3), un anneau conducteur d'or d'un diamètre de 820 nm et formé d'un fil d'une épaisseur de 40 nm a été utilisé pour démontrer l'effet Aharonov-Bohm électronique à une température de 1K. En mesurant le courant électrique à travers l'anneau, les chercheurs observèrent que la résistance quantique était une fonction périodique du flux du champ magnétique qui traverse l'anneau, la période étant donnée par le quantum de flux $\Phi_0 = h/e$. L'explication qualitative est la suivante : le champ magnétique dérivant d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}$ selon la relation $\mathbf{B} = \mathbf{rot}(\mathbf{A})$, les électrons qui entrent dans l'anneau possèdent une impulsion $\mathbf{p}+e\mathbf{A}$. Par conséquent, lorsqu'il se déplace le long d'une trajectoire classique C, la fonction d'onde d'un électron acquiert un facteur de phase $\exp(-i\varphi)$ avec [1]

$$\varphi = \frac{e}{\hbar}\int_C \mathbf{A}d\mathbf{r} \tag{5.10}$$

où $\int_C$ désigne une intégrale le long du chemin classique. L'électron pouvant parcourir l'anneau en suivant soit la branche supérieure (S), soit le branche inférieure (I), le coefficient de transmission à travers l'anneau sera de la forme :

$$t = t_S \exp\left(-i\frac{e}{\hbar}\int_S \mathbf{A}d\mathbf{r}\right) + t_I \exp\left(-i\frac{e}{\hbar}\int_I \mathbf{A}d\mathbf{r}\right) \tag{5.11}$$

1. La fonction d'onde d'une particule libre d'impulsion p s'écrit $\psi(x) = e^{-i\frac{p}{\hbar}x}$. Généralisant cette relation, une particule d'impulsion $p(x)$ acquiert un facteur de phase $\psi(x) = \exp\left(-i\int_0^x \frac{p(x)}{\hbar}dx\right)$.

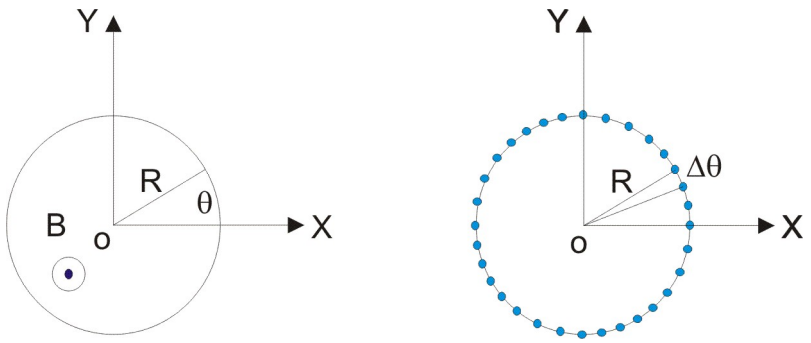


FIGURE 5.4 – Modèle des liaisons fortes pour un anneau traversé par le flux d'un champ magnétique

où $\int_S$ (resp. $\int_I$) est l'intégrale selon la branche supérieure (resp. inférieure) et où t_S (resp. t_I) est le coefficient de transmission à travers la branche supérieure (resp. inférieure). En utilisant le formule de Landauer, la conductance de l'anneau étant proportionnelle au module carré du coefficient de transmission, elle s'écrit typiquement :

$$G(\Phi) = G_0 + \Delta G \cos\left(\frac{e}{\hbar}\oint \mathbf{A}d\mathbf{r}\right) \tag{5.12}$$

où $\oint$ est l'intégrale de contour le long du chemin fermé qui décrit l'anneau. Or, en vertu du théorème de Stokes, la circulation du potentiel vecteur le long du chemin fermé n'est autre que le flux $\Phi = \pi R^2 B$ du champ magnétique à travers l'anneau de rayon R. On en déduit :

$$G(\Phi) = G_0 + \Delta G \cos\left(2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \tag{5.13}$$

où Φ_0 est le quantum de flux. La conductance étant une fonction périodique du flux magnétique, il en sera de même de la résistance, montrant ainsi le rôle essentiel que jouent les interférences quantiques.

Pour obtenir une description de l'effet Aharonov-Bohm à l'échelle nanoscopique, il convient d'introduire la transformation de Peierls. Cette transformation permet de définir un Hamiltonien de liaisons fortes qui décrit la propagation électronique sur un réseau circulaire traversé par le flux d'un champ magnétique. Pour cela, considérons tout d'abord un anneau continu de centre O et de rayon R contenu dans le plan (Oxy). Un champ magnétique uniforme B est créé parallèlement à la direction Oz (voir Fig. 5.4).

La dynamique d'une particule de masse m et de charge q en mouvement dans l'anneau sera décrite par l'Hamiltonien H défini par :

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} \tag{5.14}$$

En choisissant $\mathbf{A} = (\mathbf{B} \wedge \mathbf{r})/2$, on montre facilement que $Div\mathbf{A} = 0$. Par conséquent, $\mathbf{A}$ et $\mathbf{p}$ commutent si bien que l'Hamiltonien devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{q}{m}\mathbf{A}\mathbf{p} \tag{5.15}$$

où le terme diamagnétique en B^2 a été négligé. Compte tenu de la forme du potentiel vecteur et de par l'expression de l'opérateur impulsion, on montre facilement que $\mathbf{A}\mathbf{p} = BL_z/2$, où

$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ désigne le moment cinétique de la charge en mouvement dans l'anneau. En passant dans un repère cylindrique (R, θ, z), seul l'angle θ est un degré de liberté actif, R et z étant tous deux gelés. Développant le Laplacien en coordonnées cylindriques, l'Hamiltonien s'écrit finalement :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mR^2}\frac{d^2}{d\theta^2} + i\hbar\frac{qB}{2m}\frac{d}{d\theta} = -\frac{\hbar^2}{2mR^2}\left[\frac{d^2}{d\theta^2} - \frac{2i\Phi}{\Phi_0}\frac{d}{d\theta}\right] \tag{5.16}$$

où $\Phi = \pi R^2 B$ est le flux du champ magnétique à travers l'anneau et où $\Phi_0 = h/q$ désigne le quantum de flux.

Dans ces conditions, l'obtention d'un modèle sur réseau s'effectue en discrétisant l'équation de Schrödinger $H\psi(\theta) = E\psi(\theta)$. Pour cela, on découpe l'anneau en N_0 arcs d'angle $\Delta\theta = 2\pi/N_0$ et on discrétise la fonction d'onde $\psi_n = \psi(n\Delta\theta)$ et l'opérateur de dérivation. L'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2mR^2}\left[\frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{\Delta\theta^2} - \frac{2i\Phi}{\Phi_0}\frac{\psi_{n+1} - \psi_{n-1}}{2\Delta\theta}\right] = E\psi_n \tag{5.17}$$

Soit

$$\epsilon_0\psi_n - J(1 - i\frac{\Phi\Delta\theta}{\Phi_0})\psi_{n+1} - J(1 + i\frac{\Phi\Delta\theta}{\Phi_0})\psi_{n-1} = E\psi_n \tag{5.18}$$

avec $J = \hbar^2/(2mR^2\Delta\theta^2)$ et $\epsilon_0 = 2J$. Dans la limite où le diamètre de l'anneau est grand devant la distance entre les sites, on obtient finalement la transformation de Peierls :

$$\epsilon_0\psi_n - Je^{-i\varphi}\psi_{n+1} - Je^{+i\varphi}\psi_{n-1} = E\psi_n \tag{5.19}$$

avec $\varphi = 2\pi\Phi/(N_0\Phi_0)$

Ainsi, de manière générale, le mouvement d'un électron sur un anneau traversé par le flux d'un champ magnétique sera décrit par un Hamiltonien de liaisons fortes dans lequel un facteur de phase module les constantes de saut entre sites voisins :

$$H = \sum_n \epsilon_0|n\rangle\langle n| - Je^{-i\varphi}|n\rangle\langle n+1| - Je^{i\varphi}|n\rangle\langle n-1| \tag{5.20}$$

A ce stade, on notera que l'Hamiltonien des liaisons fortes permet de retrouver l'effet Aharonov-Bohm. En effet, si on connecte l'anneau à deux conducteurs linéaires, la conductance de celui-ci sera proportionnelle au coefficient de transmission qui mesure l'amplitude de probabilité pour un électron de franchir l'anneau. Or, l'amplitude de probabilité de traverser la branche supérieure de l'anneau qui contient $N_0/2$ liaisons est proportionnelle à $J^{N_0/2}e^{-iN_0\varphi/2}$. De même, l'amplitude de probabilité de traverser la branche inférieure sera proportionnelle à $J^{N_0/2}e^{+iN_0\varphi/2}$. Par conséquent, l'amplitude de probabilité d'observer l'électron de l'autre coté de l'anneau sera $J^{N_0/2}e^{-iN_0\varphi/2} + J^{N_0/2}e^{+iN_0\varphi/2}$. La conductance faisant intervenir le module carré de cette amplitude, on retrouve bien le facteur de phase $N_0\varphi = 2\pi\Phi/\Phi_0$ qui traduit la périodicité de la conductance par rapport au flux magnétique.

5.3 La jonction métal-molécule-métal

L'électronique moléculaire repose sur l'idée que le moyen d'atteindre les dimensions nanométriques est d'utiliser directement des molécules organiques qui possèdent naturellement cette dimension. Dans ce contexte, le dispositif principal étudié en électronique moléculaire

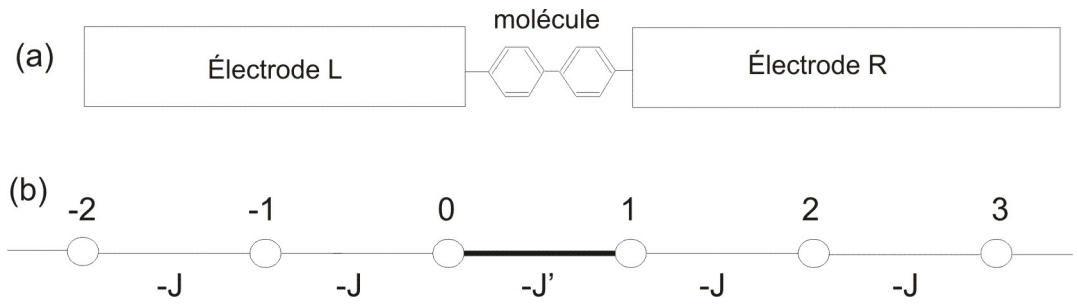


FIGURE 5.5 – Modélisation de la jonction métal-molécule-métal.

est une jonction métal-molécule-métal dans laquelle deux électrodes métalliques constituent un réservoir d'électrons qui sont injectés dans une molécule (voir Fig. 5.5 a).

Pour appréhender la physique mise en jeu dans ce type de dispositif, nous allons considérer le cas simple où la molécule joue le rôle de pont nanométrique permettant le transfert des électrons entre les extrémités de deux nano-électrodes. Pour construire ce dispositif, nous allons considérer un réseau infini 1D. Sur ce réseau, la propagation électronique est décrite par un modèle de liaisons fortes : chaque site n du réseau est caractérisé par une orbitale locale $|n\rangle$ dont l'énergie est notée ω_0. L'électron est capable de sauter de sites en sites et on notera $-J$ la constante de saut associée. l'Hamiltonien des liaisons fortes H_0 est défini par :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{5.21}$$

Pour simuler la présence d'une jonction, nous allons supposer que l'influence de la molécule sur les propriétés de transport de l'électron revient à changer localement une constante de saut. En d'autres termes, le système apparaît comme deux réseaux semi-infinis, c'est-à-dire deux nano-électrodes, reliés par un pont moléculaire. Ce pont moléculaire traduit une perturbation de la constante de saut entre les sites $n = 0$ et $n = 1$ qui est égale à $-J'$ (voir Fig. 5.5 b). En présence de ce défaut ponctuel, l'Hamiltonien électronique s'écrit alors $H = H_0 + V$, avec $V = \delta J[|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|]$ et $\delta J = J - J'$.

Ce dispositif 1D est connecté par la droite et par la gauche à deux réservoirs d'électrons entre lesquels on établit une différence de potentiel V. Sachant que dans le réseau on suppose que chaque site "fournit" un électron de conduction, le niveau de Fermi est $\omega_F = \omega_0$ traduisant ainsi le fait que chaque état de Bloch contenant deux électrons de spins opposés, la moitié de la bande de conduction est remplie. Le vecteur d'onde de Fermi correspondant est défini par $q_F = \pi/2$.

Pour calculer la conductance quantique de la jonction, nous allons utiliser le formalisme des fonctions de Green (il est aussi possible d'utiliser la méthode des matrices de transfert). Ainsi, soit $\mathcal{G}(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ la fonction de Green du réseau en présence du défaut et soit $\mathcal{G}^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ celle du réseau idéal. Selon les résultats du chapitre 3, $\mathcal{G}(\omega)$ est reliée à $\mathcal{G}^0(\omega)$ par l'intermédiaire de la matrice T selon la relation :

$$\mathcal{G}(\omega) = \mathcal{G}^0(\omega) + \mathcal{G}^0(\omega)T(\omega)\mathcal{G}^0(\omega) \tag{5.22}$$

Le défaut agissant uniquement dans le sous espace $\mathcal{E}_D$ de dimension 2 et sous tendu par la base $\mathcal{B}_D = \{|0\rangle, |1\rangle\}$, seule la restriction de la matrice T à $\mathcal{E}_D$ est non nulle. Elle est définie par une matrice (2×2) :

$$T = \frac{1}{(1 - \mathcal{G}^0_{01}\delta J)^2 - (\mathcal{G}^0_{00}\delta J)^2} \begin{pmatrix} \mathcal{G}^0_{00}\delta J^2 & \delta J(1 - \mathcal{G}^0_{01}\delta J) \\ \delta J(1 - \mathcal{G}^0_{01}\delta J) & \mathcal{G}^0_{00}\delta J^2 \end{pmatrix}. \tag{5.23}$$

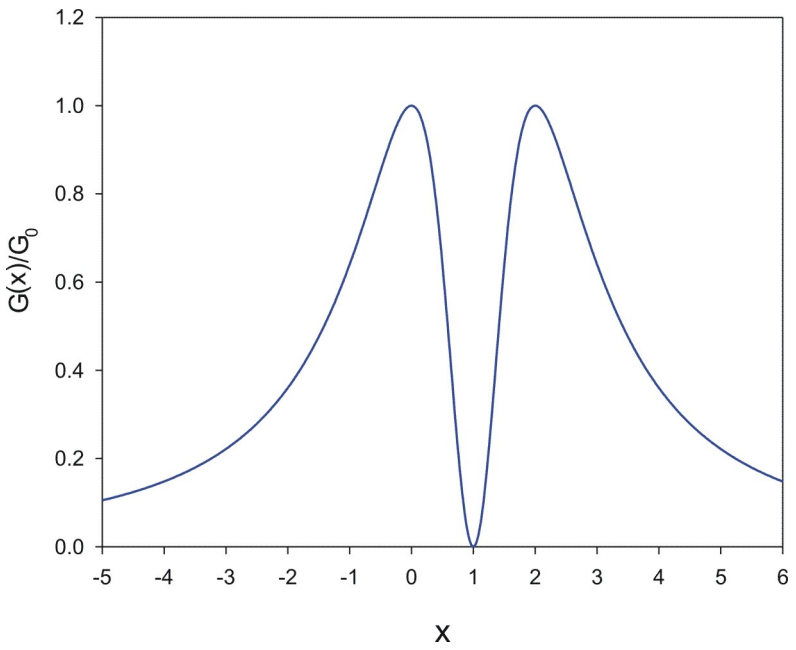


FIGURE 5.6 – Variation de la conductance de la jonction en fonction $x = (J - J')/J$.

D'après l'Eq. (3.64), la connaissance de la matrice T permet de determiner le coefficient de transmission d'une onde électronique de fréquence ω et de vecteur d'onde $q(\omega)$. Une telle onde étant capable de se propager librement le long des extrémités du dispositif localement idéal, la relation de dispersion $\omega = \omega_0 - 2J\cos(q(\omega))$ est satisfaite. Le coefficient transmission est alors défini par :

$$t(\omega) = \frac{1 - \mathcal{G}_{00}^0 \delta J(\tau - \tau^{-1})}{(1 - \mathcal{G}_{00}^0 \delta J \tau)^2 - (\mathcal{G}_{00}^0 \delta J)^2} \tag{5.24}$$

avec $\tau(\omega) = e^{iq(\omega)}$ et $\mathcal{G}_{00}^0(\omega) = 1/2iJ\sin(q(\omega))$. Finalement, en évaluant cette grandeur au niveau de Fermi, on en déduit la conductance quantique de la jonction :

$$G(x) = G_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{x^2}{2(1-x)}} \right)^2 \tag{5.25}$$

où $x = (J - J')/J$ et où $G_0 = 2e^2/h$ est le quantum de conductance.

Comme illustré sur la figure 5.6, la courbe $G(x)$ présente deux maximum en $x = 0$ ($J' = J$) et $x = 2$ ($J' = -J$). En d'autres termes, si la jonction possède une constante de saut $J' = \pm J$, elle devient transparente entraînant une conductance maximale $G = G_0$. Par contre, lorsque $x = 1$, c'est-à-dire $J' = 0$, il est évident que la jonction ne laisse passer aucun courant : $G(1) = 0$. Enfin, lorsque $|J'| >> J$, la conductance décroît selon une loi de puissance de la forme $G \approx G_0(2J/J')^2$.

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, Bordas, 1983).

[2] N. Pottier, *Physique statitique hors d'équilibre* (CNRS edition, Paris, 2007).

[3] Y. Imry and R. Landauer, Rev. Mod. Phys. **71**, S306 (1999).

[4] M. Janssen, Phys. Rep. **295**, 1 (1998).

Chapitre 6

Conductance dans les réseaux désordonnés

6.1 Introduction

L'étude des matériaux désordonnés intéresse le physicien depuis une quarantaine d'années et passer en revue l'ensemble des travaux réalisés est une tache difficile. On trouvera à cet effet de nombreux renseignements dans l'articles récent de B. Kramer et al. [1] et dans l'article d'Elliott et al. [2]. Ce dernier, bien que datant de 1974, présente un intérêt certain pour la compréhension des problèmes théoriques liés à l'étude de ces matériaux. Par la suite, nous ne présenterons que quelques points importants, laissant le soin au lecteur intéressé de parcourir ces revues.

De manière générale, la difficulté dans l'étude des réseaux désordonnés provient du fait que le désordre, de nature aléatoire, conduit à une méconnaissance totale de la structure du système : le réseau perd la propriété essentielle d'invariance translationnelle si bien que l'ensemble de ses caractéristiques, électriques, thermiques ou optiques, sont totalement différentes de celles d'un réseau parfait. Parmi les premiers travaux relatifs au désordre, on peut citer ceux de Dyson [3] et Shmidt [4] qui se sont intéressés au spectre des vibrations (phonons) d'une chaîne harmonique désordonnée posant ainsi les bases de l'étude des milieux aléatoires unidimensionnels [5]. Leur analyse, en terme de matrice de transfert d'excitations, est basée sur les propriétés du produit de matrices aléatoires et permet d'en déduire les caractéristiques de la densité d'états des phonons. Cette densité s'élargit avec l'intensité du désordre et on observe une disparition partielle des singularités de Van Hove qui s'arrondissent [5]. Pour un désordre binaire dans une chaîne unidimensionnelle formée de deux constituants différents, le spectre est très irrégulier en dehors de la bande spectrale relative au milieu parfait et fait apparaître une multitude de pics qui caractérisent des états localisés et ce quel que soit le degré de désordre. A l'inverse, pour un milieu tridimensionnel, ce comportement disparaît à partir d'une concentration critique en défauts et la densité d'états devient plus lisse et arrondie à l'image de celle du réseau parfait. Les états qu'elle contient possèdent maintenant une extension spatiale sur l'ensemble du réseau et ne sont donc plus localisés.

La question de la localisation a été introduite par les travaux remarquables d'Anderson [6] qui s'est intéressé à la diffusion des spins dans un cristal aléatoire et plus généralement aux propriétés de transport dans de tels milieux. En modélisant les excitations avec un Hamiltonien de liaisons fortes, il a introduit le désordre en considérant les énergies propres par site comme des variables aléatoires distribuées selon une loi de largeur w. Il a énoncé le

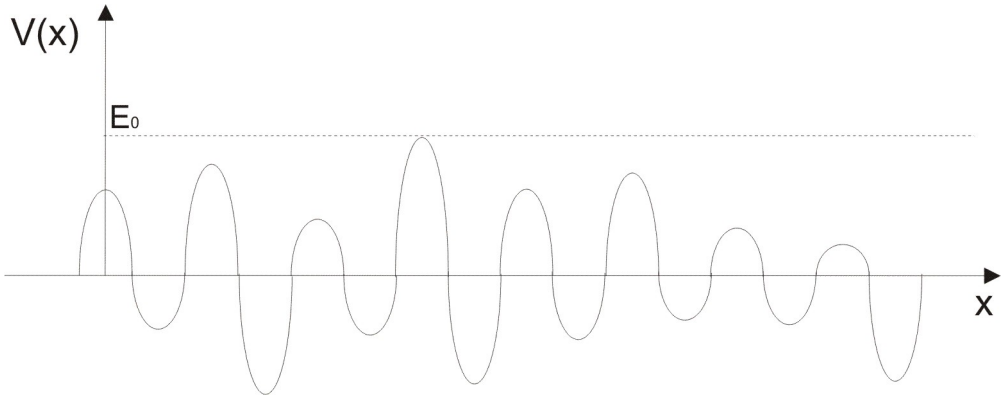


FIGURE 6.1 – Mouvement d'une particule dans un réseau 1D aléatoire.

théorème suivant : si l'interaction latérale J_{ij} entre sites i et j décroît rapidement à grande distance et si sa valeur moyenne $\overline{J}$ est inférieure à une valeur critique J_c de l'ordre de la largeur w, aucun transport dans un milieu tri-dimensionnel n'est possible. En d'autres termes, tous les états propres électroniques sont localisés ce qui se traduit par l'existence d'une longueur de localisation ξ finie caractéristique de la dynamique du système. Ce changement de comportement est lié à des phénomènes d'interférences quantiques qui résultent du fait que si $\overline{J} \leq J_c$, aucune transition réelle de site en site n'est possible. A partir d'un état initial localisé, un électron ne peut effectuer que des transitions virtuelles en explorant une large région du réseau mais sans détruire le caractère localisé de l'état de départ. Le principe de la localisation a été généralisé à l'aide de la théorie du Groupe de Renormalisation par Thouless [7] et par Wegner [8]. Un article remarquable de Abrahams et al. [9] a permis de montrer que le phénomène de localisation dépend essentiellement de la compétition entre $\overline{J}$ et w ainsi que de la dimension d du réseau. La localisation d'Anderson hérite du modèle σ-non linéaire sa dimension critique $d_c = 2$. Si $d \leq d_c$, tous les états d'excitations sont localisés quelle que soit l'intensité du désordre. Par contre, lorsque $d > d_c$ (et donc par exemple lorsque $d = 3$) le système présente une transition du second ordre quand $\overline{J}$ atteint J_c. Le caractère critique de la transition fait que les développements actuels sont essentiellement basés sur la théorie du Groupe de Renormalisation et la théorie des champs.

Parallèlement, la formulation de la transition de localisation en terme de théorie des champs a entraîné l'élaboration de techniques compliquées mais rigoureuses. Par exemple, Efetov [10] a développé une approche qui consiste à écrire la fonction de Green à partir d'une intégrale de chemin. Le champ utilisé est un superchamp à deux composantes, une première de type bosonique et une seconde de type fermionique. La dynamique du système est décrite par un Lagrangien, fonctionnelle du superchamp, qui tient compte des propriétés locales du milieu. La fonction de Green s'exprime à partir de l'intégrale d'une "fonction" exponentielle de ce Lagrangien. Il est alors possible d'effectuer la moyenne sur le désordre de façon rigoureuse ce qui revient à décrire le milieu par un Lagrangien effectif qui devient maintenant une fonctionnelle non quadratique du superchamp. Ce type d'analyse, relativement complexe, a été utilisé par exemple pour calculer la densité des états électroniques dans un alliage binaire.

6.2 Notion de localisation : interférences quantiques

D'après les travaux d'Anderson, les états quantiques d'un réseau 1D désordonné et infini sont tous localisés quelle que soit l'intensité du désordre. Ce résultat, purement quantique, prend son origine dans la nature ondulatoire de la particule qui se délocalise sur un réseau. En effet, si l'on considère une particule classique en mouvement le long d'un potentiel 1D aléatoire, alors la particule sera capable de se délocaliser le long du réseau pourvu que son énergie soit supérieure à la plus haute barrière de potentielle à franchir (voir l'illustration Fig. 6.1). En d'autres termes, le désordre ne localise par la particule. Pour une particule quantique, les choses sont totalement différentes puisqu'elle se localise dans une certaine région de l'espace, même si son énergie est assez grande. La particule quantique est en fait caractérisée par son amplitude de probabilité de présence qui se comporte telle une onde. Sous l'action du désordre, cette onde subit une multitude de diffusion (réflexion et transmission) par les défauts du réseau qui entraîne des phénomènes d'interférences. Ce sont ces interférences quantiques qui conduisent à la localisation de la particule.

Pour comprendre intuitivement ce mécanisme, considérons la limite de la localisation faible. Dans ce cas, d'après la théorie des intégrales de chemin de Feynman, l'amplitude de probabilité $A_{n\to n'}$ pour passer d'un site n à un site n' s'exprime comme la somme des amplitudes associées à chaque chemin possible reliant les deux sites :

$$A_{n\to n'} = \sum_j A_j e^{-iS_j/\hbar} \tag{6.1}$$

où S_j est l'action classique du chemin j qui joint n et n'. Par conséquent, la probabilité pour passer de n à n' s'écrit :

$$P_{n\to n'} = \sum_j |A_j|^2 + \sum_{i\neq j} A_i A_j e^{-i(S_i-S_j)/\hbar} \tag{6.2}$$

Le premier terme, qualifié de classique, correspond à la somme sur tous les chemins possibles pondérée par la probabilité de réalisation de chaque chemin. A l'inverse, le second terme, purement quantique, tient compte de l'ensemble des interférences entre chemins différents. A cause du désordre, les différences de phase entre chemins différents se comportent généralement comme des variables aléatoires uniformément distribuées entre 0 et 2π si bien que le terme d'interférence s'annule : la probabilité quantique s'identifie avec la probabilité classique. Cependant, il existe une classe de chemins pour lesquels des interférences constructives apparaissent. De tels chemins sont associés à des trajectoires pour lesquelles le site de départ s'identifie avec le site d'arrivé. Dans ce cas, pour un chemin particulier, il existe toujours un chemin équivalent qui se déduit du premier par renversement du temps. Comme le montre la Fig. 6.2, ces deux chemins possèdent une même phase si bien que le terme d'interférence est maximal. L'ensemble de telles paires de chemins contribue fortement à la probabilité de rester sur le site de départ qui apparaît deux fois plus importante que la probabilité classique correspondante. En d'autres termes, le jeu des interférences quantiques privilégie la localisation de la particule sur son site de création et prévient sa délocalisation le long du réseau.

Comme nous le verrons par la suite, ce phénomène de localisation modifie profondément la nature de la conductance d'un conducteur quantique qui décroît exponentiellement avec la taille du réseau lorsque celui-ci présente un certain degré de désordre aussi faible soit-il : $G(L) \propto \exp(-2L/\xi)$ où ξ dénote la longueur de localisation du réseau. Un tel comportement apparaît totalement différent de celui de la conductance classique qui suit la loi d'Ohm macroscopique et décroît lentement avec la taille du conducteur selon la loi $G(L) \propto 1/L$.

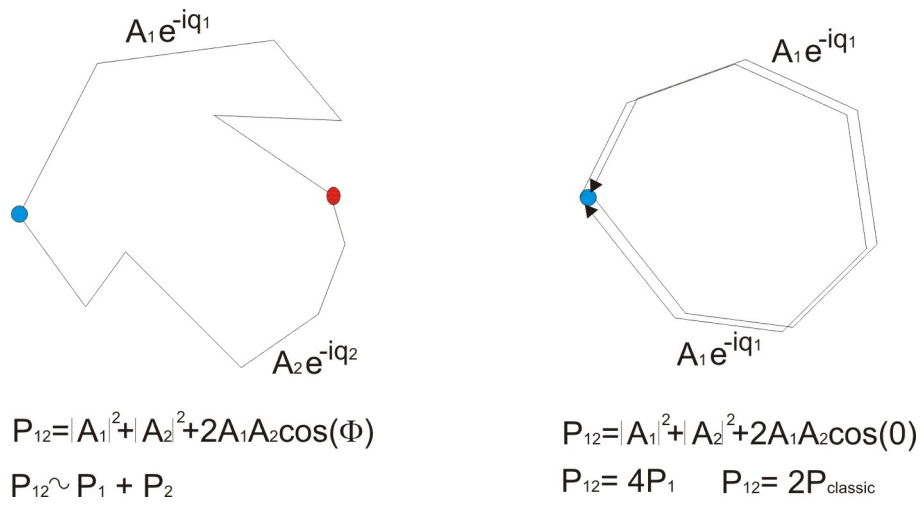


FIGURE 6.2 – Contribution de deux chemins à la probabilité de transition entre deux sites.

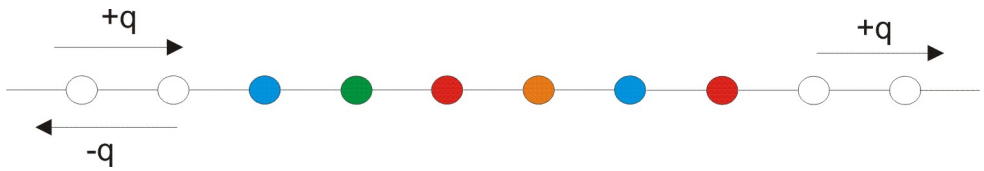


FIGURE 6.3 – Conductance d'un réseau désordonné.

6.3 Conductance à travers un réseau désordonné

6.3.1 Position du problème

Pour étudier les mécanismes de localisation, nous allons considérer la conductance d'un conducteur quantique désordonné unidimensionnel. Pour cela, nous supposerons que la dynamique de la particule est décrite par un modèle de liaisons fortes aléatoire. Plus précisément, le conducteur est formé par deux extrémités idéales entourant une région de L sites au niveau de laquelle chaque site possède une énergie propre particulière $\omega_n = \omega_0 - \Delta_n$ (le choix du signe $-$ n'a pas d'influence mais il nous permettra d'utiliser les calculs présentés dans le chapitre précédent). La notion de désordre traduit alors le fait que cette énergie varie aléatoirement de sites en sites si bien que l'ensemble des Δ_n représente L variables aléatoires indépendantes et de valeur moyenne nulle. On notera à ce stade qu'une telle situation décrit ce que l'on appelle un désordre gelé dans le sens où les énergies de site ne varient pas au cours du temps.

D'après les résultats du chapitre précédent, la conductance d'un tel système s'écrit :

$$G = \frac{2e^2}{h} T(L) \tag{6.3}$$

où $T(L)$ représente la transmittance $|t(L)|^2$ à travers les L défauts. Etudier la conductance revient donc à analyser la transmittance du réseau. Cependant, compte tenu de la nature aléatoire du réseau, la transmittance devient une variable aléatoire dont la valeur dépend de la réalisation du désordre et de la taille L de la région désordonnée. Dans ces conditions, que doit-on exactement étudier ? La connaissance de la transmittance moyenne est-elle significa-

tive ? Au contraire, doit-on déterminer la distribution de la transmittance $f_L(T)$ qui définit la probabilité pour que $T(L) = T$? Cette distribution définit elle une densité de probabilité gaussienne en vertu de la loi des grands nombres ou correspond elle à une loi large ?

Avant de répondre à ces questions dans le cas précis de la transmittance, nous allons introduire trois propriétés générales qui sont essentielles pour caractériser la dynamique d'un réseau désordonné. Ainsi, soit Q_L une variable aléatoire qui dépend d'un ensemble de L variables aléatoires indépendantes x_m, $m = 1, ..., L$, qui obéissent à une même loi. Il existe trois comportements principaux possibles pour la variable Q_L :

- Q_L est une quantité dite auto-moyennante (self-averaging) si elle tend avec certitude vers une limite parfaitement définie Q lorsque L tend vers l'infini. Par exemple, une telle situation apparaît si Q_L s'écrit comme la somme des L variables aléatoires :

$$Q_L = \sum_{m=1}^{m=L} x_m \tag{6.4}$$

  Dans ce cas, la moyenne de Q_L vérifie $< Q_L >= L < x >$ alors que son carré moyen est défini par $< Q_L^2 >= L < x^2 > +L(L-1) < x >^2$. Les fluctuations autour de la moyenne sont alors données par :

$$\frac{< Q_L^2 > - < Q_L >^2}{< Q_L >^2} = \frac{1}{L}\frac{< x^2 > - < x >^2}{< x >^2} \to 0 \text{ quand } L \to \infty \tag{6.5}$$

  En d'autres termes, les fluctuations de Q_L deviennent négligeables devant sa moyenne si bien que Q_L tend vers $L < x >$ avec une probabilité de 1 lorsque L devient grand. Ce résultat constitue la loi faible des grands nombres : la somme de L variables aléatoires tend vers une limite finie avec certitude, c'est-à-dire avec une probabilitéé 1, lorsque L tend vers l'infini.
- Lorsque L devient grand, il est aussi possible d'observer une convergence en loi. Cela signifie que la densité de probabilité $f_L(Q_L)$ induite par le désordre tend vers une loi limite $f(Q)$ lorsque $L \to \infty$. Dans ce cas, tous les moments $< Q_L^k >$ admettent des limites non triviales qui sont les moments de la loi limite pourvu que cette loi soit assez régulière.
- Il se peut enfin que Q_L possède une loi large. Ceci signifie que ces fluctuations relatives, dues au désordre, croissent sans limite avec la taille L du réseau. Nous avons en particulier $< Q_L^2 > >> < Q_L >^2$. Dans une telle situation, la valeur typique de la quantité Q_L, c'est-à-dire celle qui est mesurée expérimentalement, est celle qui rend la distribution $f_L(Q_L)$ maximale. Dans ce cas, la moyenne n'est pas significative puisqu'elle est dominée par des configurations du désordre qui sont très improbables. Par exemple, une telle situation apparaît si Q_L s'écrit comme le produit des L variables aléatoires :

$$Q_L = \prod_{m=1}^{m=L} x_m \tag{6.6}$$

  Dans ce cas, la moyenne de Q_L vérifie $< Q_L >=< x >^L$ alors que son carré moyen est défini par $< Q_L^2 >=< x^2 >^L$. Les fluctuations autour de la moyenne sont alors données par :

$$\frac{< Q_L^2 > - < Q_L >^2}{< Q_L >^2} = (\frac{< x^2 >}{< x >^2} - 1)^L \to \infty \text{ quand } L \to \infty \tag{6.7}$$

A partir de ces trois propriétés fondamentales, on voit clairement que la transmittance du réseau désordonné sera caractérisée par une loi large. En effet, d'après les résultats du chapitre précédent, la loi de composition des coefficients de transmission montre que le coefficient de transmission à travers un ensemble de défauts fait intervenir le produit des coefficients de transmission à travers chaque défaut. Cependant, cette loi de composition ne se réduit pas à un simple produit si bien que les choses ne sont pas si simple que cela. Ainsi, pour appréhender ces phénomènes, nous allons tout d'abord considérer le cas d'un faible désordre pour ensuite envisager sereinement le cas général.

6.3.2 Cas du faible désordre

Le cas du faible désordre correspond à une situation dans laquelle les perturbations induites par les défauts sont relativement faibles : $|\Delta_m| << J \ \forall m$. Il est alors possible de développer les coefficients de transmission et de réflexion par rapport aux variables $\mu_m = \Delta_m/2J\sin(q)$. On montre ainsi que la transmittance reste voisine de l'unité alors que chaque coefficient de réflexion est proche de zéro. Dans ces conditions, il est possible d'exprimer le coefficient de transmission de façon simple en fonction des variables aléatoires μ_m. En effet, pour les coefficients de réflexion, on a (voir le chapitre précédent) :

$$\begin{aligned} r_m &= \frac{i\mu_m}{1-i\mu_m}e^{2iqm} \approx iz_m \\ \bar{r}_m &= \frac{i\mu_m}{1-i\mu_m}e^{-2iqm} \approx iz_m^* \text{ avec } z_m = \mu_m e^{2iqm} \end{aligned} \tag{6.8}$$

Dans le même esprit, les coefficients de transmission vérifient :

$$t_m = \frac{1}{1-i\mu_m} = \frac{1}{\sqrt{1+\mu_m^2}}e^{i\theta_m} \tag{6.9}$$

où θ_m est un terme de phase sans importance. On a donc :

$$t_m \approx (1-\frac{1}{2}\mu_m^2)e^{i\theta_m} \approx e^{-|z_m|^2/2}e^{i\theta_m} \tag{6.10}$$

Dans ces conditions, la loi de composition des coefficients se simplifie selon la relation :

$$\begin{aligned} t(m) &= \frac{t_m t(m-1)}{1-r_m\bar{r}(m-1)} \approx t_m t(m-1)e^{r_m\bar{r}(m-1)} \\ \bar{r}(m) &= \frac{\bar{r}_m + \eta_m\bar{r}(m-1)}{1-r_m\bar{r}(m-1)} \approx \bar{r}_m + \eta_m\bar{r}(m-1) \end{aligned} \tag{6.11}$$

avec $\eta_m = (1+i\mu_m)/(1-i\mu_m)$. A l'ordre le plus bas par rapport aux μ_m, le coefficient de transmission devient :

$$t(m) \approx (\prod_{m=1}^{L} t_m)\exp(\sum_{m=1}^{L-1}\sum_{m'=1}^{m} r_{m+1}\bar{r}_{m'}) \tag{6.12}$$

On en déduit finalement

$$t(m) \approx e^{i\Phi}\exp(-\sum_{m=1}^{L}|z_m|^2/2 - \sum_{m=1}^{L-1}\sum_{m'=1}^{m} z_{m+1}z_{m'}^*) \tag{6.13}$$

avec $\Phi = \sum_m \theta_m$ un terme de phase aléatoire. Finalement, la transmittance à travers les L défauts s'écrit simplement sous la forme :

$$T(L) \approx e^{-S(L)} \text{ avec } S(L) = |\sum_{m=1}^{L} z_m|^2 = |\sum_{m=1}^{L} \mu_m e^{2iqm}|^2 \tag{6.14}$$

L'interprétation de cette relation est la suivante. Dans la limite d'un faible désordre, le terme sous l'exponentielle $S(L)$ mesure la probabilité quantique d'observer la particule avant la région désordonnée du réseau. En effet, à partir d'un site initial $n = 0$, l'amplitude de probabilité d'observer la particule en $n = 0$ après avoir subie une réflexion sur le défaut m est donnée par $z_m = \exp(iqm) \times \mu_m^2 \times [\exp(-iqm)]^*$. La première exponentielle traduit la propagation de la particule de 0 vers m alors que la seconde exponentielle caractérise le processus inverse. En sommant sur l'ensemble des chemins possibles et en élevant l'expression au carré, on retrouve la probabilité de rester sur le site initial $S(L) = |\sum_{m=1}^{L} z_m|^2$. Cette probabilité contient la somme des probabilités associées à chaque chemin et la somme des termes d'interférences entre chemins :

$$S(L) = \sum_{m=1}^{L} \mu_m^2 + \sum_m \sum_{m' \neq m} \mu_m \mu_{m'} e^{2iq(m-m')} \tag{6.15}$$

Les variables aléatoires μ_m étant indépendantes, on montre facilement :

$$\begin{aligned} < S(L) > &= L < \mu^2 > \\ < S(L)^2 > &= L < \mu^4 > + 2L(L-1) < \mu^2 >^2 \end{aligned} \tag{6.16}$$

avec $< \mu^k >$ le moment d'ordre k de chaque variable aléatoire μ_m. On en déduit :

$$\frac{< S(L)^2 > - < S(L) >^2}{< S(L) >^2} = 1 + \frac{1}{L} \frac{< \mu_m^4 > - 2 < \mu_m^2 >^2}{< \mu_m^2 >^2} \to 1 \text{ quand } L \to \infty \tag{6.17}$$

En vertu des remarques générales établies dans le paragraphe précédent, on voit clairement que la quantité $S(L)$ n'est pas explicitement auto-moyennante car le rapport de l'écart type sur le carré moyen ne tend pas vers zéro lorsque L devient grand. Cependant, ce rapport ne diverge pas avec la taille du réseau ce qui assure la convergence en loi de la quantité $S(L)$. En fait, la densité de probabilité $g_L(S)$ converge vers une loi étroite exponentielle ce qui permet de retrouver le résultat de l'équation Eq.(6.17). Cette loi s'écrit :

$$g_L(S) \approx \frac{\xi}{2L} \exp(-\frac{S\xi}{2L}) \tag{6.18}$$

où ξ désigne la longueur de localisation du modèle d'Anderson dans la limite d'un faible désordre :

$$\xi = \frac{2}{< \mu^2 >} \tag{6.19}$$

Dans ces conditions, sachant que $T = \exp(-S)$, la densité de probabilité décrivant la transmittance est définie par :

$$f_L(T) \approx x T^{x-1} \tag{6.20}$$

avec $x = \xi/2L$. Par hypothèse, nous avons supposé que le transmittance était voisine de l'unité. Ainsi, la distribution de la transmittance est définie pourvu que x soit supérieur à 1, soit $\xi >> 2L$. Par conséquent, la transmittance à travers une région désordonnée de taille L

est une variable aléatoire qui converge en loi selon une loi de puissance piquée au voisinage de l'unité. Ce mécanisme se produit tend que la taille de la région désordonnée reste petite devant la longueur de localisation du milieu. La transmittance moyenne étant significative, on parle alors de régime métallique pour lequel la conductance décroît légèrement en fonction de la taille de la région désordonnée selon la loi :

$$G(L) = \frac{2e^2}{h} < T(L) > \approx \frac{2e^2}{h}(1 - \frac{2L}{\xi}) \tag{6.21}$$

6.3.3 Généralisation

Pour une intensité de désordre quelconque, le principe de l'analyse de la conductance consiste à assimiler la transmittance $T(L)$ à travers L défauts à une variable stochastique qui fluctue de manière aléatoire lorsque le nombre L varie. Le nombre de défauts joue alors un rôle similaire à celui que joue le temps t dans les processus stochastiques usuels. En effet, pour un nombre de défauts fixé, la transmittance du système possède une certaine valeur $T(L)$. Cette valeur dépend bien sur du désordre qui règne au sein du milieu. Par conséquent, $T(L)$ peut être assimilée à une variable aléatoire (V.A.). Lorsque le nombre de défauts devient égal à $L+1$, la transmittance possède une nouvelle valeur tout aussi aléatoire que la précédente et ainsi de suite. Dans ce contexte, la V.A. $T(L)$ est entièrement caractérisée par sa fonction de distribution $f_L(T)$ qui représente la densité de probabilité que la V.A. soit égale à une valeur T pour un nombre de défauts L. Notre but est alors de déterminer cette distribution en utilisant les outils mis au point dans l'étude des processus stochastiques pour en déduire la transmittance moyenne ou la transmittance la plus probable.

Pour procéder à cette analyse, il convient d'introduire la loi de composition des transmittances qui joue un rôle fondamental puisqu'elle permet de caractériser l'évolution du processus stochastique, c'est-à-dire l'évolution de la V.A. $T(L)$ en fonction de L. Ainsi, à partir des relations fondamentales, on montre facilement que la transmittance à travers $L+1$ défauts s'écrit :

$$T(L+1) = \frac{T_{L+1}T(L)}{1 + R_{L+1}R(L) - 2\sqrt{R_{L+1}R(L)}\cos(\Phi_L)} \tag{6.22}$$

où $R_m = |r_m|^2$ et $R(L) = |r(L)|^2 = |\bar{r}(L)|^2$ et où nous avons posé $\bar{r}(L) = \sqrt{R(L)}\exp(i\Phi_L)$. T_m et $R_m = 1 - T_m$ représentent respectivement la transmittance et la réflectance à travers le défaut m alors que $T(L)$ et $R(L) = 1 - T(L)$ désignent la transmittance et la réflectance à travers L défauts. Φ_L représente alors la différence de phase entre les coefficients de réflexions r_{L+1} et $\bar{r}(L)$. A ce stade, L'Eq.(6.22) montre en réalité que la loi de composition des transmittances est difficilement exploitable. Pour surmonter cette difficulté, il convient de travailler sur une autre V.A. appelée résistance et définie par :

$$\rho(L) = \frac{R(L)}{T(L)} = \frac{1}{T(L)} - 1 \tag{6.23}$$

Ainsi, notre analyse portera essentiellement sur la détermination de la distribution $P(\rho, L)$ de la résistance. Cependant, de par la définition de cette résistance, nous pourrons facilement caractériser la distribution de la transmittance ainsi que les différents moments qui lui sont associés. Dans ce contexte, à partir de l'Eq.(6.22), on montre que la loi de composition des résistances s'écrit :

$$\rho(L+1) = \rho_{L+1} + \rho(L) + 2\rho_{L+1}\rho(L) - 2\cos(\Phi_L)\sqrt{\rho_{L+1}(1+\rho_{L+1})\rho(L)(1+\rho(L))} \tag{6.24}$$

D'après la théorie des processus stochastiques, la variation de la distribution de la résistance $P(\rho, L)$ en fonction du nombre de défauts L est décrite par une équation maîtresse. Si l'on suppose que lorsque le nombre de défauts varie de L à $L+1$ la V.A. $\rho(N)$ fait un saut $\delta\rho = \rho(L+1) - \rho(L)$ de faible amplitude, alors l'équation maîtresse peut être approximée par une équation de Fokker-Planck de la forme :

$$P(\rho, L+1) - P(\rho, L) = -\partial_\rho a_1(\rho) P(\rho, L) + \frac{1}{2}\partial_\rho^2 a_2(\rho) P(\rho, L) \tag{6.25}$$

où $a_k(\rho)$ désigne le moment d'ordre k du saut $\delta\rho$. Ces moments peuvent être évalués en étudiant la loi de composition des résistances. Pour cela, nous allons invoquer l'approximation des phases aléatoires qui consiste à supposer que la phase Φ_L est uniformément distribuée en 0 et 2π. En effet, Φ_L fait intervenir la phase du coefficient de réflexion $\bar{r}(L)$ d'un ensemble de L défauts aléatoires. Or, la phase de ce coefficient décrit une somme de phases aléatoires accumulées après chaque processus de réflexion/transmission si bien que l'on peut imaginer qu'elle a été totalement *randomisée* pour finalement être uniformément distribuée. Par conséquent, en réalisant une moyenne sur la phase et sur le désordre, on obtient :

$$\begin{aligned} a_1(\rho) &= <\rho_{L+1}> (1+2\rho) \\ a_2(\rho) &= <\rho_{L+1}^2> (1+2\rho)^2 + 2(<\rho_{L+1}^2> + <\rho_{L+1}>)\rho(1+\rho) \end{aligned} \tag{6.26}$$

Sachant que $\rho_m = 1/T_m - 1$ et $T_m = 1/(1+\mu_m^2)$ on en déduit aisément :

$$\begin{aligned} a_1(\rho) &= <\mu^2> (1+2\rho) \\ a_2(\rho) &= <\mu^4> (1+2\rho)^2 + 2(<\mu^4> + <\mu^2>)\rho(1+\rho) \end{aligned} \tag{6.27}$$

Dans ces conditions, nous allons introduire la variable continue t définie par $t = L <\mu^2>= 2L/\xi$. La variable $dt =<\mu^2>= 2/\xi$ traduisant l'incrément du nombre de défaut, on en déduit l'équation de Fokker-Planck :

$$\partial_t P(\rho, t) = -\partial_\rho (1+2\rho) P(\rho, t) + \partial_\rho^2 \rho(1+\rho) P(\rho, t) \tag{6.28}$$

où nous avons supposé dt petit et négligé les termes en dt^2 ainsi que les contributions en $<\mu^4>$. En regroupant les termes, on montre que l'équation de Fokker-Planck se met sous la forme :

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \rho}(\rho + \rho^2)\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial \rho} \tag{6.29}$$

Bien que cette équation n'admette pas de solutions générales, il est possible d'introduire deux comportements asymptotiques :

- Régime métallique
  Dans le régime métallique, la résistance est relativement faible si bien $\rho^2 << \rho$. L'équation de Fokker-Planck admet alors une loi exponentielle comme solution :

  $$P(\rho, t) = \frac{1}{t} e^{-\rho/t} \tag{6.30}$$

  On retrouve alors les résultats obtenus dans le cas du faible désordre. Ainsi, le régime métallique prend naissance lorsque la longueur de localisation ξ est grande devant la taille de la région désordonnée. La distribution de la transmittance suit une loi

fortement piquée au voisinage de l'unité qui constitue la valeur la plus probable. La transmittance moyenne décroît linéairement avec la taille du réseau selon la loi :

$$< T(L) > \approx 1 - 2L/\xi \tag{6.31}$$

Les fluctuations autour de cette moyenne sont relativement faibles si bien que la moyenne est significative et elle caractérise grossièrement la transmittance que l'on pourrait obtenir lors d'une mesure expérimentale de la conductance.

- Régime isolant
  Lorsque la longueur de localisation est beaucoup plus petite que la taille de la région désordonnée, la résistance devient relativement importante si bien que $\rho^2 >> \rho$. L'équation de Fokker-Planck admet comme solution :

$$P(\rho, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi t}\rho} e^{-(ln(\rho)-t)^2/4t} \tag{6.32}$$

Cette solution conduit à une loi dite *log normale* pour la transmittance. C'est une loi large dont les moments augmentent exponentiellement avec la taille L si bien que les fluctuations de la transmittance autour de sa moyenne sont très importantes. La moyenne n'est plus représentative des valeurs prises par la transmittance qui sera caractérisée par sa valeur la plus probable définie par :

$$T(L) \approx \exp(-2L/\xi) \tag{6.33}$$

On observe alors une décroissance exponentielle de la conductance quantique en fonction de la taille du conducteur qui conduit à l'annulation de tout transport. **Ainsi, à cause du désordre, le conducteur quantique se comporte comme un isolant.**

6.4 Réponse spectrale et fonction Green

Comme nous l'avons discuté dans les chapitres précédents, la connaissance de la fonction de Green $G(\omega)$ joue un rôle fondamental pour étudier une grande variété de phénomènes. Elle permet de calculer les amplitudes de transition, la densité d'états ou les énergies propres du réseau par l'intermédiaire de ces pôles. Dans ce contexte, une multitude d'études furent menées pour caractériser la fonction de Green d'un réseau désordonné. La plupart des applications de ces recherches étaient (et sont encore) la détermination de la réponse spectrale du réseau. En effet, selon la théorie de la réponse linéaire, la fonction de Green permet de définir le spectre d'absorption d'excitons électroniques ou vibrationnels lorsque le système est soumis à une onde laser visible ou infra-rouge. A travers ces quelques lignes, nous allons donc montrer comment évaluer la réponse spectrale en utilisant une méthode approchée qui est basée sur l'approximation dite des phases aléatoires.

Pour cela, nous considérerons le modèle de liaisons fortes aléatoire suivant. Soit un réseau contenant N sites régulièrement distribués. Chaque site n est caractérisé par un état quantique local $|n\rangle$, d'énergie ω_n, dans lequel se trouve la particule lorsqu'elle est localisée sur le site n. Sur le réseau, la particule est autorisée à se déplacer de sites en sites par *effet tunnel* et on note $-J$ la constante de saut entre deux sites plus proches voisins. Dans ces conditions, la dynamique quantique de la particule est décrite par un Hamiltonien de liaisons fortes défini par :

$$H = \sum_n \omega_n |n\rangle\langle n| - J(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{6.34}$$

Comme précédemment, la notion de désordre émerge du fait que les énergies propres $\omega_n = \omega_0 - \Delta_n$ varie aléatoirement de sites en sites si bien que l'ensemble des Δ_n représente N variables aléatoires indépendantes et de valeur moyenne nulle. A ce réseau désordonné, on associera un réseau de référence idéal, dont l'Hamiltonien est défini par :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{6.35}$$

6.4.1 La réponse spectrale : une grandeur auto-moyennante

Comme nous l'avons démontré au cours du chapitre 2, le spectre d'absorption d'un réseau quelconque, invariant par translation ou non, est défini à partir de la somme des éléments de la fonction de Green $G(\omega + i0^+) = (\omega - H)^{-1}$:

$$I(\omega) = \sum_{nn'} G_{nn'}(\omega + i0^+) \tag{6.36}$$

En pratique, le caractère aléatoire de la matrice H rend très difficile, voire impossible, le calcul de la fonction de Green $G_(\omega)$ qui dépend fortement des configurations microscopiques du désordre. Cependant, ce calcul est facilité par le fait que réaliser une mesure expérimentale revient à effectuer une moyenne sur le désordre de sorte que la détermination d'une fonction de Green moyenne est suffisante pour interpréter les réponses optiques du réseau. En effet, la réponse spectrale $I(\omega)$ est une grandeur expérimentale définie comme la somme des éléments de la fonction de Green sur l'ensemble des sites. Le propagateur $G_{nn'}(\omega + i0^+)$ est une propriété locale qui dépend de l'environnement microscopique au voisinage des sites n et n'. Compte tenu du désordre, la fonction de Green varie de façon aléatoire d'un site à l'autre du réseau. Par contre, la somme de ces variables aléatoires est une quantité auto-moyennante en vertu de la loi faible des grands nombres.

En introduisant de façon arbitraire le nombre de sites N et en réalisant le changement de variable $n' = n + m$, la réponse spectrale peut s'écrire sous la forme :

$$I(\omega) \propto \frac{1}{N} \sum_n [\sum_m G_{n,n+m}(\omega + i0^+)] \tag{6.37}$$

La somme sur tous les sites n de l'échantillon macroscopique de la grandeur aléatoire située à l'intérieur du crochet fait apparaître l'ensemble des configurations microscopiques locales possibles et représente par conséquent une grandeur moyenne indépendante du site de référence. Ainsi, nous pouvons réaliser cette moyenne en fixant n et n' et en effectuant directement une moyenne du propagateur sur toutes les configurations possibles du désordre : la moyenne sur l'échantillon macroscopique se réduit à une moyenne sur les configurations du désordre.

Par la suite, nous allons donc présenter un formalisme basé sur l'approximation ATA (average T matrix approximation) pour évaluer le propagateur moyen du réseau désordonné.

6.4.2 Méthode des phases aléatoires

Dans la méthode des phases aléatoires, le calcul de la fonction de Green est basée sur un développement en termes de matrices T associées à la présence de défauts (voir chapitre 3, paragraphe 3.1.2). Dans les chapitres précédents, nous avions considéré un réseau idéal perturbé par la présence de défauts de petites tailles et en nombre limité. Dans un réseau désordonné, chaque site doit être considéré comme un défaut. Réaliser un développement en

matrices T consiste alors à analyser l'influence d'un défaut ponctuel pour ensuite envisager la présence de N défauts.

Ainsi, soit un réseau idéal d'Hamiltonien H_0 et de propagateur $G^0(\omega)$. Sur ce réseau, on suppose que le site n présente un défaut correspondant à un trou d'énergie $\omega_n = \omega_0 - \Delta_n$. D'après les résultats du chapitre 3, la fonction de Green en présence du défaut s'écrit $G = G + G^0\mathcal{T}_n G^0$ où $\mathcal{T}_n$ est la matrice T définie par :

$$\mathcal{T}_n = |n\rangle\langle n|\frac{-\Delta_n}{1 + G^0_{nn}\Delta_n} \tag{6.38}$$

On posera par la suite $g_0 = G^0_{nn}\ \forall n$.

Maintenant, pour une configuration donnée du désordre, c'est-à-dire pour un jeu fixé des variables aléatoires Δ_n, notre réseau de référence montre un ensemble de défauts ponctuels. La fonction de Green admet alors un développement en matrices T qui s'écrit (voir Eq. (3.18)) :

$$G = G^0 + G^0\sum_i(\mathcal{T}_i + \sum_{j\neq i}\mathcal{T}_i G^0\mathcal{T}_j + \sum_{j\neq i}\sum_{k\neq j}\mathcal{T}_i G^0\mathcal{T}_j G^0\mathcal{T}_k + ...)G^0 \tag{6.39}$$

Introduisons le propagateur modifié $\bar{G}^0$ dont les éléments sont définis par :

$$\bar{G}^0_{nn'} = G^0_{nn'} - g_0\delta_{nn'} \tag{6.40}$$

Ce propagateur interdisant d'avoir deux diffusions successives par un même défaut, ce type de processus étant déjà inclut de par la présence des matrices T, le développement de la fonction de Green se réécrit selon la relation :

$$G = G^0 + \sum_i G^0\mathcal{T}_i G^0 + \sum_{ij} G^0\mathcal{T}_i\bar{G}^0\mathcal{T}_j G^0 + \sum_{ijk} G^0\mathcal{T}_i\bar{G}^0\mathcal{T}_j\bar{G}^0\mathcal{T}_k G^0 + ... \tag{6.41}$$

L'expression Eq.(6.41) étant évaluée pour un jeu donné des différentes variables aléatoires, la discussion effectuée au cours du paragraphe précédent nous conduit maintenant à déterminer la valeur moyenne $\langle G\rangle$ du propagateur sur l'ensemble des configurations possibles du désordre :

$$\langle G\rangle = G^0 + \sum_i G^0\langle\mathcal{T}_i\rangle G^0 + \sum_{ij} G^0\langle\mathcal{T}_i\bar{G}^0\mathcal{T}_j\rangle G^0 + \sum_{ijk} G^0\langle\mathcal{T}_i\bar{G}^0\mathcal{T}_j\bar{G}^0\mathcal{T}_k\rangle G^0 + ... \tag{6.42}$$

Si formellement cette expression admet une resommation exacte, elle est très difficile à évaluer compte tenu de la présence du désordre. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs stratégies ont été élaborées par le passé. La plus simple, que nous allons illustrer à travers ces quelques lignes, permet d'évaluer le propagateur moyen dans la limite d'un faible désordre.

Ainsi, la méthode des phases aléatoires (où méthodes des matrices T moyennées) consiste à écrire la moyenne d'un produit de matrices T comme le produit des moyennes de ces mêmes matrices. Dans ces conditions, l'Eq.(6.42) se simplifie et devient :

$$\langle G\rangle = G^0 + \sum_i G^0\langle\mathcal{T}_i\rangle G^0 + \sum_{ij} G^0\langle\mathcal{T}_i\rangle\bar{G}^0\langle\mathcal{T}_j\rangle G^0 + \sum_{ijk} G^0\langle\mathcal{T}_i\rangle\bar{G}^0\langle\mathcal{T}_j\rangle\bar{G}^0\langle\mathcal{T}_k\rangle G^0 + ... \tag{6.43}$$

Or, d'après l'Eq.(6.38), la matrice T moyenne $\langle\mathcal{T}_n\rangle$ devient un objet qui se réduit au projecteur sur le site associé :

$$\langle\mathcal{T}_n\rangle = |n\rangle\langle n|t(\omega) \Rightarrow t(\omega) = \langle\frac{-\Delta_n}{1 + g_0(\omega)\Delta_n}\rangle \tag{6.44}$$

où $t(\omega)$ est une grandeur moyennée indépendante de la position du défaut. Par conséquent, la valeur moyenne de la fonction de Green peut être resommée exactement si bien que l'on a :

$$\langle G\rangle = G^0 + tG^0G^0 + t^2G^0\bar{G}^0G^0 + t^3G^0\bar{G}^0\bar{G}^0G^0 + ... = G^0 + tG^0\frac{1}{1-t\bar{G}^0}G^0 \tag{6.45}$$

En utilisant l'Eq.(6.40), on a :

$$1 - t\bar{G}^0 = 1 - tG^0 + tg_0 = (1+g_0t)(1 - \frac{1}{1+g_0t}G^0) \tag{6.46}$$

D'où

$$\langle G\rangle = G^0 + \frac{t}{1+g_0t}G^0[1 - \frac{t}{1+g_0t}G^0]^{-1}G^0 = [1 - \frac{t}{1+g_0t}G^0]^{-1}G^0 \tag{6.47}$$

Finalement, cette dernière équation permet de montrer que la moyenne de la fonction de Green s'écrit comme l'inverse d'un opérateur défini par :

$$\langle G\rangle = [\omega - H_0 - \Sigma(\omega)]^{-1} \text{ avec } \Sigma(\omega) = \frac{t(\omega)}{1+g_0(\omega)t(\omega)} \tag{6.48}$$

D'après les expressions Eq.(6.48), la quantité Σ apparaît comme une correction des éléments diagonaux de l'Hamiltonien du réseau idéal H_0. Cette correction uniforme est indépendante du site considéré. Elle agit de la même façon au niveau de chaque site du réseau si bien que tout se passe comme si le système désordonné était décrit par un Hamiltonien effectif $H_{eff}(\omega) = H_0 + \Sigma(\omega)$. Cet Hamiltonien effectif caractérise les propriétés dynamiques d'un réseau spatialement périodique. Dès lors, si la présence de défauts ponctuels distribués aléatoirement sur les sites du réseau détruit l'invariance translationnelle, cette propriété essentielle est réintroduite naturellement lorsque l'on effectue la moyenne sur les configurations microscopiques du désordre.

Dans ces conditions, les états propres de $H_{eff}(\omega)$ sont des ondes de Bloch. Ainsi, le vecteur d'onde q de l'exciton dans un réseau idéal reste un bon nombre quantique pour décrire les états du réseau désordonnée. Cependant, les valeurs propres de $H_{eff}(\omega)$ diffèrent de celles de H_0 compte tenu de la présence de la correction $\Sigma(\omega)$. Pour chaque vecteur d'onde q, ces valeurs propres sont des grandeurs complexes définies par :

$$\lambda_q = \omega_0 - 2J\cos(q) + \Sigma(\omega) \tag{6.49}$$

La grandeur $\Sigma(\omega)$, appelée self-energy, traduit ainsi un correction des énergies du réseau idéal compte tenu de la présence du désordre. C'est une grandeur complexe définie par : $\Sigma(\omega) = \Sigma'(\omega) - i\Sigma''(\omega)$. La partie réelle $\Sigma'(\omega)$ représente une correction des énergies propres du réseau idéal alors que la partie imaginaire caractérise l'inverse de la durée de vie de ces mêmes états propres.

Développant la fonction de Green moyenne dans la base de Bloch, on obtient finalement :

$$\langle G_{nn'}(\omega)\rangle = \frac{1}{N}\sum_q \frac{e^{iq(n-n')}}{\omega - \omega_0 + 2J\cos(q) - \Sigma'(\omega) + i\Sigma''(\omega)} \tag{6.50}$$

La réponse spectrale se réduit alors à la composante de vecteur d'onde nulle si bien que le spectre d'absorption du réseau désordonné devient (voir Eq.(2.44)) : [1]

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\omega - \omega_0 + 2J - \Sigma'(\omega) + i\Sigma''(\omega)} \Rightarrow A(\omega) \propto \frac{\Sigma''(\omega)}{(\omega - \omega_0 + 2J - \Sigma'(\omega))^2 + \Sigma''(\omega)^2} \tag{6.51}$$

1. Le spectre d'absorption est proportionnel à la partie imaginaire de la réponse spectrale.

Ainsi, dans un réseau idéal, le spectre d'absorption se réduit à un pic de Dirac centré sur le fréquence de vecteur d'onde nulle. Dans un réseau désordonné, la présence de défauts entraîne un élargissement de la réponse dont la largeur est caractérisée par la grandeur $\Sigma''(\omega)$. En pratique, cette largeur dépend de la fréquence. Cependant, on peut l'estimer dans la limite du faible désordre en fixant la valeur de la fréquence à ω_0. On a alors

$$\Sigma''(\omega_0) \approx -Im\ t(\omega_0) \approx \frac{<\Delta^2>}{2J} \tag{6.52}$$

Bibliographie

[1] B. Kramer and A. MacKinnon, Rep. Prog. Phys. **56**, 1469 (1993).

[2] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl and P.L. Leath, Rev. Mod. Phys. **46**, 465 (1974).

[3] F.J. Dyson, Phys. Rev. **92**, 1331 (1953).

[4] H. Shmidt, Phys. Rev. **105**, 425 (1957).

[5] J.M. Luck, *Systèmes désordonnés unidimensionnels* (CEA, Saclay, 1992).

[6] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

[7] D.J. Thouless, Phys. Rep. **13C**, 93 (1974).

[8] F.J. Wegner, Z. Phys. **25**, 327 (1976).

[9] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello and T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. **42**, 673 (1979).

[10] K.N. Efetov, Adv. Phys. **32**, 53 (1983).

Chapitre 7

Couplage avec un environnement

7.1 Introduction

Jusqu'à présent, nous avons restreint notre analyse à l'étude de certaines propriétés d'une particule (ou d'une excitation) se propageant le long d'un réseau 1D. La dynamique de cette particule était décrite de manière quantique et nous nous sommes intéressés à l'influence de divers défauts. Ces défauts brisant l'invariance par translation, ils entraînent la réflexion, la transmission et/ou la localisation de l'onde décrivant l'amplitude de probabilité de présence de la particule sur le réseau. Dans ce contexte, la particule était supposée isolée du *reste de l'univers* si bien que sa nature ondulatoire était la source de l'ensemble des phénomènes que nous avons décrit. Une telle situation est bien entendu idéale puisqu'en pratique la particule sur le réseau interagit avec un environnement formé par d'autres degrés de liberté qui participent à la dynamique du réseau. La conséquence principale de cette interaction est d'induire des fluctuations stochastiques des paramètres caractéristiques de la dynamique de la particule (énergie des site et constantes de saut) qui tendent à détruire la cohérence de la particule. Celle-ci perd sa capacité à former des interférences si bien que son caractère ondulatoire disparaît pour faire place à un comportement corpusculaire quasi-classique : c'est le phénomène de **décohérence quantique** qui prend naissance sur une échelle de temps notée **temps de déphasage** et sur une échelle de longueur notée **longueur de cohérence**.

Dans ce chapitre, nous allons donc étudier l'influence sur la particule du couplage avec un environnement que l'on appelle généralement **un bain thermique**. Pour cela, il n'est plus possible de raisonner sur l'Hamiltonien de la particule isolée mais il convient de travailler sur l'Hamiltonien du super système particule + bain thermique. Dans ces conditions, l'état quantique du super système n'est généralement qu'imparfaitement connu et une description statistique est requise. Une telle approche est basée sur l'utilisation du formalisme de la matrice densité dont les rudiments sont rappelés dans les appendices. De plus, pour de plus amples informations, nous invitons le lecteur à consulter les articles cités dans le bibliographie associée à ce chapitre.

7.2 Position du problème

En utilisant les notations introduites dans les chapitres précédents, on considère un réseau contenant N sites régulièrement distribués. Chaque site n est caractérisé par un état quantique local $|n\rangle$, d'énergie ω_0, dans lequel se trouve la particule lorsqu'elle est localisée sur le site n. L'ensemble des vecteurs $\{ |n\rangle \}$ forme la base locale qui sous tend l'espace des états

$\mathcal{E}_A$ de la particule. Sur le réseau, la particule se déplace de site en site par *effet tunnel* et on note $-J$ la constante de saut entre deux sites plus proches voisins. Dans ces conditions, la dynamique quantique de la particule est décrite par l'Hamiltonien de liaisons fortes défini par :

$$H_A = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J(|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \tag{7.1}$$

Cette particule n'est plus isolée mais elle interagit avec un bain thermique dont la dynamique propre est décrite par l'Hamiltonien H_B. Sans perte de généralité, nous noterons par des indices grecs $|\alpha\rangle$ les états propres de H_B associés aux énergies propres Ω_α. Ces états propres sous tendent l'espace des états du bain noté $\mathcal{E}_B$. A titre d'exemple, le bain thermique peut correspondre aux phonons basse fréquence du réseau qui traduisent les mouvements collectifs des sites du réseau. A température finie, l'influence de ces mouvements est double. Tout d'abord, ils produisent une variation de l'environnement physico-chimique de chaque site ce qui entraîne une fluctuation de l'énergie des états $|n\rangle$. Ainsi l'énergie du site n devient une variable stochastique $\omega_n = \omega_0 + \Delta\omega_n$ où $\Delta\omega_n$ est un opérateur qui ne dépend que des degrés de liberté du bain. Ensuite, modifiant les distances entre sites voisines, les mouvements collectifs du réseau produisent des fluctuations ΔJ_n de la constante de saut reliant les sites n et $n+1$. Par conséquent, ces variations stochastiques des paramètres dynamiques de la particule traduisent l'existence d'un couplage ΔH entre la particule et le bain thermique. En développant ce couplage sur la base locale, on obtient (on peut aussi travailler dans la base de Bloch) :

$$\Delta H = \sum_n \Delta\omega_n |n\rangle\langle n| + \Delta J_n(|n+1\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n+1|) \tag{7.2}$$

Dans ces conditions, comprendre la dynamique quantique de la particule sur le réseau revient à étudier l'évolution du super système particule + bain qui est décrit par l'Hamiltonien total H :

$$H = H_A + H_B + \Delta H \tag{7.3}$$

Pour réaliser cette étude, nous supposerons qu'à un instant initial $t = 0$ le super système est décrit par une matrice densité ρ qui s'écrit comme le produit suivant :

$$\rho = \rho_A \rho_B \rho_c \tag{7.4}$$

ρ_A est la matrice densité initiale décrivant l'état de la particule. Nous ne préciserons pas sa nature pour le moment sachant que selon les situations que nous analyserons ρ_A pourra décrire la création de la particule en un site donné, une situation d'équilibre thermodynamique ou encore l'excitation initiale d'un mode d'onde plane de vecteur d'onde q. A l'inverse, nous supposerons que la matrice densité initiale du bain, ρ_B, décrit une situation d'équilibre thermodynamique. Le bain formant un réservoir d'énergie, nous le supposerons à l'équilibre à la température T si bien que sa matrice densité correspond à une distribution de Boltzmann dans l'ensemble canonique définie par :

$$\rho_B = \exp(-\beta H_B)/Tr[\exp(-\beta H_B)] \tag{7.5}$$

où $\beta = 1/k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann. Finalement, ρ_c tient compte de l'existence éventuelle de corrélations statistiques initiales entre la particule et le bain thermique.

A partir de ces conditions initiales, l'évolution de la matrice densité au cours du temps est gouvernée par l'équation de Liouville :

$$i\partial_t \rho(t) = [H, \rho(t)] \Rightarrow \rho(t) = e^{-iHt} \rho e^{iHt} \tag{7.6}$$

La connaissance de $\rho(t)$ nous permet alors de déterminer l'évolution temporelle de n'importe quelle observable O après une double moyenne quantique et statistique qui s'écrit (voir appendices) :

$$\langle O(t)\rangle = Tr[O\rho(t)] \Rightarrow \langle O(t)\rangle = Tr[Oe^{-iHt}\rho e^{iHt}] \tag{7.7}$$

Le problème est qu'en pratique le bain thermique forme un système souvent complexe si bien que l'équation de Liouville ne peut pas être résolue exactement. Il n'est donc pas possible de déterminer l'expression de la matrice densité totale à l'instant t. Or, généralement, cette matrice densité contient plus d'information que nécessaire. En effet, bien que l'évolution du super système particule + bain soit gouvernée par l'Hamiltonien total H, on s'intéresse généralement aux seules propriétés de la particule. Par exemple, pour caractériser la probabilité de présence de la particule en tel ou tel site du réseau, on sera amené à étudier la densité d'énergie définie par :

$$P_n(t) = Tr[|n\rangle\langle n|\rho(t)] \tag{7.8}$$

Dans le même esprit, le flux d'énergie le long du réseau sera entièrement défini par la connaissance de la densité de courant qui s'écrit :

$$j_n(t) = -iJTr[(|n\rangle\langle n+1| - |n+1\rangle\langle n|)\rho(t)] \tag{7.9}$$

En d'autres termes, seules les moyennes d'observables associées à la particule vont nous intéresser. De telles moyennes se déduisent facilement à partir de la matrice densité réduite $\sigma(t)$ qui est définie par :

$$\sigma(t) = Tr_B[\rho(t)] \tag{7.10}$$

où Tr_B désigne une trace partielle sur les états du bain uniquement (voir appendices). Ainsi, la matrice densité réduite constitue l'objet central de l'étude de la dynamique d'une particule en contact avec un bain thermique. Elle tient compte du fait que l'évolution du système ne se réduit pas à celle de la seule particule mais fait intervenir celle de l'ensemble particule + bain en interaction. Dans les paragraphes suivants, nous allons alors construire une équation maîtresse généralisée qui va nous permettre de caractériser l'évolution temporelle de la matrice densité réduite. Dans le cas du transport sur réseau, ce type d'équations sera appelé une équation cinétique quantique. A ce stade on utilisera le nom usuel RDM, de l'anglais reduced density matrix, pour nommer la matrice densité réduite $\sigma(t)$.

7.3 Equation maîtresse

7.3.1 Expression de la RDM dans l'espace de Liouville

Pour caractériser l'évolution de la RDM, il est plus simple de travailler dans l'espace de Liouville dont la définition est introduite dans les appendices. Cet espace est défini de telle sorte que les matrices densités, qui sont des opérateurs dans l'espace des états $\mathcal{E}$ du système particule + bain deviennent des vecteurs dans l'espace de Liouville $\mathcal{L} = \mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^\dagger$. Dans ces conditions, l'équation de Liouville devient isomorphe à l'équation de Schrödinger est s'écrit :

$$i\partial_t\rho(t) = L\rho(t) \tag{7.11}$$

où $L = [H, ...]$ est appelé le Liouvillien associé à l'Hamiltonien H. Ce Liouvillien est un super opérateur dans le sens où il représente un opérateur agissant dans l'espace de Liouville. Dans ces conditions, l'intégration formelle de l'équation de Liouville conduit à deux expressions

équivalentes de la matrice densité en fonction du super opérateur d'évolution associé au Liouvillien $\mathcal{U}(t) = \exp(-iLt)$:

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t)\rho = \rho\,\mathcal{U}^\dagger(t) \text{ car } \rho(t) = \rho(t)^\dagger\ \forall t \tag{7.12}$$

Dans ces conditions, à partir de la relation générale :

$$A_{ij} = Tr[|j\rangle\langle i|A] = Tr[A|j\rangle\langle i|]\ , \tag{7.13}$$

la représentation de la RDM dans la base locale $|n\rangle$ s'écrit :

$$\sigma_{n_1 n_2}(t) = Tr[|n_2\rangle\langle n_1|\mathcal{U}(t)\rho] = Tr[\rho\,\mathcal{U}^\dagger(t)|n_2\rangle\langle n_1|] \tag{7.14}$$

De la même façon, dans la base des ondes de Bloch qui sont états propres de l'Hamiltonien de la particule, la représentation de la RDM devient :

$$\sigma_{q_1 q_2}(t) = Tr[|q_2\rangle\langle q_1|\mathcal{U}(t)\rho] = Tr[\rho\,\mathcal{U}^\dagger(t)|q_2\rangle\langle q_1|] \tag{7.15}$$

Quel que soit le choix de la base pour représenter la RDM, les Eqs.(7.14) et (7.15) montrent que la matrice densité réduite peut s'exprimer sous deux formes différentes faisant intervenir soit l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t)$ soit son dual $\mathcal{U}^\dagger(t)$. Ces deux expressions sont à l'origine de deux méthodes différentes pour construire l'équation maîtresse généralisée. Par expérience, l'expression contenant $\mathcal{U}^\dagger(t)$ permet de réaliser des développements plus simples et plus intuitifs. Nous utiliserons donc cette représentation. Dès lors, compte tenu que la matrice densité initiale du super système particule + bain se factorise, il est possible de faire apparaître une trace partielle sur les états de la particule et une trace partielle sur les états du bain.

Par conséquent, dans la base locale $|n\rangle$, la représentation de la RDM sera définie par :

$$\sigma_{n_1 n_2}(t) = Tr_A\{\rho_A\ Tr_B[\rho_B\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)]\ |n_2\rangle\langle n_1|\} \tag{7.16}$$

De façon similaire, dans la base de Bloch $|q\rangle$ cette représentation s'écrit :

$$\sigma_{q_1 q_2}(t) = Tr_A\{\rho_A\ Tr_B[\rho_B\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)]\ |q_2\rangle\langle q_1|\} \tag{7.17}$$

Par la suite, nous serons amenés à développer des calculs dans l'espace de Liouville. Dès lors, la notion de Liouvillien se généralise et l'on définit successivement les super-opérateurs L_A, L_B et ΔL qui correspondent aux Liouvilliens associés aux Hamiltoniens H_A, H_B et ΔH. L'évolution libre du système, c'est-à-dire lorsque l'interaction entre la particule et le bain n'est pas prise en compte, est décrite par le Liouvillien L_0 associé à l'Hamiltonien $H_0 = H_A + H_B$.

7.3.2 Méthode des projecteurs et équation maîtresse

De façon générale, la méthode des projecteurs consiste à introduire des objets mathématiques permettant d'éliminer l'information sans intérêt (les variables du bain thermique) et d'extraire uniquement l'information qui nous intéresse (évolution de la RDM).

Ainsi, introduisons le projecteur $\mathcal{P}$ qui réalise une moyenne sur les états du bain au sens de la matrice densité initiale ρ_B. Il est défini par :

$$\mathcal{P}\mathcal{A} = Tr_B[\rho_B\mathcal{A}] = \langle\mathcal{A}\rangle_B\ \ \forall\mathcal{A}\in\mathcal{L} \tag{7.18}$$

L'Eq.(7.18) définit bien un projecteur puisque $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$. De la même façon, on introduit le projecteur complémentaire $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ tel que $\mathcal{QP} = \mathcal{PQ} = 0$. On notera que $\mathcal{PB} = 0$ si $\mathcal{B} \in \mathcal{L}$ est un super opérateur de Liouville associé à un opérateur B agissant uniquement dans l'espace des états du bain qui vérifie $[B, \rho_B] = 0$. En particulier, si $L_B = [H_B, ...]$ désigne le Liouvillien associé à l'Hamiltonien du bain H_B, on a $\mathcal{P}L_B = 0$.

A partir de ces définitions, la RDM s'exprime en fonction de la projection du super opérateur d'évolution selon la relation :

$$\sigma_{n_1 n_2}(t) = Tr_A\{\rho_A \ \mathcal{P}\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\mathcal{P} \ |n_2\rangle\langle n_1|\} \tag{7.19}$$

Dès lors, caractériser l'évolution temporelle de la RDM revient donc à analyser celle de la projection du super opérateur d'évolution. Pour réaliser cette procédure, introduisons tout d'abord les deux opérateurs suivants :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) &= \mathcal{P}\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\mathcal{P} \\ \mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) &= \mathcal{P}\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\mathcal{Q} \end{aligned} \tag{7.20}$$

Dans ce contexte, l'évolution temporelle du super opérateur d'évolution s'écrit :

$$\partial_t\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t) = i\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)L = i\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)(\mathcal{P} + \mathcal{Q})L \tag{7.21}$$

En projetant cette équation sur $\mathcal{P}$ par la gauche puis en réalisant une projection successivement sur $\mathcal{P}$ et $\mathcal{Q}$ par la droite, on obtient un système d'équations couplées :

$$\partial_t\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}L\mathcal{P} + i\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}L\mathcal{P} \tag{7.22}$$

$$\partial_t\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}L\mathcal{Q} + i\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}L\mathcal{Q} \tag{7.23}$$

La résolution de ce système consiste à résoudre l'Eq.(7.23) pour déterminer l'évolution temporelle formelle de $\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)$ en fonction de $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$. La solution ainsi obtenue est ensuite injectée dans l'Eq.(7.22) de manière à obtenir une équation d'évolution pour $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ qui est la seule grandeur nécessaire pour caractériser la RDM. Ainsi, la solution générale de l'Eq.(7.23) est la somme d'une solution homogène de l'équation sans second membre et d'une solution particulière de l'équation avec second membre. Après quelques calculs élémentaires, cette solution s'écrit :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{U}^\dagger_{PQ}(0)e^{i\mathcal{QLQ}t} + i\int_0^t dt_1\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t_1)\mathcal{PLQ}e^{i\mathcal{QLQ}(t-t_1)} \tag{7.24}$$

avec $\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(0) = \mathcal{P}\rho_c\mathcal{Q}$. A ce stade, cette solution se simplifie en remarquant que $\mathcal{Q}\exp(i\mathcal{QLQ}t) = \exp(i\mathcal{QL}t)\mathcal{Q}$. De plus, en effectuant le changement de variable $t_1 \to t - t_1$ dans l'intégrale du second membre, on en déduit finalement :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{QL}t}\mathcal{Q} + i\int_0^t dt_1\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1)\mathcal{PL}e^{i\mathcal{QL}t_1}\mathcal{Q} \tag{7.25}$$

Par conséquent, l'évolution de l'opérateur $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ est gouvernée par l'équation exacte :

$$\begin{aligned} \partial_t\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) &= i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{PL}\mathcal{P} - \int_0^t dt_1\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1)\mathcal{PL}e^{i\mathcal{QL}t_1}\mathcal{QL}\mathcal{P} \\ &+ i\mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{QL}t}\mathcal{QL}\mathcal{P} \end{aligned} \tag{7.26}$$

Cette équation générale se met sous une forme plus simple et permet d'établir ce qu'il est communément appelé une théorie de champ moyen. En effet, d'après l'expression de la RDM, $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ agit par la droite sur un opérateur qui ne dépend que des degrés de liberté de la particule. Par conséquent, si on note $O \in \mathcal{E}_A$ un tel opérateur, on obtient les propriétés élémentaires suivantes :

- Renormalisation de l'Hamiltonien de la particule :

$$\mathcal{P}L\mathcal{P}O = \mathcal{P}LO = \mathcal{P}(L_A + \Delta L)O = (L_A + \langle \Delta L \rangle_B)O \tag{7.27}$$

car $L_B O = 0$ et $\mathcal{P}L_A = \langle L_A \rangle_B = L_A$. En d'autres termes, tout se passe comme si l'évolution libre de la particule était gouvernée par un Hamiltonien effectif $H_A + \langle \Delta H \rangle_B$. La correction correspondante traduit alors la moyenne sur les états du bain à l'équilibre thermodynamique du couplage particule / bain. Cette correction dépendant de la température du bain, il en est de même de l'Hamiltonien effectif de la particule. Par la suite, nous ne changerons pas nos notations si bien que la renormalisation de l'Hamiltonien de la particule revient à réaliser le changement de variables :

$$\begin{aligned} H_A &\rightarrow H_A + \langle \Delta H \rangle_B \\ \Delta H &\rightarrow \Delta H - \langle \Delta H \rangle_B \end{aligned} \tag{7.28}$$

Dans ces conditions, la moyenne du couplage étant intégrée dans l'évolution libre, la valeur moyenne du couplage résiduel s'annule.

- Action de $\mathcal{Q}L\mathcal{P}$ sur O :

$$\mathcal{Q}L\mathcal{P}O = \mathcal{Q}LO = \mathcal{Q}(L_A + \Delta L)O = (1 - \mathcal{P})(L_A + \Delta L)O \tag{7.29}$$

Sachant que $\mathcal{P}L_A = L_A$ on en déduit $(1 - \mathcal{P})L_A = 0$. De plus, ayant renormlisé le couplage, on a maintenant $\mathcal{P}\Delta L = 0$. On en déduit donc :

$$\mathcal{Q}L\mathcal{P}O = \Delta LO \tag{7.30}$$

- Action de $\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}L\mathcal{P}$ sur O :

$$\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}L\mathcal{P}O = \mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}\Delta LO \tag{7.31}$$

En développant L, on voit clairement que seule la contribution ΔL produira une valeur non nulle. En effet, nous avons déjà mentionné que l'action du projecteur $\mathcal{P}$ sur L_B est identiquement nulle puisque H_B commute avec ρ_B. De plus, $\mathcal{P}$ n'agissant pas sur L_A, on voit apparaître un terme en $\mathcal{P}\mathcal{Q} = 0$. Par conséquent, on en déduit :

$$\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}L\mathcal{P}O = \mathcal{P}\Delta Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\Delta LO \tag{7.32}$$

En utilisant l'ensemble de ces propriétés, on obtient finalement une forme compacte pour l'équation d'évolution de la projection de l'opérateur d'évolution dans Liouville qui s'écrit :

$$\partial_t \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)L_A - \int_0^t dt_1 \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t - t_1)\mathcal{M}(t_1) + \mathcal{F}(t) \tag{7.33}$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) &= \mathcal{P}\Delta Le^{i\mathcal{Q}Lt}\Delta L = \langle \Delta Le^{i\mathcal{Q}Lt}\Delta L \rangle_B \\ \mathcal{F}(t) &= i\mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{Q}Lt}\Delta L = i\langle \rho_c e^{i\mathcal{Q}Lt}\Delta L \rangle_B \end{aligned} \tag{7.34}$$

L'équation d'évolution Eq.(7.33) est une équation intégro-différentielle exacte. A ce stade, aucune approximation n'a encore été réalisée. Elle présente trois contributions. Le premier terme caractérise l'évolution libre de la particule, en l'absence de l'interaction avec le bain thermique, dans l'approximation de champ moyen. Il décrit une évolution cohérente de la

particule sous l'unique influence de l'Hamiltonien effectif $H_A \equiv H_A + < \Delta H >_B$. Le second terme rend compte de l'ensemble des phénomènes dits de relaxation dont l'origine provient du couplage avec le bain thermique. Il tient compte de la modification de la dynamique de la particule à l'instant t à travers toute l'histoire de son interaction avec le bain entre les instants $t = 0$ et t. Cette histoire est quantifiée dans le noyau mémoire $\mathcal{M}(t)$ qui confère à l'équation d'évolution un caractère temporel non local via l'apparition d'un produit de convolution. La dernier terme, proportionnel à l'opérateur $\mathcal{F}(t)$ joue le rôle d'une force extérieure dont l'origine provient de l'existence de corrélations statistiques initiales entre la particule et le bain.

Sous sa forme générale, l'équation d'évolution Eq.(7.33) ne peut pas être résolue, même de manière numérique. Par conséquent, on fait souvent appel à une théorie des perturbations basées sur un développement par rapport au couplage particule bain. Une telle approche traduit le développement perturbatif du noyau mémoire et de la force initiale. La procédure est la suivante. L'eq.(7.34) montre clairement que le noyau mémoire et la force initiale s'expriment en fonction de l'opérateur $\exp(i\mathcal{Q}Lt)$. L'idée principale consiste donc à développer cet opérateur en une série perturbative par rapport à ΔH. Ainsi, l'évolution du super opérateur d'évolution étant donnée par l'équation :

$$\partial_t \mathcal{U}^\dagger(t) = i\mathcal{U}^\dagger(t)L = i\mathcal{U}^\dagger(t)(\mathcal{P} + \mathcal{Q})L \ , \tag{7.35}$$

on va chercher une solution de la forme $\mathcal{U}^\dagger(t) = \mathcal{V}^\dagger(t)\exp(i\mathcal{Q}Lt)$. Après quelques calculs élémentaires, on obtient l'identité suivante :

$$\mathcal{U}^\dagger(t) = e^{i\mathcal{Q}Lt} + i\int_0^t dt_1 \mathcal{U}^\dagger(t_1)\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}L(t-t_1)} \tag{7.36}$$

Soit :

$$e^{i\mathcal{Q}Lt} = \mathcal{U}^\dagger(t) - i\int_0^t dt_1 \mathcal{U}^\dagger(t_1)\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}L(t-t_1)} \tag{7.37}$$

En reportant cette expression dans les équations Eq.(7.34), on en déduit l'expression du noyau mémoire et de la force intiale en fonction du super opérateur d'évolution $\mathcal{U}^\dagger(t)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) &= \langle \Delta L\mathcal{U}^\dagger(t)\Delta L\rangle_B - i\int_0^t dt_1 < \Delta L\mathcal{U}^\dagger(t_1) >_B \mathcal{M}(t-t_1) \\ \mathcal{F}(t) &= i\langle \rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\Delta L\rangle_B + \int_0^t dt_1 < \rho_c\mathcal{U}^\dagger(t_1) >_B \mathcal{M}(t-t_1) \end{aligned} \tag{7.38}$$

A partir de ces équations, la théorie des perturbations s'obtient en effectuant le développement de Dyson du super opérateur d'évolution $\mathcal{U}^\dagger(t)$ par rapport à ΔL :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^\dagger(t) &= \mathcal{U}_0^\dagger(t) + i\int_0^t dt_1\, \mathcal{U}_0^\dagger(t_1)\Delta L\, \mathcal{U}_0^\dagger(t-t_1) \\ &+ i^2\int_0^t\int_0^{t_1} dt_1 dt_2\, \mathcal{U}_0^\dagger(t_2)\Delta L\, \mathcal{U}_0^\dagger(t_1-t_2)\Delta L\, \mathcal{U}_0^\dagger(t-t_1) \\ &+ \ldots \end{aligned} \tag{7.39}$$

où $\mathcal{U}_0^\dagger(t) = \exp(iL_0t) = \exp(i(L_A + L_B)t)$ est le super opérateur d'évolution libre. Dans ces conditions, à l'ordre deux des perturbations, le noyau mémoire et la force initiale sont définis par :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) &= \langle \Delta L\mathcal{U}_0^\dagger(t)\Delta L\rangle_B \\ \mathcal{F}(t) &= i\langle \rho_c\mathcal{U}_0^\dagger(t)\Delta L\rangle_B \\ &- \int_0^t dt_1 \langle (\rho_c - \langle\rho_c\rangle_B)\mathcal{U}_0^\dagger(t_1)\Delta L\mathcal{U}_0^\dagger(t-t_1)\Delta L\rangle_B \end{aligned} \tag{7.40}$$

On notera que l'approximation $\rho_c \approx \langle\rho_c\rangle_B$ conduit à une force initiale nulle.

7.3.3 Evolution pour la RDM

Pour étudier l'évolution temporelle de la matrice densité réduite, nous allons simplifier l'apporche générale précédente. Tout d'abord, nous allons supposer un découplage statistique initial entre la particule et le bain si bien que la matrice densité à $t = 0$ se factorise sous la forme $\rho = \rho_A \rho_B$. On donc $\rho_c = 1$ ce qui entraîne l'annulation de la force initiale. Ensuite, nous utiliserons une théorie des perturbations d'ordre 2 par rapport au couplage particule / bain. Dans ce contexte, l'évolution de la projection du super opérateur $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ s'écrit :

$$\partial_t \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) L_A - \int_0^t dt_1 \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1) \langle \Delta L \mathcal{U}^\dagger_0(t_1) \Delta L \rangle_B \tag{7.41}$$

En reportant cette équation dans l'expression de la RDM, on obtient la forme générale de l'équation maîtresse :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{n_1 n_2}(t) &= iTr[\rho_A \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) L_A |n_2\rangle\langle n_1|] \\ &- \int_0^t dt_1 Tr[\rho_A \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1) \langle \Delta L e^{iL_0 t_1} \Delta L \rangle_B |n_2\rangle\langle n_1|] \end{aligned} \tag{7.42}$$

A ce stade, on obtient la forme finale de l'équation maîtresse généralisée en développant l'expression précédente dans l'espace de Hilbert. On laissera le soin au lecteur de montrer que le premier terme du second membre se réduit au commutateur de H_A avec $\sigma(t)$. Par contre, le calcul du second terme étant plus compliqué, nous allons en détailler les grandes lignes. Ainsi on a :

$$\begin{aligned} \Delta L |n_2\rangle\langle n_1| &= \Delta H |n_2\rangle\langle n_1| - |n_2\rangle\langle n_1| \Delta H \\ e^{iL_0 t} \Delta L |n_2\rangle\langle n_1| &= U^\dagger_0(t) \Delta H |n_2\rangle\langle n_1| U_0(t) - U^\dagger_0(t) |n_2\rangle\langle n_1| \Delta H U_0(t) \end{aligned} \tag{7.43}$$

où $U_0(t) = \exp(-iH_0 t)$ est l'opérateur d'évolution libre. A partir de ce dernier résultat, une nouvelle action du Liouvillien d'interaction conduit à :

$$\begin{aligned} \Delta L e^{iL_0 t} \Delta L |n_2\rangle\langle n_1| &= \Delta H U^\dagger_0(t) \Delta H |n_2\rangle\langle n_1| U_0(t) - \Delta H U^\dagger_0(t) |n_2\rangle\langle n_1| \Delta H U_0(t) \\ &- U^\dagger_0(t) \Delta H |n_2\rangle\langle n_1| U_0(t) \Delta H + U^\dagger_0(t) |n_2\rangle\langle n_1| \Delta H U_0(t) \Delta H \end{aligned} \tag{7.44}$$

En insérant par la gauche et par la droite deux relation de fermeture dans la base locale, on en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta L e^{iL_0 t} \Delta L |n_2\rangle\langle n_1| &= \sum_{\bar{n}_1 \bar{n}_2} |\bar{n}_2\rangle\langle \bar{n}_1| \times \\ &+ \langle \bar{n}_2 | \Delta H U^\dagger_0(t) \Delta H | n_2\rangle \langle n_1 | U_0(t) | \bar{n}_1\rangle \\ &- \langle \bar{n}_2 | \Delta H U^\dagger_0(t) | n_2\rangle \langle n_1 | \Delta H U_0(t) | \bar{n}_1\rangle \\ &- \langle \bar{n}_2 | U^\dagger_0(t) \Delta H | n_2\rangle \langle n_1 | U_0(t) \Delta H | \bar{n}_1\rangle \\ &+ \langle \bar{n}_2 | U^\dagger_0(t) | n_2\rangle \langle n_1 | \Delta H U_0(t) \Delta H | \bar{n}_1\rangle \end{aligned} \tag{7.45}$$

Finalement, en insérant cette expression dans l'Eq.(7.42), on voit naturellement apparaître $\sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t)$ si bien que

$$\partial_t \sigma_{n_1 n_2}(t) = -i\langle n_1 | [H_A, \sigma(t)] | n_2\rangle - \sum_{\bar{n}_1 \bar{n}_2} \int_0^t dt_1 J(n_1 n_2, \bar{n}_1 \bar{n}_2, t_1) \sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t - t_1) \tag{7.46}$$

où le super-opérateur $J(t_1)$, appelé **noyau mémoire**, est défini par :

$$\begin{aligned} & J(n_1 n_2, \bar{n}_1 \bar{n}_2, t_1) = Tr_B \rho_B \times \\ & \langle \bar{n}_2 | U_0^\dagger(t_1) | n_2 \rangle \langle n_1 | \Delta H U_0(t_1) \Delta H | \bar{n}_1 \rangle + \langle \bar{n}_2 | \Delta H U_0^\dagger(t_1) \Delta H | n_2 \rangle \langle n_1 | U_0(t_1) | \bar{n}_1 \rangle \\ - \; & \langle \bar{n}_2 | U_0^\dagger(t_1) \Delta H | n_2 \rangle \langle n_1 | U_0(t_1) \Delta H | \bar{n}_1 \rangle - \langle \bar{n}_2 | \Delta H U_0^\dagger(t_1) | n_2 \rangle \langle n_1 | \Delta H U_0(t_1) | \bar{n}_1 \rangle \end{aligned} \tag{7.47}$$

Soit, en notant $G(t) = \exp(-iH_A t)$ l'opérateur d'évolution libre de la particule :

$$\begin{aligned} & J(n_1 n_2, \bar{n}_1 \bar{n}_2, t_1) = \sum_{m_1 m_2} \\ + \; & \langle \Delta H_{n_1 m_1}(t_1) \Delta H_{m_2 \bar{n}_1}(0) \rangle_B G_{m_1 m_2}(t_1) G^*_{n_2 \bar{n}_2}(t_1) \\ + \; & \langle \Delta H_{n_2 m_1}(t_1) \Delta H_{m_2 \bar{n}_2}(0) \rangle^*_B G^*_{m_1 m_2}(t_1) G_{n_1 \bar{n}_1}(t_1) \\ - \; & \langle \Delta H_{m_1 n_2}(t_1) \Delta H_{m_2 \bar{n}_1}(0) \rangle_B G_{n_1 m_2}(t_1) G^*_{m_1 \bar{n}_2}(t_1) \\ - \; & \langle \Delta H_{m_1 n_1}(t_1) \Delta H_{m_2 \bar{n}_2}(0) \rangle^*_B G^*_{n_2 m_2}(t_1) G_{m_1 \bar{n}_1}(t_1) \end{aligned} \tag{7.48}$$

où $\Delta H(t_1)$ dénote une représentation de Heisenberg par rapport à l'Hamiltonien du bain uniquement. On notera que pour obtenir l'expression du noyau mémoire nous avons utilisé les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} & G^\dagger_{n_1 n_2}(t) = G^*_{n_1 n_2}(t) \text{ et } \Delta H^\dagger_{n_1 n_2} = \Delta H_{n_2 n_1} \\ & \langle \Delta H_{n_1 n_2}(t) \Delta H_{n_3 n_4}(0) \rangle^*_B = \langle \Delta H_{n_4 n_3}(0) \Delta H_{n_2 n_1}(t) \rangle_B \end{aligned} \tag{7.49}$$

L'équation maîtresse Eq.(7.46) est une équation intégro-différentielle qui présente deux contributions. Le premier terme caractérise l'évolution libre de la particule, en l'absence de l'interaction avec le bain thermique, sous l'unique influence de l'Hamiltonien effectif du réseau $H_A + \langle \Delta H \rangle_B$. Il décrit une évolution cohérente de la particule dont le comportement ondulatoire se manifeste par sa capacité à se délocaliser telle une onde plane ou une superposition cohérente d'ondes planes (paquet d'ondes). Par contre, le second terme rend compte de l'ensemble des phénomènes dits de relaxation dont l'origine provient du couplage avec le bain thermique. Il tient compte de la modification de la dynamique de la particule à l'instant t à travers toute l'histoire de son interaction avec le bain entre les instants $t = 0$ et t. Cette histoire est quantifiée dans le noyau mémoire $J(t)$ qui confère à l'équation maîtresse son caractère temporel non local.

A ce stade, seule une approche numérique permet de résoudre l'équation maîtresse sous sa forme générale. Cependant, ils existent beaucoup de situations dans lesquelles la nature non locale en temps disparaît. Ceci provient essentiellement de la nature du bain et conduit à la limite markovienne que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

- *Remarque : une méthode simple sans passer dans l'espace de Liouville*
  Il est possible d'établir une équation maîtresse d'ordre deux pour la RDM sans introduire l'espace de Liouville ni la notion de projecteur. Pour cela, le point de départ est l'équation de Liouville pour la matrice densité totale :

$$\partial_t \rho(t) = -i[H, \rho(t)] \tag{7.50}$$

  On élimine alors l'évolution libre en introduisant la représentation d'interaction :

$$\rho(t) = U_0(t) \tilde{\rho}(t) U_0^\dagger(t) \tag{7.51}$$

L'équation de Liouville devient :

$$\partial_t \tilde{\rho}(t) = -i[\Delta\tilde{H}(t), \tilde{\rho}(t)] \text{ avec } \Delta\tilde{H}(t) = U_0^\dagger(t)\Delta H U_0(t) \tag{7.52}$$

En intégrant cette équation à l'ordre 1 on obtient et en réinjectant la solution obtenue dans son propre second membre, on en déduit :

$$\partial_t \tilde{\rho}(t) = -i[\Delta\tilde{H}(t), \tilde{\rho}(0)] - \int_0^t dt_1 [\Delta\tilde{H}(t), [\Delta\tilde{H}(t_1), \tilde{\rho}(t_1)]] \tag{7.53}$$

A ce stade, il convient de remarquer que la matrice densité réduite s'écrit :

$$\sigma(t) = G(t)\tilde{\sigma}(t)G^\dagger(t) \text{ avec } \tilde{\sigma}(t) = Tr_B[\tilde{\rho}(t)] \tag{7.54}$$

Sachant que $\langle \Delta\tilde{H}(t)\rangle_B = 0$, on en déduit :

$$\partial_t \tilde{\sigma}(t) = -\int_0^t dt_1 Tr_B[\Delta\tilde{H}(t), [\Delta\tilde{H}(t_1), \tilde{\rho}(t_1)]] \tag{7.55}$$

A partir de cette équation, on obtient une évolution maîtresse d'ordre deux en utilisant l'approximation de Born. Cette approximation consiste à dire que le bain forme un gros système qui affecte profondément la propagation de la particule tout en restant insensible à celle-ci. Par conséquent, la matrice densité se factorise quel que soit le temps selon la relation :

$$\tilde{\rho}(t) \approx \tilde{\sigma}(t) \otimes \rho_B \tag{7.56}$$

En insérant cette expression dans l'équation d'évolution, on retrouve l'équation maîtresse Eq.(7.46).

7.4 Limite markovienne

La nature non locale en temps de l'équation maîtresse prend son origine dans le produit de convolution entre le noyau mémoire $J(t)$ et la RDM. D'une manière générale, le noyau mémoire est défini en termes des fonctions de corrélations du couplage ΔH. De telles corrélations mesurent la mémoire que possède le bain thermique à un instant t d'une interaction réalisée avec la particule à un instant initial $t = 0$. Dans la plupart des cas, c'est-à-dire lorsque le bain représente un gros système dont le spectre énergétique est continu, cette mémoire n'est significative que sur une échelle de temps relativement courte appelée **temps de corrélation du bain** τ_c. Pour simplifier l'équation maîtresse, nous allons alors supposer que τ_c est très court devant le temps typique d'évolution libre de la particule. En d'autres termes, sur une échelle de temps de l'ordre de τ_c, le propagateur de la particule sur le réseau n'évolue pas : $G_{n_1 n_2}(t) \approx \delta_{n_1 n_2}$. De plus, on sait par expérience que la contribution des auto-corrélations au noyau mémoire est généralement beaucoup plus importante que celle des corrélations croisées. Ces deux remarques fondamentales nous permettent de simplifier le noyau mémoire qui devient :

$$\begin{aligned} J(n_1 n_2, \bar{n}_1 \bar{n}_2, t_1) &= \\ &+ \sum_m [\langle \Delta H_{n_1 m}(t_1)\Delta H_{m n_1}(0)\rangle_B + \langle \Delta H_{n_2 m}(t_1)\Delta H_{m n_2}(0)\rangle_B^*]\delta_{n_1\bar{n}_1}\delta_{n_2\bar{n}_2} \\ &- 2Re\langle \Delta H_{\bar{n}_1 n_1}(t_1)\Delta H_{n_1\bar{n}_1}(0)\rangle_B \delta_{n_1 n_2}\delta_{\bar{n}_1\bar{n}_2} \end{aligned} \tag{7.57}$$

En insérant l'Eq.(7.57) dans l'équation d'évolution Eq.(7.46), on obtient la limite markovienne de l'équation maîtresse généralisée qui s'écrit : [1]

$$\begin{aligned}\partial_t \sigma_{n_1 n_2}(t) &= -i\langle n_1|[H_A, \sigma(t)]|n_2\rangle - \Gamma^*_{n_1 n_2}(1-\delta_{n_1 n_2})\sigma_{n_1 n_2}(t) \\ &+ \delta_{n_1 n_2}\sum_{\bar{n}_1}[W_{\bar{n}_1\to n_1}\sigma_{\bar{n}_1\bar{n}_1}(t) - W_{n_1\to\bar{n}_1}\sigma_{n_1 n_1}(t)]\end{aligned} \tag{7.59}$$

avec

$$\begin{aligned}\Gamma^*_{n_1 n_2} &= \int_0^\infty \sum_m [\langle \Delta H_{n_1 m}(t)\Delta H_{m n_1}(0)\rangle_B + \langle \Delta H_{n_2 m}(t)\Delta H_{m n_2}(0)\rangle^*_B]dt \\ W_{n_1\to\bar{n}_1} &= 2Re\int_0^\infty \langle \Delta H_{n_1\bar{n}_1}(t)\Delta H_{\bar{n}_1 n_1}(0)\rangle_B dt\end{aligned} \tag{7.60}$$

En plus du terme d'évolution libre cohérente, on voit maintenant que le terme de relaxation conduit à l'apparition de deux contributions.

La première, qui n'agit que sur les cohérences $\sigma_{nn'}(t)$ avec $n \neq n'$, traduit le **phénomène de déphasage**. En effet, la particule se délocalisant le long du réseau par effet tunnel, son état quantique, quelles que soient les conditions initiales, correspond à une superposition cohérente d'états localisés. La nature cohérente d'une telle superposition provient du fait que durant l'évolution temporelle il existe une relation de phase bien précise entre les différents poids de la superposition. Cette relation de phase est définie par l'Hamiltonien libre de la particule H_A. Cependant, au cours de cette propagation, le couplage avec le bain induit des fluctuations stochastiques de chaque phase de la superposition qui provient des variations aléatoires des paramètres dynamiques que sont les énergies de site et les constantes de saut. Par conséquent, de telles fluctuations tendent à détruire la cohérence de la superposition si bien que le mouvement de la particule tend vers un mouvement dit incohérent similaire à celui d'une particule classique qui diffuse aléatoirement de sites en sites. Ce processus de déphasage, aussi appelé processus de décohérence, est caractérisé par la constante de déphasage $\Gamma^*_{n_1 n_2}$.

La seconde contribution n'agit que sur les populations $\sigma_{n_1 n_1}(t)$. Elle traduit un **transfert de populations incohérent** entre deux sites voisins induit uniquement par les fluctuations des constantes de saut. En effet, la particule initialement sur un site n_1 peut effectuer un saut vers un site voisin $\bar{n}_1$ en échangeant de l'énergie avec le bain thermique. Le bain ne véhiculant pas la mémoire de l'état initial de la particule, il n'y pas création d'une superposition cohérente entre l'état $|n_1\rangle$ et ces voisins $|\bar{n}_1\rangle$. On peut simplement dire que la particule se trouve dans l'état $|n_1\rangle$ avec une probabilité $\sigma_{n_1 n_1}(t)$ ou dans les états $|\bar{n}_1\rangle$ avec une probabilité $\sigma_{\bar{n}_1\bar{n}_1}(t)$. La probabilité de transition par unité de temps entre deux sites voisins est alors donnée par la taux de transition $W_{n_1\to\bar{n}_1}$.

Ces différents processus de relaxation assurent le retour vers l'équilibre. Clairement, les mécanismes de déphasage entraînent qu'à l'équilibre toutes les cohérences s'annulent. De plus, les sauts incohérents entre sites voisins favorisent une distribution uniforme de la population des sites. La matrice densité d'équilibre devient stationnaire et, dans le cadre du

1. Pour obtenir cette équation, nous avons négligé les effets mémoires du bain ce qui revient à supposer que les fonctions de corrélations du couplage se comportent comme des fonctions de Dirac. Par conséquent, le produit de convolution disparaît si bien que l'équation d'évolution devient locale en temps. Ceci est possible en utilisant l'approximation suivante :

$$\int_0^t J(\tau)\sigma(t-\tau)d\tau \approx \int_0^\infty J(\tau)d\tau\sigma(t) \tag{7.58}$$

présent modèle, est définie par :

$$\sigma^{eq}_{n_1 n_2} = \frac{\delta_{n_1 n_2}}{N} \tag{7.61}$$

En d'autres termes, **à l'équilibre**, la particule est décrite par un mélange statistique des états de la base locale. La décohérence induite par le bain fait que la particule n'est plus capable de développer un comportement ondulatoire. Elle se localise en un site particulier du réseau et ne peut plus se propager de manière cohérente. Cependant, elle peut occuper l'ensemble des sites avec une même probabilité égale à $1/N$.

A ce stade, compte tenu d'une part de l'expression du couplage entre la particule et le bain thermique (voir Eq.(7.2)) et d'autre part de l'invariance translationnelle du réseau, les constantes de déphasage $\Gamma^*_{n_1 n_2}$ ainsi que les taux de transition $W_{n_1 \to \bar{n}_1}$ apparaissent clairement indépendants de la position des sites mis en jeu. Ainsi, on posera :

$$\begin{aligned} \Gamma^*_{n_1 n_2} &= \Gamma + 2W \\ W_{n_1 \to \bar{n}_1} &= W(\delta_{\bar{n}_1, n_1+1} + \delta_{\bar{n}_1, n_1-1}) \end{aligned} \tag{7.62}$$

où

$$\begin{aligned} \Gamma &= 2Re \int_0^\infty \langle \Delta\omega_n(t) \Delta\omega_n(0) \rangle_B dt \\ W &= 2Re \int_0^\infty \langle \Delta J_n(t) \Delta J_n(0) \rangle_B dt \end{aligned} \tag{7.63}$$

Les transitions incohérentes ne prennent place qu'entre sites plus proches voisins compte tenu des fluctuations stochastiques des constantes de saut correspondantes. Par contre, le déphasage prend son origine à la fois dans les fluctuations des énergies de site et dans celles des constantes de saut.

Dans ces conditions, l'équation maîtresse généralisée se met sous la forme simple suivant :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{nn'}(t) &= -i\langle n|[H_A, \sigma(t)]|n'\rangle - (\Gamma + 2W)(1 - \delta_{nn'})\sigma_{nn'}(t) \\ &+ W\delta_{nn'} \left\{\sigma_{n+1,n+1}(t) + \sigma_{n-1,n-1}(t) - 2\sigma_{n,n}(t)\right\} \end{aligned} \tag{7.64}$$

On notera qu'il est possible de réaliser une étude similaire non pas dans la base locale mais dans la base de Bloch formée par les états propres de l'Hamiltonien H_A de la particule. Ainsi, la représentation de la RDM dans la base des ondes planes se déduit de celle dans la base locale via les transformations suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{qq'}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} \sigma_{nn'}(t) e^{-i(qn - q'n')} \\ \sigma_{nn'}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{qq'} \sigma_{qq'}(t) e^{+i(qn - q'n')} \end{aligned} \tag{7.65}$$

Dans ces conditions, l'équation maîtesse s'écrit :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{qq'}(t) &= -i(\omega_q - \omega_{q'})\sigma_{qq'}(t) - (\Gamma + 2W)\sigma_{qq'}(t) \\ &+ (\Gamma + 2W\cos(q - q'))\frac{1}{N} \sum_{\bar{q}\bar{q}'} \sigma_{\bar{q}\bar{q}'}(t) \delta_{(q-q'),(\bar{q}-\bar{q}')} \end{aligned} \tag{7.66}$$

où $\omega_q = \omega_0 - 2J\cos(q)$ est l'énergie propre d'une onde plane de vecteur d'onde q. L'Eq.(7.66) révèle que les processus de relaxation conservent la différence entre les deux vecteurs d'ondes

q et q' d'une cohérence $\sigma_{qq'}(t)$. Cela permet de réaliser un changement de variable et de travailler avec la matrice densité réduite $\sigma_{q+k,q}(t)$. Dans ce cas, on dira que le vecteur d'onde k est un bon nombre quantique qui offre une diagonalisation partielle du Liouvillien effectif décrivant l'évolution de la RDM. Avec ces nouvelles variables, l'équation maîtresse devient un système de N équations indépendantes (une équation pour chaque valeur de k) défini par :

$$\partial_t \sigma_{q+k,q}(t) = [-i(\omega_{q+k} - \omega_q) - \Gamma^*]\sigma_{q+k,q}(t) + \frac{\Gamma + 2W\cos(k)}{N} \sum_{q'} \sigma_{q'+k,q'}(t) \tag{7.67}$$

7.5 Diffusion quantique

De manière générale, lorsqu'un système est placé dans une situation hors équilibre, toutes les quantités qui ne sont pas conservées par les mécanismes de relaxation évoluent très rapidement vers leur valeur d'équilibre. Par conséquent, au bout d'un temps assez court, seules les quantités qui sont conservées au cours des processus de relaxation se trouvent encore dans une situation hors équilibre. Le retour vers l'équilibre de ces quantités conservées s'effectue sur un temps plus long à travers l'apparition de phénomènes de transport. Ce transport est décrit par des équations dites hydrodynamiques et les taux avec lesquels le retour vers l'équilibre est assuré sont appelés coefficients de transport.

Dans notre cas, nous allons supposer qu'à un instant initial la particule est créée en un site $n = 0$:

$$\sigma_{n_1 n_2}(t = 0) = \delta_{n_1 0}\delta_{n_2 0} \Rightarrow \sigma_{q+k,q}(t = 0) = 1/N \tag{7.68}$$

Le réseau se trouve alors dans un état hors équilibre, celui-ci correspondant à une distribution uniforme de la particule sur l'ensemble des sites du réseau. Au cours de la relaxation, les quantités non conservées sont les cohérences qui tendent rapidement vers zéro au bout d'un temps $t^* = 1/\Gamma^*$ dit temps de déphasage. Par contre, les quantités conservées sont les populations. Le phénomène de diffusion est dont un processus de transport qui décrit le retour vers une distribution uniforme de la population des états de la base locale.

Dans la théorie classique du transport, pour un milieu continu, le retour vers l'équilibre de la densité de probabilité $P(x, t)$ est décrit par la loi de Fick :

$$\partial_t P(x, t) = D\partial_{xx} P(x, t) \tag{7.69}$$

où D défini le coefficient de diffusion. Par transformée de Fourier, cette équation montre que le retour vers l'équilibre est décrit par des modes hydrodynamiques de fréquence $\Omega_k = \pm iDk^2$. En d'autres termes, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D en étudiant les perturbations de grande longueur d'onde (petite valeur de k) de l'équation cinétique qui gouverne l'évolution de la particule. Cependant, il existe une autre définition du coefficient de diffusion qui caractérise l'évolution aux temps longs du carré moyenne de la densité de probabilité :

$$< x^2(t) > \approx 2Dt \text{ quand } t \text{ est grand} \tag{7.70}$$

Dans ces conditions, nous allons déterminer l'expression microscopique du coefficient de diffusion en étudiant le comportement du carré moyen associé à la distribution $\sigma_{nn}(t)$ de la population des états de la base locale. Ce carrée moyen est défini par :

$$< n^2(t) > = \sum_n n^2 \sigma_{nn}(t) = -\sum_q \frac{\partial^2 \sigma_{q+k,q}(t)}{\partial k^2}|_{k=0} \tag{7.71}$$

7.5.1 Etude de l'équation maîtresse dans le base des ondes planes

Pour caractériser l'évolution temporelle du carré moyen associé à la distribution $P_n(t) = \sigma_{nn}(t)$ de la population des états de la base locale, nous allons résoudre l'équation maîtresse dans la base de Bloch Eq.(7.67). Sans perte de généralité, cette equation peut s'exprimer sous la forme opératorielle suivante :

$$\partial_t|\sigma(k,t)\rangle = [-h(k) + \frac{x(k)}{N}U]|\sigma(k,t)\rangle \tag{7.72}$$

où $|\sigma(k,t)\rangle$ est un vecteur de dimension N contenant l'ensemble des éléments de la RDM $\sigma_{q+k,q}(t)$. En d'autres termes, dans une représentation notée $|q\rangle$, $\sigma_{q+k,q}(t)$ n'est rien d'autre que la projection de $|\sigma(k,t)\rangle$ sur $|q\rangle$. Avec ces notations, les opérateurs introduits dans l'équation précédente sont définis par :

$$\begin{aligned} h_{qq'}(k) &= \delta_{qq'}[i(\omega_{q+k} - \omega_q) + \Gamma^*] \\ U_{qq'} &= 1 \quad \forall q, q' \\ x(k) &= \Gamma + 2W\cos(k) \end{aligned} \tag{7.73}$$

Par conséquent, en réalisant une transformation de Laplace, l'intégration formelle de l'équation maîtresse s'écrit :

$$|\tilde{\sigma}(k,s)\rangle = \mathcal{G}(k,s)|\sigma(k,t=0)\rangle \tag{7.74}$$

avec

$$\mathcal{G}(k,s) = [s + h(k) - \frac{x(k)}{N}U]^{-1} \tag{7.75}$$

$\mathcal{G}(k,s)$ désigne la fonction de Green associée à l'opérateur $h(k) - x(k)U/N$ qui assure l'évolution de la RDM. Avec ces notations, la transformée de Laplace du carré moyen s'exprime directement en fonction de la fonction de Green :

$$< \tilde{n}^2(s) >= -\frac{1}{N}\sum_{qq'}\frac{\partial^2\mathcal{G}_{qq'}(k,s)}{\partial k^2}|_{k=0} \tag{7.76}$$

L'intérêt de cette approche réside dans le fait que la fonction de Green peut être calculée exactement, essentiellement compte tenu de la simplicité du noyau mémoire dans la limite markovienne. Pour cela, posons :

$$\mathcal{G}^0(k,s) = \frac{1}{s + h(k)} \Rightarrow \mathcal{G}^0_{qq'}(k,s) = \frac{\delta_{qq'}}{s + i(\omega_{q+k} - \omega_q) + \Gamma^*} \tag{7.77}$$

La fonction de Green $\mathcal{G}(k,s)$ admet alors un développement de Dyson de la forme :

$$\mathcal{G}(k,s) = \mathcal{G}^0(k,s) + \mathcal{G}^0(k,s)\frac{x(k)}{N}U\mathcal{G}^0(k,s) + \mathcal{G}^0(k,s)\frac{x(k)}{N}U\mathcal{G}^0(k,s)\frac{x(k)}{N}U\mathcal{G}^0(k,s) + ... \tag{7.78}$$

Sachant que $U_{qq'} = 1\ \forall q, q'$, on en déduit :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{qq'}(k,s) &= \mathcal{G}^0_{qq'}(k,s) + \frac{x(k)}{N}\sum_{q_1q_2}\mathcal{G}^0_{qq_1}(k,s)\mathcal{G}^0_{q_2q'}(k,s) \\ &+ \frac{x(k)^2}{N^2}\sum_{q_1q_2q_3q_4}\mathcal{G}^0_{qq_1}(k,s)\mathcal{G}^0_{q_2q_3}(k,s)\mathcal{G}^0_{q_4q'}(k,s) + ... \end{aligned} \tag{7.79}$$

En posant

$$\mathcal{M}(k,s) = \frac{1}{N}\sum_{qq'} \mathcal{G}^0_{qq'}(k,s) = \frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{s + i(\omega_{k+q} - \omega_q) + \Gamma^*} \tag{7.80}$$

on en déduit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}\sum_{qq'} \mathcal{G}_{qq'}(k,s) &= \mathcal{M}(k,s) + x(k)\mathcal{M}^2(k,s) + x(k)^2\mathcal{M}^3(k,s) + ... \\ &= \frac{\mathcal{M}(k,s)}{1 - x(k)\mathcal{M}(k,s)} \end{aligned} \tag{7.81}$$

Ainsi, en utilisant ces résultats, la transformée de Laplace du carré moyen s'écrit :

$$< \tilde{n}^2(s) >= -\frac{\partial^2}{\partial k^2}\frac{\mathcal{M}(k,s)}{1 - x(k)\mathcal{M}(k,s)}|_{k=0} \tag{7.82}$$

Par conséquent, en réalisant un développement limité à l'ordre 2 par rapport au vecteur d'onde k, on en déduit finalement :

$$< \tilde{n}^2(s) >= \frac{2 < v^2 >}{s^2(s + \Gamma^*)} + \frac{2W}{s^2} \tag{7.83}$$

Par transformée de Laplace inverse, le carré moyen devient :

$$< n^2(t) >= 2 < v^2 > [\frac{t}{\Gamma^*} + \frac{e^{-\Gamma^* t} - 1}{\Gamma^{*2}}] + 2Wt \tag{7.84}$$

avec $< v^2 >= 2J^2$ la moyenne sur la bande permise du carré de la vitesse de groupe de la particule.

Aux temps courts, c'est-à-dire lorsque $\Gamma^* t << 1$, le carré moyen montre deux contributions définies par :

$$< n^2(t) >\approx< v^2 > t^2 + 2Wt \tag{7.85}$$

Le terme en $< v^2 > t^2$ coïncide avec le terme obtenu dans les Eqs.(2.83) et (2.84) du chapitre 2. Il caractérise l'évolution du carré moyen lorsque la particule se délocalise le long du réseau à l'instar d'une onde. En effet, tant que $\Gamma^* t << 1$, les fluctuations du bain n'ont pas encore permis de détruire la cohérence de la particule dont la nature ondulatoire est complètement exaltée. La particule se comporte alors comme si elle était libre si bien que sa propagation est uniquement altérée par le phénomène de dispersion intrinsèque à la nature du réseau. Par contre, un second terme apparaît qui était absent dans notre description du chapitre 2. Ce terme est en réalité une erreur qui provient du fait que la limite markovienne ne s'applique pas aux temps courts. Dans une théorie plus élaborée, ce terme est absent aux temps courts mais apparaît naturellement aux temps plus longs.

Ce régime transitoire prenant naissance durant un temps $t \approx 1/\Gamma^*$, on définit généralement la longueur de cohérence L_Φ comme la distance parcourue par la particule de manière cohérente :

$$L_\Phi = \frac{\sqrt{< v^2 >}}{\Gamma^*} \tag{7.86}$$

Lorsque la nature cohérente de la particule a disparu, c'est-à-dire lorsque $\Gamma^* t >> 1$, le carré moyen montre une évolution temporelle linéaire en accord avec le mécanisme de diffusion :

$$< n^2(t) >\approx [\frac{2 < v^2 >}{\Gamma^*} + 2W]t \tag{7.87}$$

Le coefficient de diffusion est alors défini par :

$$D = \frac{< v^2 >}{\Gamma^*} + W \tag{7.88}$$

Le coefficient de diffusion montre deux contributions d'origine différentes. Tout d'abord, on trouve un terme décrivant le phénomène de diffusion incohérente qui est caractérisé par le taux de transition entre sites voisins W. Ensuite, un second terme apparaît que l'on qualifie généralement de coefficient de diffusion cohérent car il dépend de la constante de saut J. L'origine de ce terme est la suivante. Sous l'action de la constante de saut J, la particule en n à tendance à se délocaliser vers un site voisin $n+1$. Elle est alors portée dans un état qui devient une superposition cohérente des états $|n\rangle$ et $|n+1\rangle$. Cependant, compte tenu du déphasage, la cohérence de cette superposition disparaît si bien que la particule se retrouve décrite par un mélange statistique des deux états $|n\rangle$ et $|n+1\rangle$. Puisque étant initiallement dans $|n\rangle$, tout se passe comme s'il existait un taux de transitions qui lui offrait la possibilité de transiter dans $|n+1\rangle$ de manière incohérente. Ainsi, c'est la limitation de la délocalisation cohérente par le processus de déphasage qui conduit à des transitions incohérentes entre états voisins et qui contribue à la diffusion de la particule. Par conséquent, pour les temps longs devant le temps de déphasage, la particule perd totalement son caractère ondulatoire et diffuse de site en site à l'instar d'une particule classique.

- *Remarque : de l'équation maîtresse à la loi de Fick*
  A partir de l'équation maîtresse Eq.(7.64), l'évolution de la population des états de la base locale $P_n(t) = \sigma_{nn}(t)$ est donnée par :

$$\partial_t P_n(t) = -2J\ Im[\sigma_{n+1,n}(t) + \sigma_{n-1,n}(t)] + W[P_{n+1}(t) + P_{n-1}(t) - 2P_n(t)] \tag{7.89}$$

  La population du site n dépend alors des cohérences "voisines" $\sigma_{n\pm1,n}(t)$ dont les variations temporelles sont gouvernées par l'équation :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{n+1,n}(t) &= iJ\ (\sigma_{n+2,n}(t) - \sigma_{n+1,n-1}(t) + P_n(t) - P_{n+1}(t)] - \Gamma^* \sigma_{n+1,n}(t) \\ \partial_t \sigma_{n-1,n}(t) &= iJ\ (\sigma_{n-2,n}(t) - \sigma_{n-1,n+1}(t) + P_n(t) - P_{n-1}(t)] - \Gamma^* \sigma_{n-1,n}(t) \end{aligned} \tag{7.90}$$

  En négligeant l'influence des cohérences entre sites seconds voisins, les cohérences $\sigma_{n\pm1,n}(t)$ deviennent :

$$\sigma_{n\pm1,n}(t) \approx iJ \int_0^t dt_1 e^{-\Gamma^*(t-t_1)} [P_n(t_1) - P_{n\pm1}(t_1)] \tag{7.91}$$

  En injectant cette solution dans l'équation d'évolution des populations, on obtient :

$$\begin{aligned} \partial_t P_n(t) &\approx 2J^2 \int_0^t dt_1 e^{-\Gamma^*(t-t_1)} [P_{n+1}(t_1) + P_{n-1}(t_1) - 2P_n(t_1)] \\ &+ W[P_{n+1}(t) + P_{n-1}(t) - 2P_n(t)] \end{aligned} \tag{7.92}$$

  Finalement, en supposant que le temps de déphasage est court devant le temps typique d'évolution des populations, la limite Markovienne de cette équation donne :

$$\partial_t P_n(t) \approx \left(W + \frac{2J^2}{\Gamma^*} \right) [P_{n+1}(t) + P_{n-1}(t) - 2P_n(t)] \tag{7.93}$$

  On trouve alors une forme discrète de la loi de Fick qui montre bien le phénomène de diffusion selon le coefficient $D = W + 2J^2/\Gamma^*$

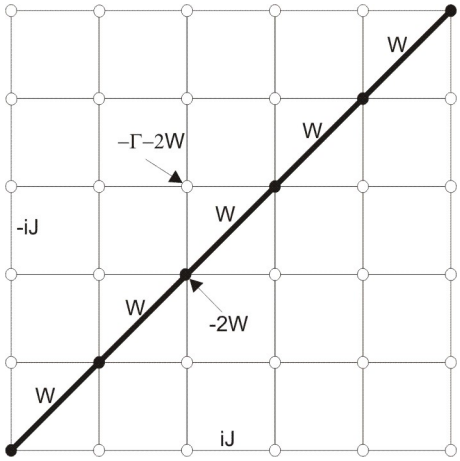


FIGURE 7.1 – Représentation de l'espace de Liouville 2D

7.5.2 Invariance translationelle dans l'espace de Liouville

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé le coefficient de diffusion en exploitant les propriétés de l'équation maîtresse généralisée représentée dans la base de Bloch. Il est alors possible d'aboutir au même résultat mais en travaillant dans la base locale. Plus précisément, l'analyse de l'équation maîtresse généralisée dans la base locale révèle des propriétés de symétries spécifiques qui peuvent être exploitées pour réaliser une résolution simple du problème.

Ainsi, dans la base locale, l'équation maîtresse généralisée Eq.(7.64) s'écrit :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{nn'}(t) &= iJ \sum_{s=\pm 1} [\sigma_{n+s,n'}(t) - \sigma_{n,n'+s}(t)] \\ &- (\Gamma + 2W)(1 - \delta_{nn'})\sigma_{nn'}(t) \\ &+ W\delta_{nn'} \{\sigma_{n+1,n+1}(t) + \sigma_{n-1,n-1}(t) - 2\sigma_{n,n}(t)\} \end{aligned} \tag{7.94}$$

Cette équation montre clairement que l'équation maîtresse est isomorphe à une équation de Schrödinger décrivant la dynamique d'une particule fictive se déplaçant sur un réseau 2D (voir Fig. 7.1). Un tel réseau, dont la position de chaque site est repérée par les deux indices n et n', constitue une représentation graphique de l'espace Liouville dans lequel évolue la matrice densité. Dans ce contexte, $\sigma_{nn'}(t)$ joue le rôle d'une fonction d'onde pour la particule fictive dont la dynamique est gouvernée par un Hamiltonien 2D non hermitien appelé Liouvillien effectif. A travers cette équivalence, les termes du second membre de l'Eq.(7.94) qui caractérisent l'évolution cohérente conduisent à une dynamique anisotrope (latéral $+J$ selon une direction et latéral $-J$ selon l'autre direction) invariante par translation selon les deux directions principales du réseau 2D. Par contre, les autres termes de l'équation maîtresse généralisée brisent cette invariance translationnelle 2D. Cependant, comme le montre clairement la Fig. 7.1, l'espace de Liouville reste invariant par translation selon la direction diagonale spécifiée par l'égalité $n = n'$.

Cette invariance par translation suggère de réaliser un développement de la RDM sur une base de Bloch appropriée. Pour cela, il pourrait sembler judicieux d'introduire les coordonnées de Wigner spécifiées par :

$$X = \frac{n + n'}{2}$$

$$m = n' - n \tag{7.95}$$

Avec de telles variables, l'invariance par translation de l'espace de Liouville s'effectue selon la direction du centre de masse X. Malheureusement, sur un réseau, il convient d'être prudent car X peut ne pas appartenir à un site du réseau. En effet, si $n = 1$ et $n' = 4$ alors $X = 2.5$! Pour remédier à ce problème, nous allons introduire les variables suivantes :

$$\begin{aligned} x &= n \\ m &= n' - n \end{aligned} \tag{7.96}$$

Dans ces conditions, la RDM s'écrivant $\sigma_{nn'}(t) = \sigma_{x,x+m}(t)$, elle admet un développement sous la forme d'ondes de Bloch de la forme :

$$\begin{aligned} \sigma_{x,x+m}(t) &= \frac{1}{i^m N} \sum_k \Psi_k(m,t) e^{-ik(x+m/2)} \\ \Psi_k(m,t) &= i^m \sum_x \sigma_{x,x+m}(t) e^{ik(x+m/2)} \end{aligned} \tag{7.97}$$

où le facteur i^m est introduit pour simplifier les écritures qui vont suivre. Le vecteur d'onde k est un bon nombre quantique qui prend N valeurs dans la première zone de Brillouin du réseau physique réel 1D. Puisque k devient un bon nombre quantique, le Liouvillien effectif est diagonal par block si bien que l'équation maîtresse généralisée, avec les nouvelles variables $\Psi_k(m)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} i\partial_t \Psi_k(m,t) &= -i\Gamma^* \Psi_k(m,t) - J_k[\Psi_k(m+1,t) + \Psi_k(m-1,t)] \\ &+ i\delta_{m,0}[\Gamma + 2W\cos(k)]\Psi_k(m,t) \end{aligned} \tag{7.98}$$

avec $J_k = 2J\sin(k/2)$. Ainsi, pour chaque vecteur d'onde k, l'équation maîtresse généralisée se réduit à une équation isomorphe à l'équation de Schrödinger pour une particule fictive en mouvement sur un réseau 1D. Chaque site de ce réseau, dont la position est repérée par l'indice m, possède une énergie propre complexe $-i\Gamma^*$ et deux sites plus proche voisins sont couplés à travers la constante de saut J_k. De plus, ce réseau équivalent présente un défaut sur le site $m = 0$ dont l'énergie propre complexe se réduit à $-2iW[1 - \cos(k)]$.

Dans ces conditions, le calcul du coefficient de diffusion se réduit au calcul de la fonction de Green d'un réseau 1D qui possède un défaut ponctuel. En effet, à partir de l'Eq.(7.97), on montre facilement que la population du site n, c'est-à-dire $\sigma_{nn}(t)$, est donnée par la transformée de Fourier de la fonction $\Psi_k(m = 0, t)$. L'évolution temporelle du carré moyen de la densité de probabilité est alors gouvernée par le comportement aux grandes longueurs d'onde de la projection sur le site $m = 0$ de la fonction $\Psi_k(m = 0, t)$ selon la relation :

$$< n^2(t) >= -\left(\frac{\partial^2 \Psi_k(0,t)}{\partial k^2}\right)_{k=0} \tag{7.99}$$

En réalisant une transformation de Laplace, cette relation se réécrit :

$$< \tilde{n}^2(s) >= -i\left(\frac{\partial^2 G_k(0,0,is)}{\partial k^2}\right)_{k=0} \tag{7.100}$$

où $G_k(is)$ désigne la fonction de Green du réseau 1D présentant le défaut. En utilisant le formalisme de la fonction de Green du chapitre 3, la projection $G_k(0,0,is)$ de cette fonction de Green se déduit de la fonction de Green du réseau idéal selon la relation :

$$G_k(0,0,is) = \frac{1}{1 - G_k^{(0)}(0,0,is)V} G_k^{(0)}(0,0,is) \tag{7.101}$$

avec $V = i[\Gamma + 2W\cos(k)]$ et où la projection de la fonction de Green du réseau idéal s'écrit :

$$G_k^{(0)}(0,0,is) = \frac{1}{i\sqrt{4J_k^2 + (s+\Gamma^*)^2}} \tag{7.102}$$

Finalement, en effectuant un développement limité pour les faibles valeurs de k, on obtient :

$$< \tilde{n}^2(s) >= \frac{2W}{s^2} + \frac{4J^2}{s^2(s+\Gamma^*)} \tag{7.103}$$

L'Eq.(7.103) étant équivalente à l'équation Eq.(7.83), on retrouve facilement l'expression du carré moyen obtenue dans le paragraphe précédent, ainsi que celle du coefficient de diffusion.

7.6 Un modèle simple de couplage bain / particule

Pour appréhender les mécanismes de relaxation de manière plus précise, nous allons introduire le modèle du potentiel de déformation qui est couramment utilisé dans la littérature pour étudier les processus de relaxation en matière condensée. Dans ce modèle, la particule en mouvement sur le réseau interagit avec les phonons de ce réseau qui sont les excitations collectives décrivant les vibrations longitudinales des sites.

Ainsi, on associe à chaque site n une entité atomique ou moléculaire rigide de masse M qui effectue un petit mouvement d'amplitude u_n autour de sa position d'équilibre. Dans l'approximation harmonique, l'Hamiltonien qui gouverne la dynamique de ces mouvements est défini par :

$$H_B = \sum_n \frac{P_n^2}{2M} + \frac{w}{2}(u_{n+1} - u_n)^2 \tag{7.104}$$

où P_n désigne le moment conjugué de u_n et w la constante de force entre deux sites plus proches voisins. Par transformation de Bloch, l'Hamiltonien H_B s'écrit comme la somme de N oscillateurs harmoniques indépendants. Un oscillateur de vecteur d'onde k et de fréquence $\Omega_k = \sqrt{4w/M}|\sin(k/2)|$ décrit alors un ensemble de phonons de quasi-impulsion $\hbar k$ et d'énergie $\hbar\Omega_k$. En introduisant les opérateurs création et annihilation de phonons, cet Hamiltonien se réécrit sous la forme usuelle (en unité $\hbar = 1$) :

$$H_B = \sum_k \Omega_k a_k^\dagger a_k \tag{7.105}$$

A l'instar des photons associés au champ électromagnétique, les phonons sont les quasi-particules qui émergent du traitement quantique des vibrations du réseau. Ils décrivent le champ de vibration qui se propage sous la forme d'ondes acoustiques le long du réseau. Le relation de dispersion de ces ondes, $\Omega_k = \Omega_c|\sin(k/2)|$, définit une bande permise qui s'étend de zéro jusqu'à une fréquence de coupure $\Omega_c = \sqrt{4w/M}$. A l'intérieur de cette bande, la densité de modes est donnée par :

$$g(\Omega) = \frac{2}{\pi\Omega_c}\frac{1}{\sqrt{1-(\frac{\Omega}{\Omega_c})^2}} \tag{7.106}$$

Dans le modèle du potentiel de déformation, le couplage entre la particule et les phonons prend son origine dans la modulation stochastique des énergies de site ω_n. En d'autres termes,

les mouvements atomiques du réseau modifient l'environnement physico-chimique de chaque site si bien que l'énergie propre de l'état local $|n\rangle$ évolue de manière aléatoire autour de sa moyenne ω_0. On notera que dans ces conditions, le couplage avec le bain est uniquement responsable d'une décohérence quantique mais il ne produit pas de sauts incohérents. Pour modéliser cet effet, on suppose généralement que la modulation des énergies de site est une fonction linéaire des déplacements atomiques. Le couplage particule-phonons se met sous la forme :

$$\Delta H = \sum_n \Delta\omega_n |n\rangle\langle n| \text{ avec } \Delta\omega_n = \sum_k \frac{1}{\sqrt{N}}[\Delta_{kn} a_k^\dagger + \Delta_{kn}^* a_k] \tag{7.107}$$

où Δ_{kn} désigne l'amplitude de l'interaction entre la particule sur le site n et les phonons de vecteur d'onde k. Son module est indépendant de n compte tenu de l'invariance par translation du réseau. Sous l'action d'une telle interaction, les propriétés de relaxation de la particule sont entièrement caractérisées par la donnée de la fonction de distribution du couplage $J(\Omega)$ définie par :

$$J(\Omega) = \frac{1}{N}\sum_k |\Delta_{kn}|^2 \delta(\Omega - \Omega_k) \tag{7.108}$$

$J(\Omega)$ décrit l'intensité du couplage entre la particule et les phonons dont la fréquence est comprise entre Ω et $\Omega + d\Omega$. De manière générale, $|\Delta_{kn}|^2$ est une fonction dont la dépendance en k s'exprime via les fréquences Ω_k du bain de phonons : $|\Delta_{kn}|^2 = |\Delta(\Omega_k)|^2$. La distribution de couplage dépend alors de la densité de modes selon la relation : [2]

$$J(\Omega) = |\Delta(\Omega)|^2 g(\Omega) \tag{7.110}$$

Bien que par la suite nous donnerons une expression explicite de $J(\Omega)$ dans le cadre de la théorie de Davydov, il convient de noter qu'il existe différents modèles pour spécifier la forme de la distribution du couplage. Ces modèles conduisent généralement à une loi de puissance dans le domaine des basses fréquences suivie d'une décroissance dans le domaine des hautes fréquences. Cette décroissance permet alors de rendre compte de l'existence d'une fréquence de coupure dans le spectre des phonons. A titre d'exemple, on peut citer le modèle dit ohmique pour lequel la distribution de couplage varie selon la loi :

$$J(\Omega) = J_0 \Omega^\alpha e^{-\Omega/\Omega_c} \tag{7.111}$$

avec $\alpha = 1$. Les cas $\alpha > 1$ et $\alpha < 1$ caractérisent respectivement les situations super-ohmique et sub-ohmique. De même, le modèle de Debye conduit à une distribution de couplage Lorentzienne donnée par :

$$J(\Omega) = J_0 \frac{\Omega}{\Omega^2 + \Omega_c^2} \tag{7.112}$$

Dans ces conditions, le couplage avec le bain étant uniquement responsable d'un phénomène de décohérence, la constante de déphasage est définie par :

$$\Gamma = 2Re \int_0^\infty dt \langle \Delta\omega_n(t) \Delta\omega_n(0) \rangle_B$$

2. On rappelle que la densité de modes s'exprime comme une somme de fonctions de Dirac :

$$g(\Omega) = \frac{1}{N}\sum_k \delta(\Omega - \Omega_k) \tag{7.109}$$

$$
\begin{aligned}
&= 2Re\int_0^\infty dt\frac{1}{N}\sum_k |\Delta_{kn}|^2[n_k e^{i\Omega_k t}+(n_k+1)e^{-i\Omega_k t}] \\
&= 2\int_0^\infty dt\frac{1}{N}\sum_k (2n_k+1)|\Delta_{kn}|^2\cos(\Omega_k t) \qquad (7.113)
\end{aligned}
$$

où $n_k = 1/[\exp(\beta\Omega_k)-1]$ est la distribution de Bose-Einstein associée au mode k, c'est-à-dire le nombre moyen de phonons qui occupent le mode k à l'équilibre thermodynamique à la température T. Dans l'Eq.(7.113), la somme sur k se transforme en une intégrale sur les fréquences pondérée par la densité de modes des phonons $g(\Omega)$: $1/N\sum_k \to \int_0^{\Omega_c} d\Omega g(\Omega)$. Dans ce contexte, la constante de déphasage se réécrit sous la forme suivante :

$$
\begin{aligned}
\Gamma &= \lim_{T\to\infty} 2\int_0^T dt\int_0^{\Omega_c} d\Omega(2n(\Omega)+1)g(\Omega)|\Delta(\Omega)|^2\cos(\Omega t) \\
&= \lim_{T\to\infty} 2\int_0^{\Omega_c} d\Omega(2n(\Omega)+1)J(\Omega)\frac{\sin(\Omega T)}{\Omega} \qquad (7.114)
\end{aligned}
$$

Soit, finalement : [3]

$$
\Gamma = \lim_{\Omega\to 0}\pi(2n(\Omega)+1)J(\Omega) = 2\pi k_B T\lim_{\Omega\to 0}\frac{J(\Omega)}{\Omega} \qquad (7.116)
$$

Pour illustrer ce résultat, considérons le modèle de Davydov qui décrit la dynamique d'un exciton vibrationnel couplé aux phonons dans une hélice-α. Dans ce modèle, la modulation de l'énergie du site n dépend de la déformation du réseau au voisinage de ce même site. En d'autres termes, $\Delta\omega_n$ est une fonction linéaire de la différence des déplacements $u_{n+1} - u_{n-1}$ des sites qui entourent le site n. En développant les déplacements u_n en fonction des opérateurs phonons, on montre alors que l'amplitude du couplage exciton-phonon s'écrit sous la forme :

$$
\Delta_{kn} = -i\Delta_0\frac{\sin(k)}{\sqrt{|\sin(k/2)|}}e^{-ikn} \qquad (7.117)
$$

où Δ_0 caractérise la force du couplage. A partir de la relation de dispersion des phonons, on montre alors facilement que l'intensité du couplage s'écrit :

$$
|\Delta_{kn}|^2 = \Delta_0^2\frac{4\sin^2(k/2)\cos^2(k/2)}{|\sin(k/2)|} = 4\Delta_0^2\frac{\Omega_k}{\Omega_c}\left[1-\left(\frac{\Omega_k}{\Omega_c}\right)^2\right] \qquad (7.118)
$$

Dans ces conditions, la distribution du couplage définit un modèle ohmique selon la relation :

$$
J(\Omega) = \frac{8\Delta_0^2\Omega}{\pi\Omega_c^2}\sqrt{1-\left(\frac{\Omega}{\Omega_c}\right)^2} \qquad (7.119)
$$

La constante de déphasage du modèle de Davydov devient finalement :

$$
\Gamma = \frac{16k_B T\Delta_0^2}{\Omega_c^2} \qquad (7.120)
$$

3. On utilisera les propriétés

$$
\lim_{t\to\infty}\frac{\sin(\Omega t)}{\Omega} = \pi\delta(\omega) \text{ et } \int_0^{\Omega_c}\delta(\omega)d\omega = 1/2 \qquad (7.115)
$$

Ce résultat, bien que relativement simpliste, montre clairement que le longueur de cohérence est inversement proportionnelle à la température et décroît avec l'intensité du couplage entre la particule et le bain :

$$L_\Phi = \frac{\sqrt{2} J \Omega_c^2}{16 k_B T \Delta_0^2} \tag{7.121}$$

Un calcul numérique montre que la longueur de cohérence est voisine de 20 unités peptidiques à 50 K alors qu'elle se réduit à 3 unités peptidiques à température biologique. La nature cohérente de la particule est donc particulièrement exaltée à basse température uniquement. De plus, puisque la diffusion incohérente est absente, on constate que le coefficient de diffusion cohérent diverge lorsque la température tend vers zéro :

$$D = \frac{J^2 \Omega_c^2}{8 k_B T \Delta_0^2} = \sqrt{2} J L_\Phi \tag{7.122}$$

Bibliographie

[1] R. Zwanzig, Lect. Theoret. Phys. **3**, 106 (1961) ; Physica **30**, 1109 (1964) ; J. Chem. Phys. **33** 1338 (1960).

[2] H. Mori Prog. Theoret. Phys. **33**, 423 (1965) ; Prog. Theoret. Phys. **34** 399 (1965).

[3] V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (WILEY-VCH Verlag, Berlin, 2000).

[4] V.M. Kenkre and P. Reineker, *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates* (Springer, Berlin, 1982).

[5] M. Grover and R. Silbey, J. Chem. Phys. **54**, 4843 (1971).

[6] R. Silbey and R.W. Munn, J. Chem. Phys. **72**, 2763 (1979).

[7] R.W. Munn and R. Silbey, J. Chem. Phys. **83**, 1843 (1985).

[8] R.W. Munn and R. Silbey, J. Chem. Phys. **83**, 1854 (1985).

[9] V. Capek and I. Barvik, J. Phys. **C20**, 1459 (1987).

[10] B.J. West and K. Lindenberg, J. Chem. Phys. **83**, 4118 (1985).

[11] D. Brown, K. Lindenberg, and B.J. West, J. Chem. Phys. **83**, 4136 (1985).

[12] H. Dolderer and M. Wagner, J. Chem. Phys. **108**, 261 (1998).

Chapitre 8

Problèmes et exercices

8.1 Fonction de Green

8.1.1 Exercice 1

Soit un système quantique d'Hamiltonien H. On définit la fonction de Green avancée par :

$$K_-(t) = i\theta(-t)U(t) \tag{8.1}$$

Montrer que :

$$(i\partial_t - H)K_-(t) = \delta(t) \tag{8.2}$$

Soit $G_-(\omega)$ le propagateur associé défini par :

$$G_-(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt K_-(t) e^{i\omega t} \tag{8.3}$$

Montrer que :

$$G_-(\omega) = \lim_{\epsilon \to 0^+} [\omega - H - i\epsilon]^{-1} \tag{8.4}$$

8.1.2 Exercice 2

Soient $G_\pm(\omega) = [\omega - H \pm i0^+]^{-1}$ les fonctions de Green (propagateurs) respectivement retardée et avancée. Montrer que :

$$U(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [G_-(\omega) - G_+(\omega)] e^{-i\omega t} \tag{8.5}$$

En déduire l'expression de l'opérateur d'évolution comme une intégrale dans le plan complexe sur la résolvante $G(z) = [z - H]^{-1}$.

8.1.3 Exercice 3

Soit $P_{n/n_0}(t)$ la probabilité d'observer une particule sur le site n à l'instant t sachant qu'elle se trouve sur le site n_0 à l'instant $t = 0$. Montrer que :

$$\lim_{t \to +\infty} P_{n/n_0}(t) = \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega |G_{nn_0}(\omega + i\epsilon)|^2 \tag{8.6}$$

On pourra utiliser l'identité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega (\frac{1}{\omega - a - i\eta})(\frac{1}{\omega - b + i\eta}) = \frac{2i\pi}{a - b + 2i\eta} \tag{8.7}$$

8.1.4 Exercice 4

En utilisant les résultats de l'exercice précédent, montrer que le coefficient de diffusion d'une particule en mouvement sur un réseau 1D est défini par :

$$D = \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{\epsilon^2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \langle G(\omega - i\epsilon) X^2 G(\omega + i\epsilon) \rangle \tag{8.8}$$

où le symbole $< ... >$ désigne une moyenne sur l'état initial de la particule et où X désigne l'opérateur position sur réseau :

$$X = \sum_n n|n\rangle\langle n| \tag{8.9}$$

8.1.5 Exercice 5

Soit un réseau 1D invariant par translation. En mouvement sur ce réseau, un particule possède comme états propres des ondes de Bloch de vecteur d'onde q et d'énergie ω_q. La particule étant initialement en $n = 0$, montrer que la carré moyen de sa position évolue selon la loi :

$$< n^2(t) >= \frac{1}{N} \sum_q v_q^2 t^2 \tag{8.10}$$

où v_q désigne la vitesse de groupe de la particule.

8.1.6 Exercice 6

Selon la théorie de la réponse linéaire, le spectre d'absorption optique d'un système quantique initialement dans l'état $|i\rangle$ est donné par la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi''(\omega) = \sum_f \pi |\mu_{fi}|^2 [\delta(\omega - \omega_{fi}) - \delta(\omega + \omega_{fi})] \tag{8.11}$$

En supposant maintenant que le système se trouve à l'équilibre thermodynamique à la température T (situation canonique), montrer que le spectre s'écrit :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}(1 - e^{-\beta\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} < \hat{\mu}(t)\hat{\mu}(0) > \tag{8.12}$$

où $\beta = 1/kT$, où $< ... >$ désigne une moyenne statistique sur l'état initial et où $\hat{\mu}(t)$ est la représentation de Heisenberg de l'opérateur moment dipolaire.

8.1.7 Exercice 7

Soit une particlue libre de masse m en mouvement dans un espace continu à une dimension. L'Hamiltonien de la particule est défini par :

$$H = \frac{p^2}{2m} \tag{8.13}$$

où p est l'opérateur impulsion dont la représentation coordonnée s'écrit $p = -i\hbar\partial_x$. Soit $G(E) = (E - H)^{-1}$ la fonction de Green de la particule libre. Montrer qu'en représentation coordonnée la fonction de Green vérifie l'équation :

$$(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + E)G(x, x') = \delta(x - x') \tag{8.14}$$

En posant $K = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, on cherche une solution de la forme

$$G(x, x') = Ae^{iK|x-x'|} \tag{8.15}$$

Déterminer A. En comparant l'expression de $G(x, x')$ et celle de la fonction de Green du modèle des liaisons fortes $G_{nn'}(\omega)$ montrer la relation entre la masse de la particule libre et la constante de saut J : $J = \hbar^2/2ma^2$. Conclure !

8.2 Conductivité et Fonction de Green

8.2.1 Relation entre la conductivité et la susceptibilité

Dans cette première partie, nous allons utiliser une approche purement classique pour établir une relation très générale entre la partie imaginaire de la susceptibilité et la partie réelle de la conductivité d'un métal. Ainsi, on considère un gaz classique d'électrons libres de densité n. Ce gaz est placé dans un champ électrique sinusoïdale $E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t}$. Chaque électron de charge $-e$ et de masse m est soumis à une force $F(t) = -eE(t)$. De plus, pour tenir compte des effets de dissipation (collisions des électrons avec les phonons et les impuretés du réseau), chaque électron est soumis à une force de frottement visqueux $f = -(m/\tau)v$, où v désigne la vitesse de l'électron. Le temps τ définit le temps typique entre deux collisions.

Pour simplifier notre analyse, nous travaillerons à une dimension. Dans ce cas la polarisation du gaz électronique est définie par

$$P(\omega) = -nex(\omega) = \chi(\omega)E(\omega) \tag{8.16}$$

où $\chi(\omega)$ est la susceptibilité linéaire du milieu. De même, la densité de courant électronique est donnée par

$$J(\omega) = -nev(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega) \tag{8.17}$$

où $\sigma(\omega)$ est la conductivité électrique du milieu.

1) Ecrire l'équation du mouvement d'un électron

2) En cherchant une solution de la forme $x = x(\omega)e^{-i\omega t}$, déterminer l'amplitude $x(\omega)$ en régime permanent. Montrer que la susceptibilité s'écrit :

$$\chi(\omega) = -\frac{ne^2\tau}{i\omega m}\frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{8.18}$$

3) En cherchant la vitesse de la forme $v = v(\omega)e^{-i\omega t}$, déterminer l'amplitude $v(\omega)$ en régime permanent. Montrer que le conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m}\frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{8.19}$$

4) En déduire $Re\ \sigma(\omega) = \omega\ Im\ \chi(\omega)$.

Bien que basée sur une approche très simpliste, il s'avère que cette relation est générale que le système soit traité de manière classique ou quantique. Elle nous servira de base pour déterminer la conductivité en fonction de la fonction de Green.

8.2.2 Expression générale de la conductivité

A partir de la théorie de la réponse linéaire, on montre que la partie imaginaire de la susceptibilité d'un système quantique quelconque s'écrit :

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{V\hbar}\sum_{if} P_i|\mu_{fi}|^2(\delta(\omega-\omega_{fi}) - \delta(\omega+\omega_{fi})) \tag{8.20}$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les états propres de l'Hamiltonien H du système associés aux valeurs propres $\hbar\omega_i$ et $\hbar\omega_f$. Dans cette expression, P_i désigne la probabilité d'observer le système dans l'état $|i\rangle$ et μ_{fi} est un élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire. On notera que pour éviter les confusions, $\hbar$ a été réintroduit ainsi que le volume V du système. De plus, pour simplifier, nous ne considérerons qu'une seule direction de l'espace. Pour un électron, le moment dipolaire est défini par $\mu = -ex$, où x est l'opérateur position.

1) En jouant sur les indices, montrer que cette expression s'écrit :

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi e^2}{V\hbar}\sum_{if}(P_i - P_f)|x_{fi}|^2\delta(\omega-\omega_{fi}) \tag{8.21}$$

2) En mécanique quantique, l'opérateur vitesse associé à l'opérateur position est défini par la relation $v = \dot{x} = \frac{i}{\hbar}[H, x]$. Montrer que :

$$v_{fi} = i\omega_{fi}x_{fi} \tag{8.22}$$

En déduire

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi e^2}{V\hbar}\sum_{if}\frac{(P_i - P_f)}{\omega^2}|v_{fi}|^2\delta(\omega-\omega_{fi}) \tag{8.23}$$

3) Compte tenu de la relation établie dans la première partie, montrer que la partie réelle de la conductivité s'écrit :

$$Re\ \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{V\hbar}\sum_{if}\frac{f(\omega_i) - f(\omega_i+\omega)}{\omega}|v_{fi}|^2\delta(\omega-\omega_{fi}) \tag{8.24}$$

où $f(\omega_k) = P_k$ est la distribution de Fermi-Dirac qui spécifie la population électronique d'un état d'énegie $\hbar\omega_k$. En déduire que :

$$Re\ \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{V\hbar}\int d\Omega\sum_{if}\frac{f(\Omega) - f(\Omega+\omega)}{\omega}|v_{fi}|^2\delta(\omega+\Omega-\omega_f)\delta(\Omega-\omega_i) \tag{8.25}$$

4) En introduisant les éléments de matrice de la fonction de Green retardée, en déduire l'expression générale de la partie réelle de la conductivité :

$$Re\ \sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi V\hbar}\int d\Omega\frac{f(\Omega) - f(\Omega+\omega)}{\omega}Tr[Im\ G(\Omega+i0^+)vIm\ G(\Omega+\omega+i0^+)v] \tag{8.26}$$

où le symbole Tr désigne une trace sur l'ensemble des états propres de H.

5) La conductivité statique s'obtient en passant à la limite $\omega \to 0$. Montrer qu'elle s'écrit :

$$\sigma_0 = -\frac{e^2}{\pi V\hbar}\int d\Omega\frac{\partial f(\Omega)}{\partial\Omega}Tr[Im\ G(\Omega+i0^+)vIm\ G(\Omega+i0^+)v] \tag{8.27}$$

6) Finalement, en déduire qu'à basse température la conductivité devient :

$$\sigma_0 = \frac{se^2}{\pi V \hbar} Tr[Im\ G(\omega_F + i0^+) v Im\ G(\omega_F + i0^+) v] \tag{8.28}$$

où $\hbar\omega_F$ désigne l'énergie de Fermi, où $s = 2$ tient compte du fait que deux électrons de spins opposés contribuant de la même manière au courant.

Cette relation, assez complexe en pratique, est couramment utilisée dans les ouvrages spécialisés pour appréhender les propriétés de transport électronique dans les systèmes mésoscopiques. Elle fournit une expression très générale en fonction de la fonction de Green du système. Elle ne se réduit pas aux propriétés d'un système idéal et permet de calculer la conductivité en présence de défauts, de désordre, d'un couplage électron-électron et d'un couplage électron-phonon.

8.3 Localisation

8.3.1 Probabilité de survie

Soit un réseau semi-infini formé par les sites $n = 1, 2, 3, ...$ Sur ce réseau, la dynamique d'une particule est gouvernée par un Hamiltonien de liaisons fortes H de paramètres ω_0 et $-J$.

1) Montrer que la projection de la fonction de Green $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ sur le site n=1 s'écrit :

$$G_{11}(\omega) = -\frac{\tau}{J} \text{ avec } \tau(\omega) = -\frac{\omega - \omega_0}{2J} + i\sqrt{1 - (\frac{\omega - \omega_0}{2J})^2} \tag{8.29}$$

2) En déduire que la probabilité de survie de l'état de bord $n = 1$ s'écrit :

$$P_1(t) = |J_0(2Jt) + J_2(2Jt)|^2 = \left(\frac{J_1(2Jt)}{Jt}\right)^2 \tag{8.30}$$

On rappelle que les fonctions de Bessel de première espèce sont définies par :

$$J_n(z) = \frac{i^{-n}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq e^{i[qn + z\cos(q)]} \tag{8.31}$$

Ces fonctions vérifient :

$$J_n(-z) = (-1)^n J_n(z) \ ; \ J_{-n}(z) = (-1)^n J_n(z) \text{ et } J_n(z) = z\left(\frac{J_{n-1}(z) + J_{n+1}(z)}{2n}\right) \tag{8.32}$$

3) Sachant que pour $z >> 1$ on a

$$J_n(z) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos(z - n\pi/2 - \pi/4), \tag{8.33}$$

montrer que $P_1(t)$ décroît très rapidement selon une loi en $1/t^3$. Dans un réseau infini, la probabilité de survie d'un état local décroît également mais selon une loi en $1/t$. Pourquoi cette différence ?

8.3.2 Etats de surface et/ou de bord

Soit un réseau semi-infini formé par les sites $n = 1, 2, 3, ...$ Sur ce réseau, la dynamique d'une particule est gouvernée par un Hamiltonien de liaisons fortes de paramètres ω_0 et $-J$. De plus, le réseau possède un défaut traduisant un déplacement de l'énergie du site $n = 1$: $\omega_1 = \omega_0 + \Delta$. Dans cet exercice, on supposera $\Delta > 0$.

1) Pour un réseau semi-infini sans défaut, la fonction de Green s'écrit :

$$G^0_{nn'} = \frac{\tau^{|n-n'|} - \tau^{n+n'}}{J(\tau - \tau^{-1})} \text{ avec } \tau = e^{ik(\omega)} \text{ et } \omega = \omega_0 - 2J\cos(k) \tag{8.34}$$

Montrer qu'en présence du défaut la fonction de Green $G(\omega)$ devient :

$$G_{nn'} = G^0_{nn'} + G^0_{n1}G^0_{1n'}\frac{\Delta}{1 + \frac{\Delta}{J}\tau} \tag{8.35}$$

2) En étudiant les pôles de $G(\omega)$, montrer qu'il existe un état localisé de vecteur d'onde complexe $k(\omega) = \pi + i\kappa(\omega)$ avec :

$$e^{-\kappa(\omega)} = \frac{J}{\Delta} \tag{8.36}$$

En déduire que cet état localisé apparaît si et seulement si Δ est supérieur à une valeur critique Δ^* que l'on déterminera.

3) Pour $\Delta > \Delta^*$, déterminer la longueur de localisation $\xi = \kappa(\omega)^{-1}$ ainsi que l'énergie de l'état localisé. Etudier les variations de cette dernière en fonction de Δ.

8.4 Conductance quantique : 2 résistances en série

8.4.1 Première Partie

Dans cette première partie, nous allons définir la résistance d'un conductance quantique correspondant à un réseau 1D présentant un défaut local en un site particulier. En l'absence de défaut, la dynamique des électrons de conduction du réseau 1D est décrite par un modèle de liaisons fortes dont l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{8.37}$$

On suppose maintenant que le réseau présente un défaut sur le site $n = 0$. Ce défaut correspond à un mur de potentiel traduisant le fait que l'énergie de l'orbitale du site $n = 0$ s'écrit $\omega_0 + \Delta$.

1) Montrer qu'en présence du défaut, on peut écrire l'Hamiltonien de l'électron sous la forme $H = H_0 + V$ avec $V = \Delta|0\rangle\langle 0|$. Par la suite on notera $\mathcal{E}_D$ le sous espace associé au défaut. De dimension 1, ce sous espace est sous tendu par la base réduite $\mathcal{B}_D = \{|0\rangle\}$. On posera $P = |0\rangle\langle 0|$ le projecteur sur le sous espace $\mathcal{E}_D$.

2) Montrer que la fonction de Green $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ du réseau réel s'exprime en fonction de la fonction de Green $G^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ du réseau idéal selon la relation :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)G^0(\omega) \tag{8.38}$$

avec

$$T(\omega) = PV(1 - PG^0VP)^{-1} \tag{8.39}$$

En déduire que la matrice T n'a qu'un seul élement non nul qui correspond à sa restriction au sous espace $\mathcal{E}_D$. Montrer que cet élément est défini par :

$$T_{00}(\omega) = \frac{\Delta}{1 - \Delta G^0_{00}(\omega)} \tag{8.40}$$

3) Dans un réseau idéal, les élements de la fonction de Green sont définis par :

$$G^0_{nn'}(\omega) = \frac{e^{ik(\omega)|n-n'|}}{2iJ\sin(k(\omega))} \tag{8.41}$$

Quelle est la relation qui relie le vecteur d'onde $k(\omega)$ à l'énergie ω ?
On introduit alors le paramètre $\mu(\omega)$ défini par :

$$\mu(\omega) = -\frac{\Delta}{2J\sin(k(\omega))} \tag{8.42}$$

En déduire que l'unique élement de la matrice $T(\omega)$ s'écrit :

$$T_{00}(\omega) = \frac{\Delta}{1 - i\mu(\omega)} \tag{8.43}$$

4) Montrer que le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le défaut s'écrit :

$$t(\omega) = \frac{1}{1 - i\mu(\omega)} \tag{8.44}$$

5) Le réseau 1D est connecté par la droite et par la gauche à deux réservoirs d'électrons entre lesquels on établit une différence de potentiel. Sachant que dans le réseau on suppose que chaque site "fournit" un électron de conduction, quelle est la valeur du niveau de Fermi ? En déduire le vecteur d'onde de Fermi q_F ? En utilisant la Formule de Landauer, montrer que la conductance quantique est définie par :

$$g_1 = \frac{2e^2}{h}\frac{1}{1 + (\frac{\Delta}{2J})^2} \tag{8.45}$$

6) Dans la limite $\Delta >> J$, montrer que la résistance du conducteur quantique s'écrit :

$$\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_0 \left(\frac{\Delta}{2J}\right)^2 \tag{8.46}$$

Que vaut $\mathcal{R}_0$?

8.4.2 Seconde partie

Dans cette partie, on se propose d'étudier la résistance d'un conducteur quantique qui présente deux défauts localisés sur les sites $n = 0$ et $n = L$, respectivement. Chaque défaut traduit l'existence d'un mur de potentiel correspondant à une self-énergie des sites $n = 0$ et $n = L$ égale à $\omega_0 + \Delta$. En d'autres termes, le conducteur apparaît équivalent à la mise en série de deux conducteurs présentant chacun un seul défaut !

1) Montrer qu'en présence des défaut, on peut écrire l'Hamiltonien de l'électron sous la forme $H = H_0 + V$ avec $V = \Delta(|0\rangle\langle 0| + |L\rangle\langle L|)$. Par la suite on notera $\mathcal{E}_D$ le sous espace associé au défaut. De dimension 2, ce sous espace est sous tendu par la base réduite $\mathcal{B}_D = \{|0\rangle; |L\rangle\}$. On posera $P = |0\rangle\langle 0| + |L\rangle\langle L|$ le projecteur sur le sous espace $\mathcal{E}_D$.

2) Montrer que la fonction de Green $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ du réseau réel s'exprime en fonction de la fonction de Green $G^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ du réseau idéal selon la relation :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)G^0(\omega) \tag{8.47}$$

avec

$$T(\omega) = PV(1 - PG^0VP)^{-1} \tag{8.48}$$

En déduire que la matrice T n'a que quatre élements T_{00}, T_{0L}, T_{L0} et T_{LL}. Dans le sous espace $\mathcal{E}_D$, montrer que la représentation de la matrice T est la suivante :

$$T(\omega) = \frac{\Delta}{(1 - i\mu)^2 - (i\mu)^2 e^{2ikL}} \begin{pmatrix} 1 - i\mu & i\mu e^{ikL} \\ i\mu e^{ikL} & 1 - i\mu \end{pmatrix} \tag{8.49}$$

où $\mu \equiv \mu(\omega)$ et $k \equiv k(\omega)$ ont été définis dans la première partie.

3) En utlisant la relation de Lippman-Schwinger, montrer que le coefficient de transmission à travers les deux défauts s'écrit :

$$t(\omega) = \frac{1}{(1 - i\mu)^2 - (i\mu)^2 e^{2ikL}} \tag{8.50}$$

4) Le réseau 1D est connecté par la droite et par la gauche à deux réservoirs d'électrons entre lesquels on établit une différence de potentiel. Si L est pair, montrer que la conductance quantique vaut :

$$g_{12} = \frac{2e^2}{h} \frac{1}{1 + 4(\frac{\Delta}{2J})^2} \tag{8.51}$$

A l'inverse, si L est impair, montrer que la conductance s'écrit :

$$g_{12} = \frac{2e^2}{h} \frac{1}{1 + 4(\frac{\Delta}{2J})^4} \tag{8.52}$$

5) Dans la limite $\Delta >> J$, montrer que la résistance du conducteur quantique s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{12} &= 4\mathcal{R}_0 \left(\frac{\Delta}{2J}\right)^2 \text{ si } L \text{ est pair} \\ \mathcal{R}_{12} &= 4\mathcal{R}_0 \left(\frac{\Delta}{2J}\right)^4 \text{ si } L \text{ est impair} \end{aligned} \tag{8.53}$$

6) Quelle est votre conclusion sur la mise en série de deux résistances ? Peut-on généraliser cette approche au cas d'un ensemble de résistances montées en série ?

8.5 Le problème du cluster attaché à un nano-fil

8.5.1 Première Partie

Le but de cette première partie est d'établir l'expression de la conductance quantique d'un fil atomique qui présente un défaut local en un site particulier. Pour cela, on considère tout d'abord la propagation d'un électron dans un réseau 1D. La dynamique du réseau étant décrite par un modèle de liaisons fortes, chaque site n du réseau est caractérisé par une orbitale locale $|n\rangle$ dont l'énergie est notée ω_0. L'électron est capable de sauter de sites en sites et on notera $-J$ la constante de saut associée. L'Hamiltonien de liaisons fortes est alors défini par :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{8.54}$$

On suppose maintenant que le réseau présente un défaut sur le site $n = 0$. En d'autres termes, l'énergie de l'orbitale du site $n = 0$, différente de celle des autres sites, s'écrit $\omega_0 + \Delta$.

1) Montrer qu'en présence du défaut, on peut écrire l'Hamiltonien de l'électron sous la forme $H = H_0 + V$ avec $V = \Delta|0\rangle\langle 0|$. Par la suite on notera $\mathcal{E}_D$ le sous espace associé au défaut. De dimension 1, ce sous espace est sous tendu par la base réduite $\mathcal{B}_D = \{|0\rangle\}$. On posera $P = |0\rangle\langle 0|$ le projecteur sur le sous espace $\mathcal{E}_D$.

2) Soit $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ la fonction de Green du réseau en présence du défaut et soit $G^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ celle du réseau idéal. Montrer que $G(\omega)$ est reliée à $G^0(\omega)$ par l'intermédiaire de la matrice T selon la relation :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)G^0(\omega) \tag{8.55}$$

avec

$$T(\omega) = \frac{\Delta}{1 - \Delta G^0_{00}(\omega)}|0\rangle\langle 0| \tag{8.56}$$

3) Dans un réseau idéal, on rappelle que les éléments de la fonction de Green sont définis par :

$$G^0_{nn'}(\omega) = g_0(\omega)\tau^{|n-n'|}(\omega) \text{ avec } g_0(\omega) = \frac{1}{J(\tau(\omega) - \tau^{-1}(\omega))} \tag{8.57}$$

où $\tau(\omega) = \exp[iq(\omega)]$. Quelle est la relation qui relie le vecteur d'onde $q(\omega)$ à l'énergie ω ? En déduire que l'unique élément de la matrice $T(\omega)$ s'écrit :

$$T_{00}(\omega) = \frac{\Delta}{1 - g_0(\omega)\Delta} \tag{8.58}$$

4) Montrer que le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le défaut s'écrit :

$$t(\omega) = \frac{1}{1 - g_0(\omega)\Delta} \tag{8.59}$$

5) Le réseau 1D est connecté par la droite et par la gauche à deux réservoirs d'électrons entre lesquels on établit une différence de potentiel. Sachant que dans le réseau on suppose que chaque site "fournit" un électron de conduction, quelle est la valeur du niveau de Fermi ?

En déduire le vecteur d'onde de Fermi et montrer que la conductance quantique est définie par :

$$g = \frac{2e^2}{h} \frac{1}{1 + (\frac{\Delta}{2J})^2} \tag{8.60}$$

8.5.2 Seconde partie

Dans cette partie, on se propose d'utiliser le formalisme établi dans la première partie pour calculer la conductance quantique d'un nanofil lorsque celui-ci est perturbé par la présence d'un cluster. Nous considérerons le cas d'un cluster formé par un atome puis le cas d'un cluster formé par deux atomes. Une généralisation au cas d'un cluster formé de L atomes ($L > 2$) sera envisagée dans la dernière question.

Ainsi, comme le montre la figure, chaque atome du cluster est caractérisé par une orbitale, notée $|a\rangle$ et $|b\rangle$, capable d'accepter un électron du réseau. Pour simplifier la discussion, les énergies de ces orbitales seront identiques à celles qui définissent le réseau idéal, à savoir ω_0. Depuis le réseau idéal, un électron peut sauter sur l'orbitale $|a\rangle$ uniquement selon une constante de saut $-J_0$ qui réalise une connexion avec le site 0 du réseau idéal. De plus, lorsque le cluster possède deux atomes, la constante de saut entre les orbitales $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sera égale à $-J$, c'est-à-dire celle du réseau idéal.

Lorsque le cluster est formé par un atome dont l'orbitale est notée $|a\rangle$, son Hamiltonien propre est défini par l'unique élément $\mathcal{H} = \omega_0 |a\rangle\langle a|$. Par contre, lorsque le cluster est formé par deux atomes, son Hamiltonien est représenté par une matrice (2×2) qui est définie, dans le base $\{|a\rangle; |b\rangle\}$, par :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \omega_0 & -J \\ -J & \omega_0 \end{pmatrix}. \tag{8.61}$$

1) En utilisant la méthode des projecteurs, montrer que la restriction de la fonction de Green à l'ensemble des sites du réseau idéal s'écrit :

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - H_0 - J_0^2 \mathcal{G}_{aa}(\omega) |0\rangle\langle 0|} \tag{8.62}$$

où $\mathcal{G}(\omega) = (\omega - \mathcal{H})^{-1}$ est la fonction de Green du cluster lorsque celui-ci est isolé du réseau 1D. La notation $\mathcal{G}_{aa}(\omega)$ désigne l'élément de matrice de $\mathcal{G}(\omega)$ dans l'orbitale $|a\rangle$

2) En déduire que tout se passe comme si la présence du cluster était équivalente à la présence d'un défaut sur le site $n = 0$. Le défaut traduit un déplacement de l'énergie du site $n = 0$ donné par :

$$\Delta(\omega) = J_0^2 \mathcal{G}_{aa}(\omega) \tag{8.63}$$

3) En déduire l'expression de la conductance quantique du nanofil en fonction de la fonction de Green du cluster.

4) Lorsque le cluster est formé par un seul atome, montrer que $\mathcal{G}_{aa}(\omega) = 1/(\omega - \omega_0)$. En déduire la valeur de la conductance.

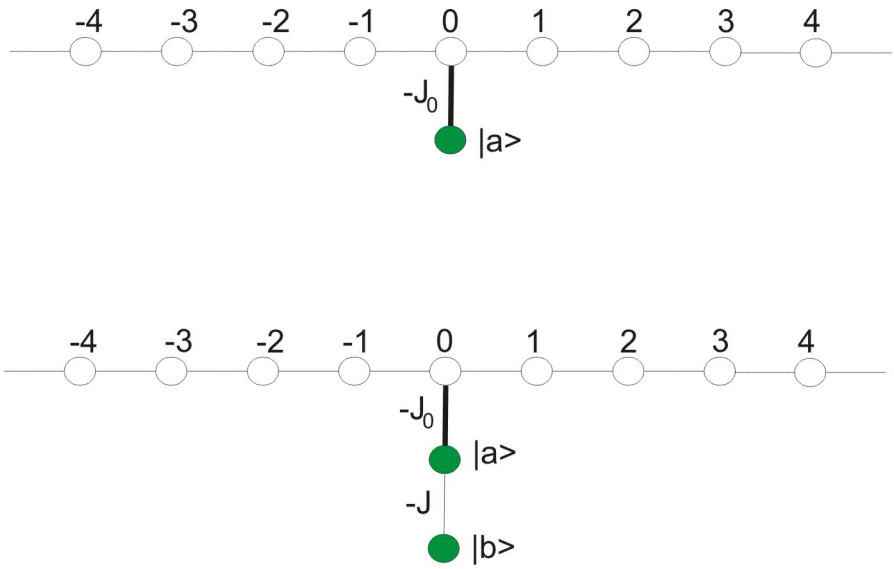


FIGURE 8.1 – Modélisation d'un cluster attaché à un nano-fil.

5) Lorsque le cluster est formé par deux atomes, montrer que

$$\mathcal{G}_{aa}(\omega) = \frac{(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 - J^2} \tag{8.64}$$

En déduire la valeur de la conductance.

6) Pour analyser le comportement de la conductance lorsque le nombre d'atomes du cluster est supérieur à 2, nous allons considérer que le cluster est formé par une chaîne contenant L atomes repérés par l'indice $m = 1, ..., L$. Dans ce cas, en utilisant la méthode du clivage, on montre que la fonction de Green du cluster s'écrit, $\forall$ m et $m' \in [1, L]$:

$$\mathcal{G}_{mm'}(\omega) = \frac{\tau^{|m-m'|} - \tau^{m+m'}}{J(\tau - \tau^{-1})} - \frac{\tau^{2L+2}}{1 - \tau^{2L+2}} \frac{(\tau^{m+m'} + \tau^{-(m+m')} - \tau^{m-m'} - \tau^{m'-m})}{J(\tau - \tau^{-1})} \tag{8.65}$$

avec $\tau \equiv \tau(\omega) = e^{iq(\omega)}$. Le cluster étant attaché au réseau 1D par l'intermédiaire du site $m = 1$, tout se passe comme si la présence du cluster était équivalente à la présence d'un défaut d'énergie $\Delta(\omega) = J_0^2 \mathcal{G}_{11}(\omega)$ sur le site $n = 0$ du réseau idéal. En déduire l'expression de la conductance du fil idéal en fonction de la taille du cluster. Pour cela, on montrera qu'au niveau de Fermi on a :

$$\mathcal{G}_{11}(\omega_0) = \frac{1}{iJ} \left(\frac{1 - (-1)^L}{1 + (-1)^L} \right) \tag{8.66}$$

8.6 Etude d'une jonction métal-molécule-métal

8.6.1 Introduction

L'électronique moléculaire repose sur l'idée que le moyen d'atteindre les dimensions nanométriques est d'utiliser directement des molécules organiques qui possèdent naturellement cette dimension. Dans ce contexte, le dispositif principal étudié en électronique moléculaire

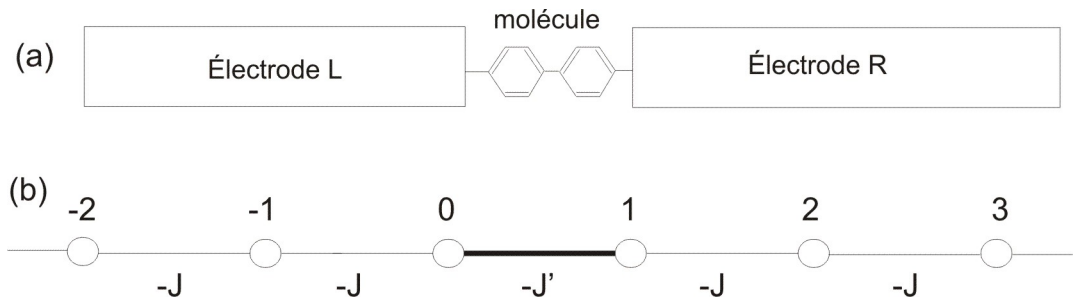


FIGURE 8.2 – Modélisation de la jonction métal-molécule-métal

est une jonction métal-molécule-métal dans laquelle deux électrodes métalliques constituent un réservoir d'électrons qui sont injectés dans une molécule.

Pour appréhender la physique mise en jeu dans ce type de dispositif, nous allons considérer le cas simple où la molécule joue le rôle de pont nanométrique permettant le transfert des électrons entre les extrémités de deux nano-électrodes. Pour construire ce dispositif, nous allons considérer un réseau infini 1D. Sur ce réseau, la propagation électronique est décrite par un modèle de liaisons fortes : chaque site n du réseau est caractérisé par une orbitale locale $|n\rangle$ dont l'énergie est notée ω_0. L'électron est capable de sauter de sites en sites et on notera $-J$ la constante de saut associée. l'Hamiltonien des liaisons fortes H_0 est défini par :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{8.67}$$

Pour simuler la présence d'une jonction, nous allons supposer que l'influence de la molécule sur les propriétés de transport de l'électron revient à changer localement une constante de saut. En d'autres termes, le système apparaît comme deux réseaux semi-infinis, c'est-à-dire deux nano-électrodes, reliés par un pont moléculaire. Ce pont moléculaire traduit une perturbation de la constante de saut entre les sites $n = 0$ et $n = 1$ qui est égale à $-J'$. En présence de ce défaut ponctuel, on notera $H = H_0 + V$ l'Hamiltonien électronique.

8.6.2 Conductance quantique

Le but de cette première partie est d'étudier les variations de la conductance quantique de la jonction métal-molécule-métal en fonction de la valeur de la constante de saut J'.

1) Montrer qu'en présence du défaut, on peut écrire l'Hamiltonien de l'électron sous la forme $H = H_0 + V$ avec $V = \delta J[|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|]$. Que vaut δJ ? En déduire que le défaut agit uniquement dans le sous espace $\mathcal{E}_D$ de dimension 2 sous tendu par la base $\mathcal{B}_D = \{|0\rangle, |1\rangle\}$. On posera $P = |0\rangle\langle 0| + |L\rangle\langle L|$ le projecteur sur le sous espace $\mathcal{E}_D$. La restriction de PVP à $\mathcal{E}_D$ est donc une simple matrice (2×2).

2) Soit $G(\omega) = (\omega - H)^{-1}$ la fonction de Green du réseau en présence du défaut et soit $G^0(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$ celle du réseau idéal. Montrer que $G(\omega)$ est reliée à $G^0(\omega)$ par l'intermédiaire de la matrice T selon la relation :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)G^0(\omega) \tag{8.68}$$

Seule la restriction de la matrice T au sous espace $\mathcal{E}_D$ est non nulle. On montrera alors que dans la base $\mathcal{B}_D$, la matrice T est une matrice (2×2) définie par :

$$T = \frac{1}{(1 - G^0_{01}\delta J)^2 - (G^0_{00}\delta J)^2} \begin{pmatrix} G^0_{00}\delta J^2 & \delta J(1 - G^0_{01}\delta J) \\ \delta J(1 - G^0_{01}\delta J) & G^0_{00}\delta J^2 \end{pmatrix}. \tag{8.69}$$

3) Dans un réseau idéal, on rappelle que les éléments de la fonction de Green sont définis par :

$$G^0_{nn'}(\omega) = \frac{\tau(\omega)^{|n-n'|}}{J[\tau(\omega) - \tau^{-1}(\omega)]} \tag{8.70}$$

avec

$$\tau(\omega) = e^{ik(\omega)} \tag{8.71}$$

Quelle est la relation qui relie le vecteur d'onde $k(\omega)$ à l'énergie ω ? En posant $g_0(\omega) = G^0_{00}(\omega)$, réécrire la matrice $T(\omega)$ en fonction de δJ, g_0, et τ. Pour simplifier l'écriture, on pourra omettre la dépendance en ω de g_0 et de τ.

4) En utilisant les résultats du cours, montrer que le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers la jonction s'écrit :

$$t(\omega) = \frac{1 - g_0\delta J(\tau - \tau^{-1})}{(1 - g_0\delta J\tau)^2 - (g_0\delta J)^2} \tag{8.72}$$

5) Le réseau 1D est connecté par la droite et par la gauche à deux réservoirs d'électrons entre lesquels on établit une différence de potentiel. Sachant que dans le réseau on suppose que chaque site "fournit" un électron de conduction, quelle est la valeur du niveau de Fermi ? En déduire le vecteur d'onde de Fermi k_F ? Montrer que le coefficient de transmission au niveau de Fermi est défini par :

$$t_F = \frac{1}{1 + \frac{x^2}{2(1-x)}} \tag{8.73}$$

où $x = \delta J/J$

6) En déduire l'expression $g(x)$ de la conductance de la jonction métal-molécule-métal en fonction du paramètre x. Etudier le comportement de la conductance $g(x)$ en fonction de x. En particulier, montrer que $g(x)$ s'annule pour une valeur particulière de x. Pourquoi ? Montrer que $g(x)$ admet deux maximum pour des valeurs spécifiques de x. Lesquelles ? En déduire les valeurs correspondantes de J'. Donner une représentation graphique de l'allure de la courbe $g(x)$.

7) A partir des résultats précédents, montrer que la résistance quantique de la jonction s'écrit :

$$R = R_0 \left(\frac{J'}{2J} + \frac{J}{2J'} \right)^2 \tag{8.74}$$

avec $1/R_0 = 2e^2/h$.

8.6.3 Localisation

Le but de cette seconde partie est de montrer que le réseau présente des états localisés qui apparaissent lorsque J' prend des valeurs bien précises.

1) En présence du défaut, les énergies propres sont données par les pôles de $G(\omega)$. Ainsi, en plus des énergies propres du réseau idéal correspondant aux pôles de $G^0(\omega)$, on voit apparaitre de nouvelles énergies propres associées aux pôles de la matrice T. Dans ce contexte, montrer que ces pôles sont donnés par les équations

$$(1-x)\tau^2 + x\tau - 1 = 0 \tag{8.75}$$
$$(1-x)\tau^2 - x\tau - 1 = 0 \tag{8.76}$$

où l'on rappelle que $x = \delta J/J$ et où $\tau(\omega) = \exp(ik(\omega))$

2) Nous allons nous intéresser à l'existence d'états localisés. De tels états apparaissent en dehors de la bande de conduction. Ils sont caractérisés par un vecteur d'onde complexe $k(\omega) = i\kappa(\omega)$ ou $k(\omega) = \pi + i\kappa(\omega)$. Pourquoi ? En discutant les valeurs possibles de $\kappa(\omega)$, montrer que les solutions recherchées $\tau(\omega)$ sont comprises dans l'intervalle $\tau(\omega) \in]-1, 1[$.

3) En étudiant les Eqs.(8.75) et (8.76), montrer que le réseau est le siège de **deux états localisés** qui apparaissent **simultanément** en dessous et au dessus de la bande de conduction si et seulement si $J' > J$ **où** $J' < -J$.

4) En supposant $J' > J$, déterminer la longueur de localisation et l'énergie des deux états localisés. Réaliser une représentation graphique sommaire de l'évolution des énergies en fonction de J'.

5) En supposant $J' < -J$, déterminer la longueur de localisation et l'énergie des deux états localisés. Réaliser une représentation graphique sommaire de l'évolution des énergies en fonction de J'.

8.7 Le graphe en forme de peigne

8.7.1 Questions préliminaires

Sur le réseau idéal de la Figure 1.(a), la propagation d'un électon est décrite par un modèle de liaisons fortes. Chaque site n est caractérisé par une orbitale $|n\rangle$ d'énergie ω_0 et on note $-J$ la constante de saut entre deux orbitales voisines. L'Hamiltonien du réseau est défini par :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{8.77}$$

La fonction de Green du réseau à la fréquence $\omega = \omega_0 - 2J\cos(k(\omega))$ s'écrit :

$$G^0_{nn'}(\omega) = g_0(\omega)e^{ik(\omega)|n-n'|} \text{ avec } g_0(\omega) = G^0_{00}(\omega) = \frac{1}{2iJ\sin(k(\omega))} \tag{8.78}$$

On suppose maintenant que le réseau présente un défaut sur le site $n = 0$ traduisant le fait que l'énergie de l'orbitale $|n = 0\rangle$ s'écrit $\omega_0 + \Delta$ (voir Figure 1.(b)).

1) Montrer qu'en présence du défaut la fonction de Green du réseau réel s'écrit :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)G^0(\omega) \text{ avec } T(\omega) = \frac{\Delta}{1 - \Delta g_0(\omega)}|0\rangle\langle 0| \tag{8.79}$$

2) Montrer que la restriction $g(\omega) = G_{00}(\omega)$ de la fonction de Green sur le site occupé par le défaut s'écrit :

$$g(\omega) = \frac{g_0(\omega)}{1 - \Delta g_0(\omega)} \tag{8.80}$$

3) Montrer que le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le défaut s'écrit :

$$t(\omega) = \frac{1}{1 - \Delta g_0(\omega)} \tag{8.81}$$

8.7.2 Transmission à travers un réseau connecté à un second réseau

On se propose de calculer le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le réseau A de la Figure 2.(a), celui-ci étant connecté à un second réseau B au niveau du site $n = 0$. Dans ce problème, et dans la suite de l'exercice, toutes les énergies de site sont égales à ω_0 et toutes les constantes de saut sont égales à $-J$

1) Montrer que pour la propagation électronique le long du réseau A, tout se passe comme si la connexion avec le réseau B était équivalente à la présence d'un défaut sur le site $n = 0$ (Voir Figure 2.(b)). Ce défaut traduit un déplacement de l'énergie de l'orbitale $|n = 0\rangle$ défini par :

$$\Delta_1(\omega) = J^2 g_0(\omega) \tag{8.82}$$

2) En déduire que le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le réseau A est défini par :

$$t_1(\omega) = \frac{1}{1 - J^2 g_0^2(\omega)} \tag{8.83}$$

3) Montrer que la restriction $g_1(\omega) = G_{00}(\omega)$ de la fonction de Green totale sur le site 0 du réseau A s'écrit :

$$g_1(\omega) = \frac{g_0(\omega)}{1 - J^2 g_0^2(\omega)} \tag{8.84}$$

8.7.3 Transmission à travers un réseau connecté à deux réseaux

On se propose maintenant de calculer le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le réseau A de la Figure 3.(a), celui-ci étant connecté à deux réseaux B et C au niveau du site $n = 0$.

1) Comme précédemment, montrer que pour la propagation le long du réseau A, tout se passe comme si la présence des deux autres réseaux était équivalente à la présence d'un défaut sur le site $n = 0$ (Voir Figure 3.(b)) qui traduit un déplacement de l'énergie de l'orbitale $|n = 0\rangle$ donné par :

$$\Delta_2(\omega) = J^2 g_1(\omega) \tag{8.85}$$

2) En déduire que le coefficient de transmission à travers le réseau A est défini par :

$$t_2(\omega) = \frac{1}{1 - \frac{J^2 g_0^2(\omega)}{1 - J^2 g_0^2(\omega)}} \tag{8.86}$$

3) Montrer que la restriction $g_2(\omega) = G_{00}(\omega)$ de la fonction de Green total sur le site 0 du réseau A s'écrit :

$$g_2(\omega) = \frac{g_0(\omega)}{1 - \frac{J^2 g_0^2(\omega)}{1 - J^2 g_0^2(\omega)}} \tag{8.87}$$

8.7.4 Transmission à travers un réseau connecté à trois réseaux

On se propose finalement de calculer le coefficient de transmission d'une onde de fréquence ω à travers le réseau A de la Figure 4.(a), celui-ci étant connecté à trois réseaux B, C et D, au niveau du site $n = 0$.

1) Montrer que pour la propagation le long du réseau A, tout se passe comme si la présence des trois autres réseaux était équivalente à la présence d'un défaut sur le site $n = 0$ (Voir Figure 4.(b)) d'intensité :

$$\Delta_3(\omega) = J^2 g_2(\omega) \tag{8.88}$$

2) En déduire l'expression du coefficient transmission à travers le réseau A.

3) Calculer la restriction $g_3(\omega) = G_{00}(\omega)$ de la fonction de Green totale sur le site 0 du réseau A.

8.7.5 Transmission à travers un graphe en forme de peigne

Nous allons maintenant généraliser l'approche précédente au cas où le réseau A est connecté à un nombre quelconque m de réseaux. Pour simplifier les calculs nous nous placerons à l'énergie de Fermi $\omega = \omega_0$.

1) Calculer les coefficients de transmission t_1, t_2 et t_3 au niveau de Fermi.

2) D'après les résultats précédents, on s'aperçoit que le coefficient de transmission à travers le réseau A lorsqu'il est connecté à m réseaux est donné par une suite récurrente :

$$\begin{aligned} t_0 &= 1 \\ t_m &= \frac{1}{1 + \frac{t_{m-1}}{4}} \end{aligned} \tag{8.89}$$

Vérifier que l'on retrouve bien les expressions de t_1, t_2 et t_3. Montrer que lorsque m tend vers l'infini, t_m tend vers $t^* = 2(\sqrt{2} - 1)$.

3) En déduire la conductance quantique d'un graphe en forme de peigne (m tend vers l'infini) lorsque l'on connecte les extrémités du réseau A à deux électrodes.

Figure 1

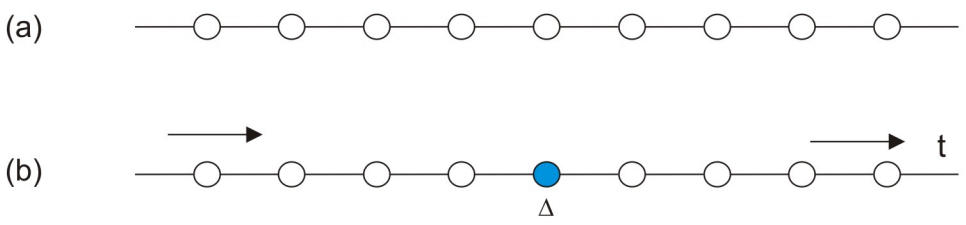


Figure 2

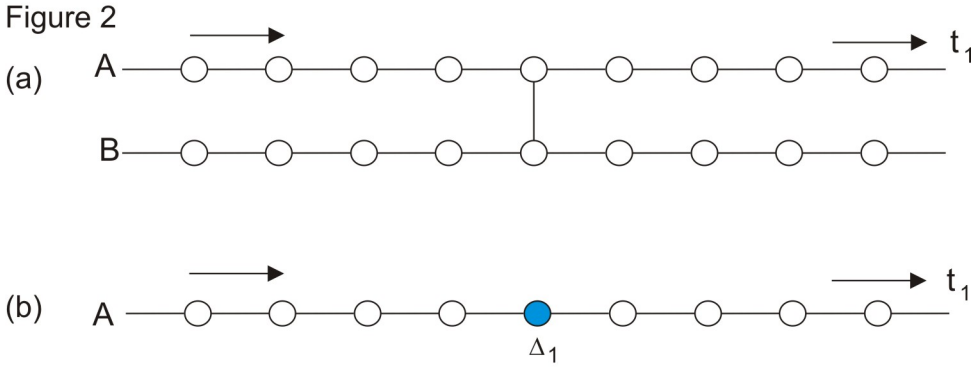


Figure 3

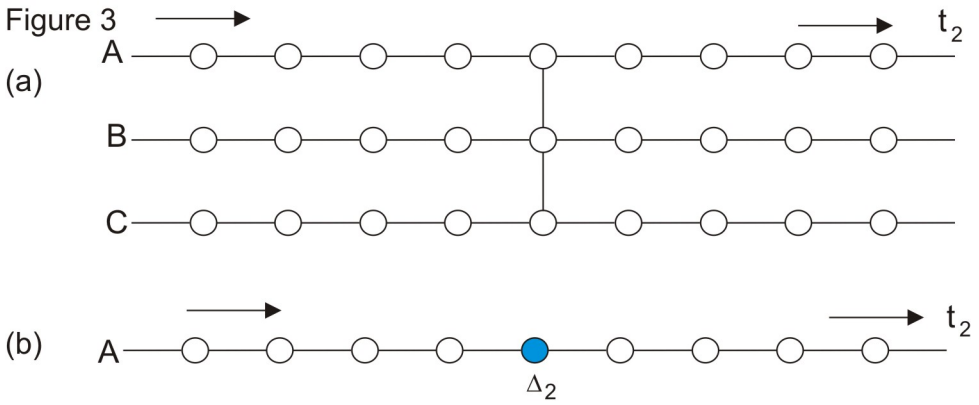
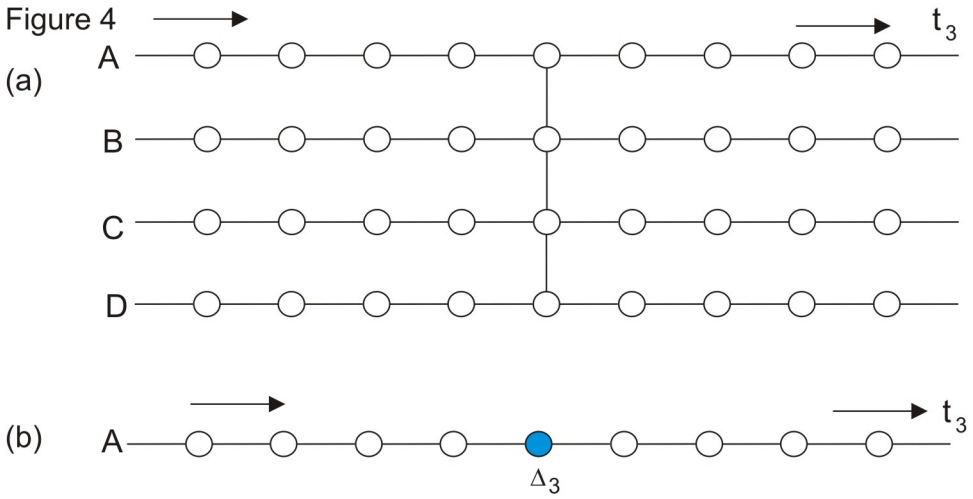


Figure 4



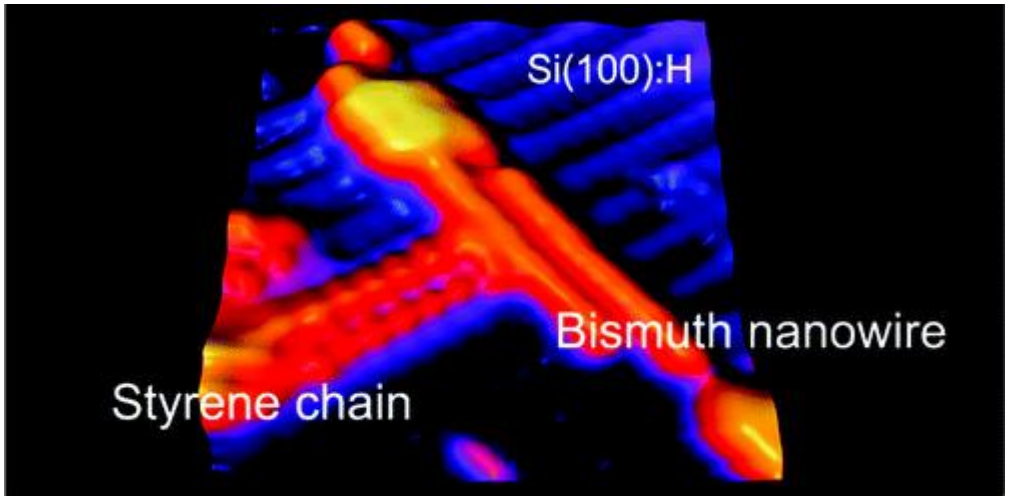


FIGURE 8.3 – Q. H. Wang and M. C. Hersam, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12896.

8.8 Nanofils orthogonaux interconnectés

8.8.1 Préambule

Comme illustré sur la première figure, l'équipe du Professeur Mark Hersam de l'Université Northwestern a réalisé des nano-structures unidimensionnelles interconnectées et orthogonales entre elles. Pour obtenir un tel système, l'idée de base consiste à utiliser le phénomène d'auto-organisation des molécules adsorbées sur une surface de Silicium. Ainsi, un premier dépôt permet la réalisation d'un nanofil qui s'auto-organise spontanément selon une direction particulière. Un second dépôt entraîne la formation d'une chaîne moléculaire auto-assemblée selon une direction orthogonale et qui vient se connecter au premier nanofil. Les chercheurs ont montré que cette approche était relativement générale et qu'elle pouvait s'appliquer à une multitude de molécules, organiques et inorganiques, qui forment spontanément des chaînes sur une surface de Silicium.

Dans ce contexte, le but de ce problème est d'étudier de manière simplifiée les propriétés de transport et de localisation au niveau de deux nanofils orthogonaux et interconnectés.

8.8.2 Modèle

On considère tout d'abord un réseau 1D infini noté A (Voir la seconde figure). Sur ce réseau, la propagation électronique est décrite par un modèle de liaisons fortes : chaque site n du réseau A est caractérisé par une orbitale locale $|n\rangle$ dont l'énergie est notée ω_0. On notera $-J$ la constante de saut entre orbitales voisines. L'Hamiltonien de liaisons fortes du réseau A isolé sera noté H_0 :

$$H_0 = \sum_n \omega_0 |n\rangle\langle n| - J[|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|] \tag{8.90}$$

La fonction de Green du réseau A isolé, notée $G^0(\omega)$, s'écrit :

$$G^0_{nn'}(\omega) = \frac{e^{ik(\omega)|n-n'|}}{2iJ\sin(k(\omega))} \ \forall n, n' \in]-\infty, +\infty[\tag{8.91}$$

avec $\omega = \omega_0 - 2J\cos(k(\omega))$.

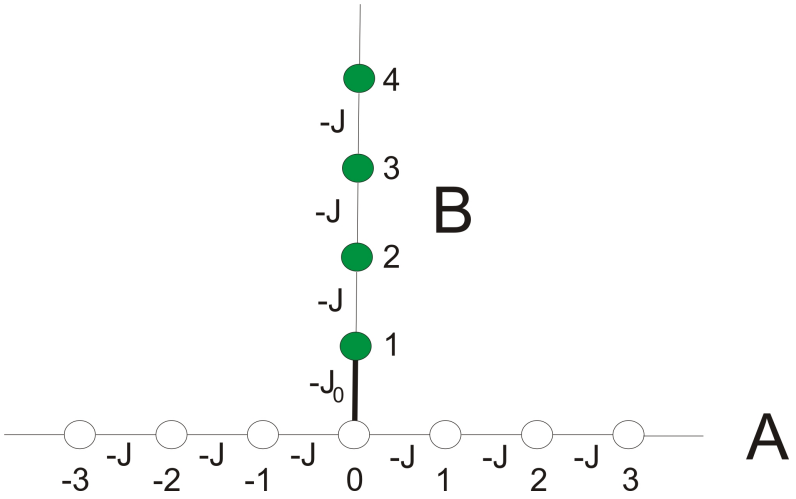


FIGURE 8.4 – Modèle de deux réseaux orthogonaux interconnectés

Au niveau du site $n = 0$, le réseau A est connecté à un second réseau semi-infini noté B. On supposera que la dynamique électronique sur le réseau semi-infini B est décrite par le même modèle de liaisons fortes d'Hamiltonien H_1. Le long de ce réseau, les sites sont repérés par l'indice $m = 1, ..., \infty$ et on notera $|m\rangle$ les orbitales associées. D'après le cours, la fonction de Green du réseau semi-infini B isolé, notée $G^1(\omega)$, s'écrit :

$$G^1_{mm'}(\omega) = \frac{e^{ik(\omega)|m-m'|} - e^{ik(\omega)(m+m')}}{2iJ\sin(k(\omega))} \quad \forall m, m' \in [1, +\infty[\tag{8.92}$$

Le couplage entre les réseaux A et B traduit la capacité des électrons à transiter entre les sites $n = 0$ de A et $m = 1$ de B. La constante de saut associée sera notée $-J_0$ si bien que l'Hamiltonien de couplage entre les deux réseaux s'écrit :

$$W = -J_0[|m = 1\rangle\langle n = 0| + |n = 0\rangle\langle m = 1|] \tag{8.93}$$

Finalement, on notera $H = H_0 + H_1 + W$ l'Hamiltonien total décrivant la propagation électronique au niveau des deux nanofils interconnectés.

8.8.3 Hamiltonien effectif du réseau A

Soit $\mathcal{P} = \sum_n |n\rangle\langle n|$ le projecteur sur l'ensemble des sites du réseau A et soit $\mathcal{Q} = \sum_{m\geq 1} |m\rangle\langle m|$ le projecteur sur l'ensemble des sites du réseau B. A partir de la méthode des projecteurs introduite en cours, la projection de la fonction de Green du système total $\mathcal{G}(\omega) = 1/(\omega - H)$ sur les sites du réseau A s'écrit :

$$G(\omega) = \mathcal{P}\mathcal{G}(\omega)\mathcal{P} = \frac{\mathcal{P}}{\omega - H_0 - \mathcal{P}W\mathcal{Q}G^1(\omega)\mathcal{Q}W\mathcal{P}} \tag{8.94}$$

Montrer que pour la propagation électronique le long du réseau A, tout se passe comme si la connexion avec le réseau B était équivalente à la présence d'un défaut sur le site $n = 0$. Ce défaut traduit un déplacement dynamique de l'énergie de l'orbitale $|n = 0\rangle$ défini par :

$$\Delta(\omega) = J_0^2 G^1_{11}(\omega) \tag{8.95}$$

Donner l'expression de $\Delta(\omega)$ en fonction de J_0,J et $k(\omega)$?

8.8.4 Fonction de Green

En utilisant la théorie des fonctions de Green appliquée au cas d'un défaut ponctuel, montrer que la fonction Green projetée $G(\omega)$ s'écrit sous la forme :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)T(\omega)|0\rangle\langle 0|G^0(\omega) \tag{8.96}$$

Donner l'expression de $T(\omega)$ en fonction de $\Delta(\omega)$ et $G^0_{00}(\omega)$.

8.8.5 Transmission et Réflexion

Une différence de potentiel est imposée entre les deux extrémités du réseau A pour générer un courant. Sachant que dans ce réseau on suppose que chaque site "fournit" un électron de conduction, quelle est la valeur du niveau de Fermi ω_F ? En déduire le vecteur d'onde de Fermi $k_F = k(\omega_F)$.
Calculer le coefficient de transmission t_F d'une onde de Bloch de vecteur d'onde k_F. Calculer le coefficient de réflexion r_F d'une onde de Bloch de vecteur d'onde k_F. Montrer que $|r_F|^2 + |t_F|^2 \leq 1$. Pourquoi ? Pour $J_0 = J$, montrer que $|r_F|^2 + 2|t_F|^2 = 1$. Pourquoi ?

8.8.6 Conductance Quantique

En utilisant la formule de Landauer, calculer la conductance quantique $g(J_0)$. Discuter sommairement le comportement de la conductance en fonction des valeurs de J_0 ($J_0 = 0$, $J_0 = J$, $J_0 >> J$).

8.8.7 Localisation

En étudiant les pôles de la fonction de Green $G(\omega)$, montrer l'existence d'un état localisé dont l'énergie ω_L se situe en dessous de la bande de conduction du réseau A. Etudier sommairement les variations de ω_L en fonction de $x = J_0/J$.

Annexe A

Opérateur densité

A.1 Définitions

Le problème posé par la description d'un super système est le suivant : comment incorporer dans le formalisme l'information incomplète que l'on a sur l'état du système pour pouvoir faire ensuite des prédictions qui tiennent compte au maximum de cette information partielle ? De manière générale, cette information incomplète se présente de la façon suivante : l'état du système peut être soit l'état $|\Psi_1\rangle$ avec une probabilité p_1, soit l'état $|\Psi_2\rangle$ avec une probabilité p_2 ... etc avec $\sum_k p_k = 1$. On dit alors que le système est décrit par un mélange statistique des états $|\Psi_i\rangle$ avec les probabilités p_i. Dans ce contexte, que se passe-t-il si on réalise une mesure sur le système. Si l'état du système était $|\Psi_i\rangle$, on pourrait calculer **la probabilité quantique** d'obtenir tel ou tel résultat. Une telle éventualité ayant une probabilité p_i, il faut pondérer le résultat obtenu par p_i et réaliser **une moyenne statistique** sur les différents états du mélange.

Pour appréhender ce type de problèmes, on introduit un nouvel objet appelé opérateur densité. Pour introduire simplement cette notion, considérons tout d'abord le cas simple où l'état du système est parfaitement connu. Soit $|\Psi(t)\rangle$ cet état à l'instant t. Nous allons voir qu'il est complètement équivalent de décrire la dynamique du système par son vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ ou par l'opérateur densité noté $\rho(t)$.

Ainsi, à partir de conditions initiales spécifiques, l'évolution de l'état du système d'Hamiltonien H est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle \tag{A.1}$$

La connaissance de $|\Psi(t)\rangle$ permet de déterminer la moyenne quantique de toute observable. Pour cela, introduisons $|u_n\rangle$ une base orthonormée qui sous tend l'espace des états. La décomposition de $|\Psi(t)\rangle$ sur cette base s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|u_n\rangle \tag{A.2}$$

Si A désigne une observable, sa moyenne quantique $< A(t) >$ est alors définie par :

$$< A(t) >= \langle\Psi(t)|A|\Psi(t)\rangle = \sum_{n,m} c_n^*(t)c_m(t)A_{nm} \tag{A.3}$$

avec $A_{nm} = \langle u_n|A|u_m\rangle$

Une description équivalente s'obtient en introduisant l'opérateur densité $\rho(t)$ défini par :

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \tag{A.4}$$

A partir de l'équation de Schrödinger, on montre facilement que l'évolution temporelle de l'opérateur densité est décrite par **l'équation de Liouville** définie par :

$$i\hbar\partial_t\rho(t) = [H, \rho(t)] \tag{A.5}$$

Dans ce contexte, la représentation de l'opérateur densité dans la base $|u_n\rangle$ s'écrit simplement $\rho_{nm}(t) = c_n(t)c_m^*(t)$. Par conséquent, la moyenne d'une observable A se réécrit :

$$< A(t) >= \sum_{n,m} A_{nm}\rho_{mn}(t) = Tr[A\rho(t)] \tag{A.6}$$

où le symbole Tr désigne l'opération de trace indépendante du choix de base et telle que $Tr[\rho(t)] = 1\ \forall t$. Ces équations montrent donc clairement que l'on peut décrire totalement la dynamique du système avec le formalisme de l'opérateur densité.

Si dans le cas pur cela n'a que peu d'intérêt, ce formalisme devient fondamental dans l'étude des mélanges statistiques d'états. Ainsi, pour un mélange statistique des états $|\Psi_i\rangle$ avec les probabilités p_i, l'opérateur densité est défini par :

$$\rho = \sum_i p_i|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \tag{A.7}$$

Les propriétés de l'opérateur densité sont les suivantes :

- La conservation des probabilités entraîne que la trace de la matrice densité est égale à l'unité :
$$Tr[\rho] = 1 \tag{A.8}$$
- La double moyenne au sens quantique puis statistique d'une observable A est définie par l'opération de trace :
$$< A >= Tr[A\rho] = Tr[\rho A] \tag{A.9}$$
- L'évolution temporelle de l'opérateur densité est gouvernée par l'équation de Liouville :
$$i\hbar\partial_t\rho(t) = [H, \rho(t)] \tag{A.10}$$
- L'opérateur densité est hermitique :
$$\rho(t) = \rho(t)^\dagger \tag{A.11}$$
- Les éléments diagonaux de l'opérateur densité sont appelés **populations**. Ainsi dans une base quelconque $|u_n\rangle$ on a :
$$\rho_{nn}(t) = \sum_i p_i|c_{ni}(t)|^2 \text{ avec } c_{ni}(0) = \langle u_n|\Psi_i\rangle \tag{A.12}$$
$|c_{ni}(t)|^2$ est la probabilité que le système se trouve dans l'état $|u_n\rangle$ (sous-entendu si l'on effectue une mesure) lorsqu'il est décrit par l'état $|\Psi_i\rangle$. $\rho_{nn}(t)$ est donc la probabilité moyenne de trouver le système dans $|u_n\rangle$. Cette grandeur est appelée la population de l'état $|u_n\rangle$.
- Les éléments non diagonaux de l'opérateur densité sont appelés **cohérences**. Ainsi dans une base quelconque $|u_n\rangle$ on a :
$$\rho_{nm}(t) = \sum_i p_i c_{ni}(t)c_{mi}^*(t) \tag{A.13}$$
Le terme $c_{ni}(t)c_{mi}^*(t)$ traduit les effets d'interférences quantiques entre les états $|u_n\rangle$ et $|u_m\rangle$ qui peuvent apparaître lorsque l'état du système $|\Psi_i\rangle$ fait intervenir une superposition cohérente de $|u_n\rangle$ et $|u_m\rangle$. $\rho_{nm}(t)$ est donc la moyenne de ces termes d'interférences. Si $\rho_{nm}(t) = 0$, l'opération de moyenne sur le mélange statistique à fait disparaître les interférences quantiques. Par contre, si $\rho_{nm}(t) \neq 0$, il existe une certaine cohérence entre les deux états si bien que ces éléments non diagonaux sont appelés cohérences.

A.2 Matrice densité réduite

Soit $|n\rangle$ une base orthonormée permettant de décrire l'espace des états $\mathcal{E}_A$ d'un système A auquel on s'intéresse. Ce système est en interaction avec un bain thermique B et notera $|\alpha\rangle$ une base qui sous tend l'espace des états du bain $\mathcal{E}_B$. Par conséquent, l'ensemble des vecteurs $|n\alpha\rangle = |n\rangle \otimes |\alpha\rangle$ forme une base complète et orthonormée qui sous tend l'espace des états $\mathcal{E} = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$ du système total A+B.

Notre méconnaissance de l'état quantique initial du super système $A+B$ fait qu'il convient de le décrire par une matrice densité $\rho(t)$. Cependant, cette matrice contient plus d'information que nécessaire pour la seule compréhension de la dynamique du système A. En effet, pour caractériser les propriétés de A, nous serons amenés à étudier des moyennes d'observables qui ne dépendent que des degrés de liberté du système A et qui n'agissent pas explicitement dans l'espace des états du bain. Une telle observable, notée O, est diagonale par rapport aux vecteurs du bain si bien que sa représentation est définie par :

$$O_{n\alpha,n'\alpha'} = O_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'} \tag{A.14}$$

Par conséquent, la double moyenne au sens quantique et statistique d'une telle observable s'écrit :

$$\begin{aligned} < O(t) > &= Tr[O\rho(t)] = \sum_{nn'}\sum_{\alpha\alpha'} O_{n\alpha,n'\alpha'}\rho_{n'\alpha',n\alpha}(t) \\ &= \sum_{nn'} O_{n,n'} \sum_{\alpha} \rho_{n'\alpha,n\alpha}(t) \end{aligned} \tag{A.15}$$

Cette équation suggère d'introduire un nouvel objet appelé **matrice densité réduite** $\sigma(t)$ dont les éléments de matrice sont définis par :

$$\sigma_{nn'}(t) = \sum_{\alpha} \rho_{n\alpha,n'\alpha}(t) \Rightarrow \sigma(t) = Tr_B[\rho(t)] \tag{A.16}$$

où Tr_B désigne une opération de trace partielle sur l'ensemble des degrés de liberté du bain thermique uniquement. Ainsi, la matrice densité réduite (RDM pour reduced density matrix) devient un opérateur densité qui agit uniquement dans l'espace des états $\mathcal{E}_A$ du système A qui nous intéresse. Finalement, la moyenne de l'observable O se réduit à une trace partielle sur les degrés de liberté du sysème A :

$$< O(t) >= Tr_A[O\sigma(t)] \tag{A.17}$$

A.3 Espace de Liouville

Une façon simple d'introduire l'espace de Liouville est de comparer les équations de Schrödinger et de Liouville pour respectivement le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ et l'opérateur densité $\rho(t)$, d'un super système A+B d'Hamiltonien H. Ainsi, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle \tag{A.18}$$

alors que l'équation de Liouville est définie par :

$$i\hbar\partial_t\rho(t) = [H, \rho(t)] \tag{A.19}$$

Introduisons alors l'objet mathématique $\mathcal{L}$ en posant :

$$\mathcal{L}\rho(t) \equiv \frac{1}{\hbar}[H, \rho(t)] \tag{A.20}$$

L'équation de Liouville devient :

$$i\partial_t \rho(t) = \mathcal{L}\rho(t) \tag{A.21}$$

Le ket $|\Psi(t)\rangle$ est un vecteur de l'espace des états du système, qui est un espace de Hilbert noté $\mathcal{E}$. L'hamiltonien H est un opérateur appartenant à $\mathcal{E}$. Par analogie, on introduit un nouvel espace, L, dans lequel l'opérateur densité $\rho(t)$ est un vecteur noté $|\rho(t)\rangle\rangle$. L'objet mathématique $\mathcal{L}$ est un opérateur agissant dans ce nouvel espace si bien que dans L, l'équation de Liouville devient formellement isomorphe à l'équation de Schrödinger définie dans $\mathcal{E}$. Intuitivement, on sait que dans $\mathcal{E}$ l'opérateur densité est le produit d'un bra par un ket. Si $|\rho(t)\rangle\rangle$ devient maintenant un vecteur de l'espace de Liouville, celui-ci sera défini en relation avec le produit tensoriel de $\mathcal{E}$ par son dual.

Par la suite, nous énonçons quelques propriétés élémentaires de l'espace de Liouville de façon à ce que le lecteur non initié puisse trouver les bases nécessaires à la compréhension du texte.

- Espace de Hilbert :
  Soit un système physique d'Hamiltonien H. Soit $|a\rangle$ l'ensemble des vecteurs propres de H qui sous tendent l'espace des états $\mathcal{E}$. Tout vecteur $|\Psi\rangle \in \mathcal{E}$, peut s'écrire comme une combinaison linéaire des vecteurs de base :

  $$|\Psi\rangle = \sum_a C_a |a\rangle \quad \text{avec} \quad C_a = \langle a|\Psi\rangle \tag{A.22}$$

  De même, tout opérateur A agissant dans $\mathcal{E}$ peut s'exprimer sous la forme :

  $$A = \sum_{ab} A_{ab} |a\rangle\langle b| \quad \text{avec} \quad A_{ab} = \langle a|A|b\rangle \tag{A.23}$$

- Espace et vecteurs de Liouville :
  L'ensemble des opérateurs agissant dans $\mathcal{E}$ qui possède la forme d'un produit $|a\rangle\langle b|$ définit une base de l'espace vectoriel L, dit espace de Liouville. Puisque $|a\rangle \in \mathcal{E}$ et $\langle b| \in \mathcal{E}^\dagger$, L est le produit tensoriel de $\mathcal{E}$ par son dual : $L = \mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^\dagger$. On note alors $|ab^\dagger\rangle\rangle \equiv |a\rangle\langle b|$. Ainsi, tout vecteur $|A\rangle\rangle \in L$ correspond à un opérateur A qui agit dans $\mathcal{E}$ et on a :

  $$|A\rangle\rangle = \sum_{ab} A_{ab} |ab^\dagger\rangle\rangle \tag{A.24}$$

- Produit scalaire et relation de fermeture :
  Soient $|A\rangle\rangle$ et $|B\rangle\rangle$ deux vecteurs de L. On définit le produit scalaire dans L à partir de l'opération de trace dans $\mathcal{E}$ selon la relation :

  $$\langle\langle A|B\rangle\rangle = Tr[A^\dagger B] \tag{A.25}$$

  Ainsi, on vérifie facilement l'opération suivante :

  $$\langle\langle c^\dagger d|ab^\dagger\rangle\rangle = \delta_{ca}\delta_{bd} \tag{A.26}$$

  La définition du produit et de la décomposition de tout vecteur de L sur la base $|ab^\dagger\rangle\rangle$ entraîne l'existence d'une relation de fermeture définie par :

  $$\sum_{ab} |ab^\dagger\rangle\rangle\langle\langle a^\dagger b| = 1 \tag{A.27}$$

- Super-opérateur :
  Soit $\mathcal{L}_V$ un opérateur agissant dans L associé à un opérateur $\hbar^{-1}V$ de Hilbert. $\mathcal{L}_V$ est un super-opérateur défini par :

$$\mathcal{L}_V = \sum_{abcd} |ab^\dagger\rangle\rangle\langle\langle a^\dagger b|\mathcal{L}_V|cd^\dagger\rangle\rangle\langle\langle c^\dagger d| \tag{A.28}$$

  Les éléments de matrice de $\mathcal{L}_V$ sont reliés à ceux de V par la relation :

$$\langle\langle a^\dagger b|\mathcal{L}_V|cd^\dagger\rangle\rangle = \frac{1}{\hbar}(\langle a|V|c\rangle\delta_{bd} - \langle d|V|b\rangle\delta_{ca}) \tag{A.29}$$

  Un opérateur important est le Liouvillien $\mathcal{L}$ associé à l'Hamiltonien $\hbar^{-1}H$. Si $|a\rangle$ constitue l'ensemble des vecteurs propres de H associés aux valeurs propres E_a, alors les vecteurs $|ab^\dagger\rangle\rangle$ sont les vecteurs propres du super-opérateur $\mathcal{L}$ qui correspondent aux valeurs propres $\hbar^{-1}(E_a - E_b) = \omega_{ab}$:

$$\mathcal{L}|ab^\dagger\rangle\rangle = \omega_{ab}|ab^\dagger\rangle\rangle \tag{A.30}$$

- Opérateur d'évolution :
  Dans $\mathcal{E}$, la représentation de Heisenberg d'un opérateur V est :

$$V(t) = U^{-1}(t)VU(t) \tag{A.31}$$

  où $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ est l'opérateur d'évolution des états de l'Hamiltonien stationnaire H. Dans l'espace de Liouville, on introduit l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t)$ défini par :

$$\mathcal{U}(t) = e^{-i\mathcal{L}t} \tag{A.32}$$

  Si $|\,A\,(t)\rangle\rangle$ est le vecteur de L associé à $A\,(t)$ alors on a :

$$|\,A\,(t)\rangle\rangle = \mathcal{U}^{-1}\,(t)\,|\,A\rangle\rangle \tag{A.33}$$

  Si $\mathcal{L}_V\,(t) = \mathcal{U}^{-1}\,(t)\,\mathcal{L}_V\mathcal{U}\,(t)$, il vient :

$$\left\langle\left\langle a^\dagger b\right|\mathcal{L}_V\,(t)\left|cd^\dagger\right\rangle\right\rangle = \langle a|\,V\,(t)\,|c\rangle\,\delta_{bd} - \langle d|\,V\,(t)\,|b\rangle\,\delta_{ca} \tag{A.34}$$

Annexe B

Equation maîtresse : systèmes non markoviens

B.1 Introduction

Dans la théorie du transport discutée dans les paragraphes précédents, nous avons introduit une méthode des projecteurs permettant d'obtenir une équation d'évolution pour la matrice densité réduite (RDM) d'une particule en contact avec un bain thermique. Cette équation maîtresse présente une forte non-localité temporelle caractérisée par l'apparition d'un produit de convolution entre la RDM et un objet appelé noyau mémoire. Une telle structure montre clairement que l'état de la particule à un instant t dépend de l'ensemble de l'histoire entre 0 et t de son interaction avec le bain thermique. Dans ces conditions, nous avons mentionné que le noyau mémoire est généralement une fonction qui décroît rapidement au cours du temps sur une courte échelle appelée le temps de corrélation du bain. Un tel comportement permet alors d'utiliser la limite markovienne et donc de s'affranchir de la convolution.

Dans les systèmes nanoscopiques où les effets de taille sont importants, une telle situation peut ne pas se produire. En effet, le comportement du noyau mémoire est intimement relié à la nature du spectre énergétique du bain thermique. Pour un bain relativement *grand*, le spectre est généralement continu ce qui conduit à un temps de corrélation très court. Par contre, dans un réseau de petite taille, le spectre du bain peut présenter une nature discrète relativement prononcée. Dans ces conditions, les fonctions de corrélation du couplage particule / bain ne tendent pas vers zéro et montrent des récurrences temporelles. La dynamique devient fortement non markovienne et la non-localité temporelle de l'équation maîtresse ne peut plus être ignorée.

Compte tenu de cette non-localité, l'équation maîtresse est relativement difficile à résoudre sous cette forme. Dans ces conditions, une autre technique de projecteur a été mise au point pour générer des équations d'évolutions locales en temps. De telles méthodes, qui sont basées sur l'élaboration d'une renormalisation différente de la série des perturbations, conduisent à une équation maîtresse dite sans produit de convolution (time-convolutionless master equation). Elles permettent ainsi une caractérisation systématique de la dynamique non markovienne d'un système quantique ouvert. Dans cet appendice, nous ne donnerons qu'un court aperçu de ces méthodes de manière à établir l'équation fondamentale de la théorie.

B.2 Equation d'évolution locale en temps

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'évolution de la RDM était entièrement caractérisée à partir de celle du super opérateur d'évolution $\mathcal{U}^\dagger(t) = \exp(iLt)$. Plus précisément, seule la moyenne de cet opérateur sur les degrés de liberté du bain joue un rôle fondamental si bien que, en considérant l'existence éventuelle de corrélations statistiques initiales entre la particule et le bain, nous avions introduit les deux projections :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) = \mathcal{P}\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\mathcal{P} \tag{B.1}$$
$$\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{P}\rho_c\mathcal{U}^\dagger(t)\mathcal{Q} \tag{B.2}$$

où $\mathcal{P}$ réalise une moyenne sur le bain. A partir de l'équation d'évolution de $\mathcal{U}^\dagger(t)$, la dynamique de ces deux projections vérifie un système d'équations couplées :

$$\partial_t\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}L\mathcal{P} + i\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}L\mathcal{P} \tag{B.3}$$
$$\partial_t\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}L\mathcal{Q} + i\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}L\mathcal{Q} \tag{B.4}$$

Pour résoudre ce système, nous avions intégré formellement le seconde équation dont la solution était :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q} + i\int_0^t dt_1\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1)\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q} \tag{B.5}$$

L'approche utilisée précédemment consistait alors à injecter cette solution dans l'équation d'évolution de $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ pour obtenir une équation maîtresse intrégro-différentielle caractérisant la seule évolution de l'opérateur d'évolution moyenné sur le bain.

Pour obtenir une équation locale en temps, la procédure est légèrement différente. Ainsi, elle repose sur l'identité :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1) = \mathcal{P}\rho_c e^{iL(t-t_1)}\mathcal{P} = \mathcal{P}\rho_c e^{iLt}e^{-iLt_1}\mathcal{P} \tag{B.6}$$

En insérant la relation de fermeture $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1$, on en déduit :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1) = \mathcal{P}\rho_c e^{iLt}(\mathcal{P}+\mathcal{Q})e^{-iLt_1}\mathcal{P} \tag{B.7}$$

Soit

$$\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t-t_1) = \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}e^{-iLt_1}\mathcal{P} + \mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}e^{-iLt_1}\mathcal{P} \tag{B.8}$$

Ainsi, en reportant cette équation dans l'Eq.(B.5), le lien entre $\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)$ et $\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)$ devient local en temps selon la relation :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q} &+ i\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t)\mathcal{Q}\int_0^t dt_1 e^{-iLt_1}\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q} \\ &+ i\mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\mathcal{P}\int_0^t dt_1 e^{-iLt_1}\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}\end{aligned} \tag{B.9}$$

Dans ce contexte, nous allons introduire l'objet central de l'étude des équations cinétiques sans produit de convolution. Cet objet est le super opérateur de Liouville défini par :

$$\Sigma(t) = i\int_0^t dt_1 e^{-iLt_1}\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q} \tag{B.10}$$

En utilisant l'Eq.(B.10), la relation Eq.(B.5) devient finallement :

$$\mathcal{U}^\dagger_{PQ}(t) = \mathcal{P}\rho_c e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q}(1-\Sigma(t))^{-1} + \mathcal{U}^\dagger_{PP}(t)\Sigma(t)(1-\Sigma(t))^{-1} \tag{B.11}$$

A ce stade, l'évolution de $\mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t)$ s'obtient en reportant l'Eq.(B.11) dans l'Eq.(B.2). On en déduit :

$$\begin{aligned}\partial_t \mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t) = i\mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t)\mathcal{P}L\mathcal{P} &+ i\mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t)\Sigma(t)(1-\Sigma(t))^{-1}\mathcal{Q}L\mathcal{P} \\ &+ i\mathcal{P}\rho_C e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q}(1-\Sigma(t))^{-1}\mathcal{Q}L\mathcal{P}\end{aligned} \tag{B.12}$$

Compte tenu de la définition de l'opérateur $\Sigma(t)$, on remarque immédiatement que $\Sigma(t)\mathcal{Q} = \Sigma(t)$. Ceci permet de simplifier l'équation précédente si bien que l'évolution de la projection du super opérateur d'évolution est gouvernée par une équation locale en temps de la forme :

$$\partial_t \mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t) = i\mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t)\mathcal{L}(t) + \mathcal{F}(t) \tag{B.13}$$

avec :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(t) &= \mathcal{P}(1-\Sigma(t))^{-1}L\mathcal{P} \\ \mathcal{F}(t) &= i\mathcal{P}\rho_C e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q}(1-\Sigma(t))^{-1}L\mathcal{P} \\ \Sigma(t) &= i\int_0^t dt_1 e^{-iLt_1}\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q}\end{aligned} \tag{B.14}$$

Ainsi, l'Eq.(B.13) montre que la dynamique de la partie pertinente du super opérateur d'évolution est gouvernée par un Liouvillien effectif qui dépend du temps. De plus, l'existence de corrélations statistiques initiales entraîne l'apparition d'une force supplémentaire qui varie au cours du temps. A ce stade, on notera que l'Eq.(B.13) est exacte. Cependant, son existence est reliée à la condition fondamentale de la définition de l'opérateur inverse $(1-\Sigma(t))^{-1}$. Ce dernier existe si et seulement si il admet un développement en série de Taylor. Il a été montré qu'un tel développement est toujours possible dans la limite des temps courts ainsi que pour un couplage ΔH assez faible. Malheureusement, la condition d'existence peut être violée dans le cas d'un fort couplage avec le bain thermique.

Sans exposer les détails des calculs, on montre après quelques manipulations algébriques que $\Sigma(t)$ est défini par le système de deux équations couplées suivant :

$$\begin{aligned}\Sigma(t) &= i\int_0^t dt_1 \mathcal{U}^{\dagger}(-t_1)\mathcal{P}Le^{i\mathcal{Q}Lt_1}\mathcal{Q} \\ e^{i\mathcal{Q}Lt}\mathcal{Q} &= \mathcal{U}^{\dagger}(t)\mathcal{Q} - \mathcal{U}^{\dagger}(t)\Sigma(t)\end{aligned} \tag{B.15}$$

où $\mathcal{U}^{\dagger}(t) = \exp(iLt)$ est le super opérateur d'évolution. En effectuant un développement de Dyson de cet opérateur par rapport au couplage ΔH, on montre alors que l'équation cinétique sans produit de convolution à l'ordre deux des perturbations se met sous la forme :

$$\partial_t \mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t) = i\mathcal{U}^{\dagger}_{PP}(t)(L_A + \delta\mathcal{L}(t)) + \mathcal{F}(t) \tag{B.16}$$

où $\mathcal{F}(t)$ est donnée par l'Eq.(7.41) et où :

$$\delta\mathcal{L}(t) = i\int_0^t dt_1 < \mathcal{U}^{\dagger}_0(-t_1)\Delta L\mathcal{U}^{\dagger}_0(t_1)\Delta L > \tag{B.17}$$

L'équation Eq.(B.16) définie l'équation fondamentale de la théorie des équations maîtresses sans produit de convolution.