

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/TH/06/2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : PHYSIQUE THEORIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Fawzia RADJAI

Intitulé

**Susceptibilité Magnétique du Modèle de Type-
Ising pour la Conversion de Spin en 2D: Etude
par La Dynamique des Clusters de MC.**

Soutenu le 22 / 06 /2022 devant le jury composé de:

| | | |
|-------------------------|----------------------|------------|
| H'mida LATELLI (Prof.) | Université de M'sila | Président |
| Abboud METATLA (MC (A)) | Université de M'sila | Rapporteur |
| Siham KALLI (MC (A)) | Université de M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

* وما توفيقني الا بالله عليه توكلت واليه اُنيب *

صدق الله العظيم

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur de mémoire, Monsieur Abboud METATLA pour son intérêt et son suivi de mon travail, j'ai un grand plaisir d'être enseigner par ce grand monsieur et travailler avec lui.

J'adresse mes profonds remerciements aux membres du jury du discussion, le Professeur H'mida LATELLI , qui m'a fait l'honneur d'être le président de mon Jury de mémoire, Je tenais donc à le remercier pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie Dr. Siham KALLI pour avoir acceptée d'être examinateur de ce travail .Je la remercie aussi pour son enseignement durant la préparation du Master avec une très grande compétence.

Je voudrais adresser un remerciement à tous le corps professoral du Master de physique théorique, pour leur soutien et pour leur patience. Merci à vous tous mes professeurs.

J'ai rencontré sur mon chemin des personnes avec qui j'ai passé de bons moments, je les remercie tous, collègues du Master de Physique théorique.

Fawzia RADJAI

Dédicace

* وما توفيقني الا بالله عليه توكلت واليه أنيب *

صدق الله العظيم

Ce mémoire s'est rédigé en une bonne partie à la maison avec l'encouragement continu, le soutien et moral constant et la bienveillance sensationnelle de ma tendre très chère mère et mon adorable aimable père. Merci à vous deux pour tout ce que vous avez fait pour moi
durant tout le parcours de ma vie et grâce auquel je le présente aujourd'hui.

Mille merci à tous mes frères et sœurs en particulier *Yacin, Zakaria, Abla* et *Hassna* bien que les très grandes choses que vous m'avez présentées et que je n'oublierai jamais,
Merci à tous les membres de ma grande famille pour leur encouragement en particulier les fleurs.

À mes très chers parents

À toute ma famille

À mon amie Latifa

À tous ceux qui m'ont aidée

À tous ceux qui j'aime

Je vous dédie ce Manuscrit

Table des matières

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIF DU MEMOIRE | 1 |
| CHAPITRE I: | |
| LA CONVERSION DE SPIN DANS LES MOLECULES BISTABLES | |
| I.1 PHENOMENE DE CONVERSION DE SPIN | 4 |
| I.2 TYPES DE CONVERSION DE SPIN..... | 5 |
| I.3 RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS ET OUTILS DE PHYSIQUE STATISTIQUE | 6 |
| I.3.1 L'OPERATEUR DENSITE | 6 |
| I.3.2 VALEUR MOYENNE | 6 |
| I.3.3 L'ENTROPIE STATISTIQUE | 6 |
| I.3.4 ENSEMBLES STATISTIQUES | 7 |
| I.3.4.1 ENSEMBLE MICROCANONIQUE | 7 |
| I.3.4.2 ENSEMBLE CANONIQUE..... | 8 |
| I.3.4.3 ENSEMBLE GRAND CANONIQUE | 8 |
| CHAPITRE II: | |
| MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA CONVERSION DE SPIN | |
| II.1 MODELE D'ISING EN 1D..... | 11 |
| II.2 MODELE D'ISING EN 2D..... | 12 |
| II.2.1 APPROXIMATION DE CHAMP MOYEN DE WEISS | 13 |
| II.2.2 SOLUTION D'ONSAGER..... | 16 |
| II.3 MODELE DE TYPE ISING SIMPLE..... | 17 |
| CHAPITRE III: | |
| DYNAMIQUE DE METROPOLIS ET DYNAMIQUE DES CLUSTERS DE SWENDSEN-WANG | |
| III.1 PRINCIPE DE SIMULATION..... | 20 |
| III.2 PETIT HISTOIRE DE SIMULATION DE MONTE CARLO | 20 |
| III.3 INTRODUCTION DE L'ESTIMATEUR-ECHANTILLONNAGE DE L'ESPACE DES PHASES | 21 |
| III.3.1 L'ESTIMATEUR DES MOYENNES THERMODYNAMIQUES..... | 21 |
| III.3.2 ECHANTILLONNAGE ALEATOIRE (RANDOM SAMPLING) | 21 |
| III.3.3 ECHANTILLONNAGE D'IMPORTANCE (IMPORTANCE SAMPLING) ... | 22 |
| III.3.4 CHAINE DE MARKOV POUR ECHANTILLONNER LE SYSTEME A L'EQUILIBRE | 22 |
| III.3.4.1 EQUATION MAITRESSE..... | 22 |
| III.3.4.2 TAUX D'ACCEPTATION..... | 23 |
| III.4 ALGORITHMES DE SIMULATION | 24 |
| III.4.1 ALGORITHME DE METROPOLIS..... | 24 |
| III.4.2 IMPLEMENTATION DE L'ALGORITHME METROPOLIS | 24 |

| | |
|---|-----------|
| III.4.2.1 MOYENNE THERMIQUE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE | 27 |
| III.4.3 ALGORITHME DE SWENDSEN AND WANG | 28 |
| III.4.4 IMPLEMENTATION DE L'ALGORITHME SWENDSEN - WANG..... | 29 |

CHAPITRE IV:

RESULTATS DES MESURES NUMERIQUES ET DISCUSSION

| | |
|--|-----------|
| IV.1 CARACTERISTIQUES GENERALES DES SYSTEMES SIMULES..... | 32 |
| IV.2 RESULTATS DES SIMULATIONS SUR LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE | 32 |
| CONCLUSION GENERALE | 36 |
| REFERENCES..... | 38 |

**INTRODUCTION GENERALE ET
OBJECTIF DU MEMOIRE**

INTRODUCTION GENERAL ET OBJECTIF DU MEMOIRE

L'électronique mobile, Internet, l'intelligence artificielle, le big data et le calcul haute performance ont posé un défi majeur au stockage et au traitement des données : le volume d'informations numériques à travers le monde double tous les deux ans, atteignant 44 zettaoctets ($4,4 \times 10^{10}$ téraoctets) en 2020[1] par exemple, donc il est nécessaire et urgent de développer des techniques et des moyens qui permettent le haute densité de stockage de l'information. Parmi ces moyens, il y a ceux qui visent le stockage des données au niveau moléculaire. Dans ce contexte, la stratégie basée sur le concept de bistabilité moléculaire de certains complexes de métaux de transition $3d^n$ ($4 < n < 7$), montrent la capacité de ces complexes moléculaires à changer leur états électronique par une transition réversible «Haut Spin (HS) \leftrightarrow Bas Spin (BS)» sous l'influence d'une perturbation externe (par exemple la température (T), la pression (P), rayonnement, champ magnétique(B)). Ce phénomène est appelée la conversion de spin (Spin Crossover), la transition entre les deux états électroniques implique des changements importants de la structure cristalline, des longueurs de liaison et du volume moléculaire. Par conséquent, le changement de l'état de spin s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que les propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques[2], les effets les plus spectaculaires sont la commutation du comportement magnétique (par exemple la transition paramagnétique \leftrightarrow diamagnétique) et les modifications profondes des propriétés optiques , qui ont rendu ces composés très attrayants en raison de leur potentiel d'application comme dispositifs de commutation et de capteurs, de stockage des données ou d'affichages magnéto-optiques.

Parmi les modèles théoriques développés pour l'étude des matériaux à conversion de spin, celui dit de type-Ising est le plus utilisé : c'est un modèle à niveaux discret simple à adapter pour les différents types de la conversion. Ce modèle à une solution exacte à 1D, en 2D et plus en fait recours aux simulations Monte Carlo (MC) pour étudier le modèle. Les techniques MC sont largement connues comme outil puissant pour l'étude des systèmes réels.

Ce mémoire vise l'étude de la susceptibilité magnétique d'un système à conversion de spin, à travers le modèle de type-Ising en 2-D par les techniques MC via la dynamique des clusters de Swendsen-Wang, il est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction du phénomène de transition de spin. Tout d'abord, des notions générales sur la transition de spin sont rappelées, accompagnées de rappel sur quelques notions de base et outils de physique statistique sur lesquels notre étude repose.

INTRODUCTION GENERAL ET OBJECTIF DU MEMOIRE

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de système des spins en interactions, on a présenté le modèle d'Ising qui décrit ce système, et présente le grand avantage que l'on en connaît une solution exacte à une et deux dimensions ensuite on a passé à l'étude du modèle de type-Ising pour les systèmes à conversion de spin.

Le troisième chapitre expose les techniques de simulation MC, avec un accent particulier sur les algorithmes de Metropolis et de clusters de Swendsen -Wang .Tout se fait dans le cadre de la description canonique.

Le dernier chapitre contient les résultats des simulations et leurs discussions.

La fin de cette thèse sera consacrée à la conclusion.

CHAPITRE I:
LA CONVERSION DE SPIN DANS
LES MOLECULES BISTABLES

I.1 Phénomène de conversion de spin

Le phénomène de conversion de spin (spin crossover SCO) a été découvert par Cambi et ses collaborateurs en 1931 [3,4] par l'observation d'un comportement magnétique inusuel sur une série de complexes Fe(III). Le premier composé de Co(II) présentant un comportement de conversion de spin a été présenté par Stouffer et *al.* en 1961 [5], suivi par la découverte du premier composé de Fe(II) qui manifeste une conversion de spin par Madeja et König.

La majorité des complexes de conversion de spin connus aujourd'hui ont le Fe(II) octaédrique comme ion métallique central ($3d^6$) [6]. Dans une symétrie octaédrique l'ion du Fe(II) peuvent adopter deux états électroniques différents selon l'occupation des d orbitales divisées en sous-ensembles e_g et t_{2g} (Figure I.1). Lorsque le champ de ligands est assez grand devant l'énergie d'appariement des électrons de la couche (d) [7,8], les électrons ont tendance à suivre le principe d'exclusion de Pauli et à occuper les orbitales de t_{2g} d'énergie inférieure de manière anti-parallèle, et la configuration de l'ion métallique central est bas spin (BS) (Figure I.1-b). En revanche, si le champ de ligands est petit devant l'énergie d'appariement, cela signifie qu'elle devient plus favorable énergétiquement pour les électrons appariés dans le t_{2g} pour surmonter la barrière d'énergie et occuper le niveau e_g , c'est l'état haut spin (HS) (Figure I.1-a).

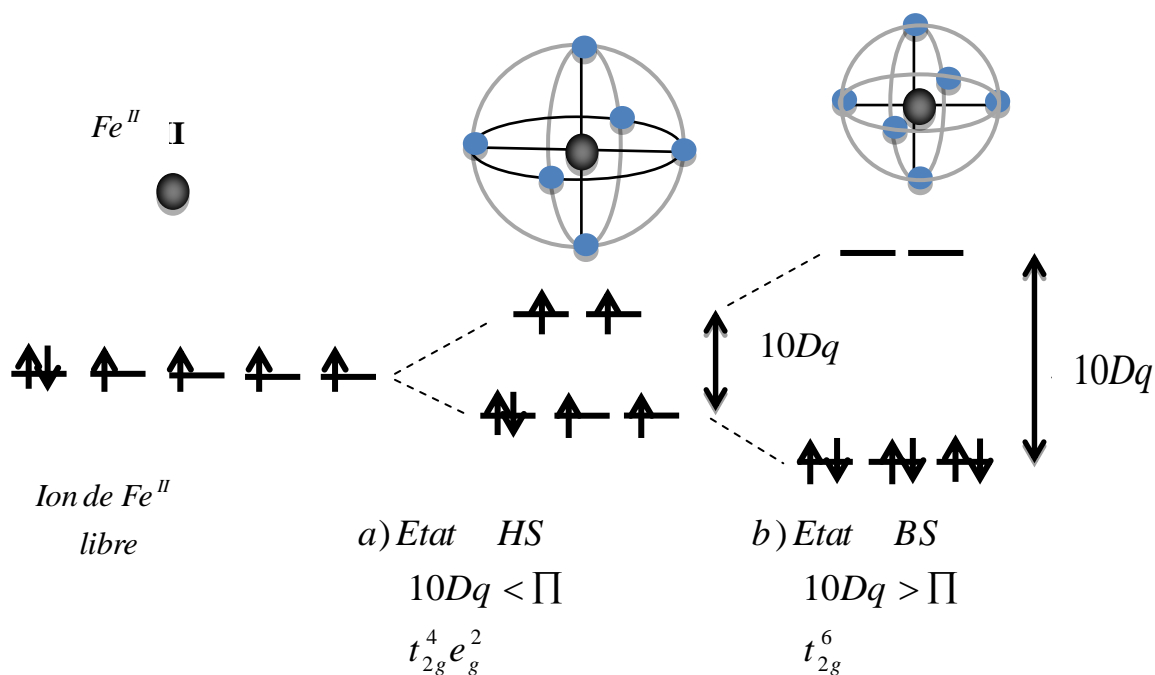


Figure I.1 : Levée de dégénérescence et configuration électronique des deux états: a) HS et b) BS dans le cas d'un complexe octaédrique du Fe^{II} .

I.2 Types de conversion de spin

La détection de la conversion de spin peut être mise en œuvre d'une manière simple en mesurant la fraction molaire de l'état HS (n_{HS}) ou l'état BS (n_{BS}) en fonction de la température T [3], il est donc possible de représenter la dépendance de n_{HS} en fonction de T pour obtenir la courbe de la conversion de spin [9]. A partir de cette courbe nous pouvons distinguer nombreux types de conversion de spin.

Comme le montre la (**Figure I.2**), le changement d'état de spin peut se produire selon différentes formes qui traduisent la présence d'une forte coopérativité ou pas [5,10]. Les transitions de spin graduelles correspondent à des systèmes dont les ions métalliques sont en interaction très faible (**Figure I.2-a**) [11]. Par contre, une transition abrupte est le signe d'un système beaucoup plus coopératif possédant des interactions très fortes (**Figure I.2-b**) [5]. Lorsque les forces des interactions coopératives sont fortes, la transition peut être aussi accompagnée d'un cycle d'hystérésis (**Figure I.2-c**), celle-ci conférant au système un effet mémoire considérable sur une intervalle de températures qui pourrait être mis à profit dans l'élaboration de dispositifs de stockage d'information ou d'affichage numérique ou de commutation moléculaire. De façon générale, la présence d'une hystérésis peut être à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau [6]. La conversion de spin peut aussi s'effectuer en deux étapes (**Figure I.2-d**), la courbe de conversion présente au voisinage de $n_{HS} = 0.5$ un palier presque horizontal, ceci vient, généralement en plus des interactions coopératives, de la présence des interactions de courte portée entre les ions métalliques voisins.

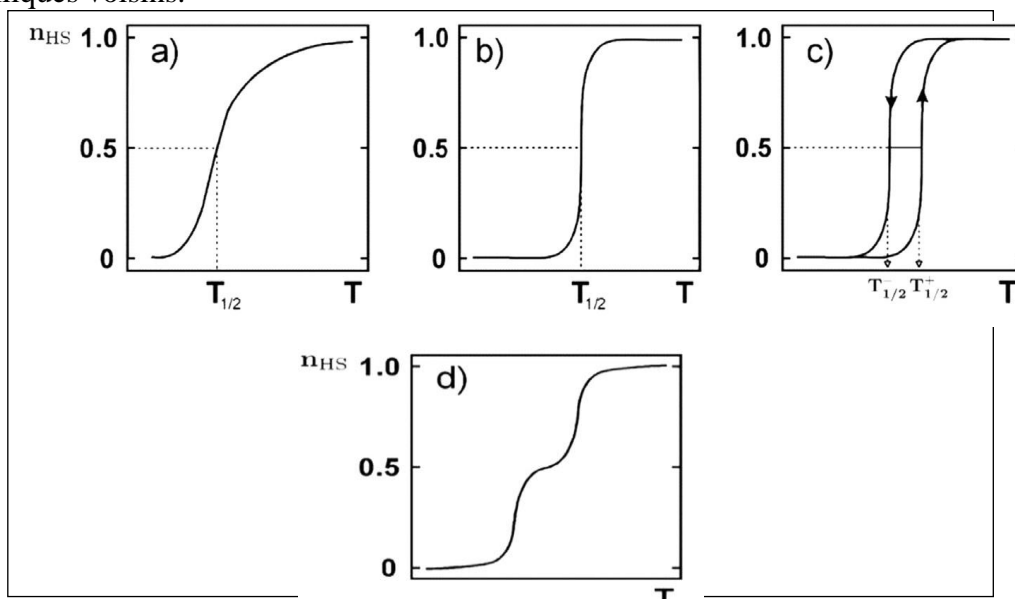


Figure I.2: Représentation schématique des principales courbes SC. **a)** Transition graduelle, **b)** transition abrupte, **c)** boucle d'hystérésis, **d)** transition en deux étapes.

I.3 Rappel de quelques notions et outils de physique statistique

I.3.1 L'opérateur densité

L'opérateur densité est un outil commode permettant de donner une expression simple et compacte aux propriétés du système [12].

Considérons un système qui peut se trouver dans un quelconque des états (purs) d'un ensemble $\{|\psi_m\rangle; m=1,2,\dots\}$ chacun de ces états ayant une certaine probabilité d'être réalisé : $\{P_m; m=1,2,\dots\}$.

Avec $\sum_m P_m = 1$; $0 \leq P_m \leq 1$ pour tous m .

L'opérateur densité $\hat{\rho}$ associé au mélange statistique $\{|\psi_m\rangle, P_m\}$ est défini par [13] :

$$\hat{\rho} = \sum_m P_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m| \quad (\text{I.1})$$

La matrice densité a les propriétés suivantes :

$$Tr(\hat{\rho}) = 1 ; \hat{\rho}^2 = \hat{\rho} ; \hat{\rho}^+ = \hat{\rho} \quad (\text{I.2})$$

Considérons le cas particulier où le mélange statistique ne comporte qu'un seul ket $|\psi\rangle$, de probabilité 1. Le système se trouve alors dans l'état pur. L'opérateur-densité $\hat{\rho}$ donne dans ce cas :

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{I.3})$$

I.3.2 Valeur Moyenne

On définit la valeur moyenne d'une grandeur physique A au sens de la mécanique quantique par :

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (\text{I.4})$$

La valeur moyenne d'un opérateur A s'exprime simplement grâce à l'opérateur densité [14], par:

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_n \langle n|\hat{A}|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle \\ &= \sum_n \langle n|\hat{A}\hat{\rho}|n\rangle = Tr(\hat{\rho}\hat{A}) \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

I.3.3 L'entropie statistique

On considère un système quelconque. En mécanique statistique, une grandeur qui joue un rôle très important est l'entropie statistique défini par [15] :

$$S = -K_B \sum_l P_l \ln P_l \quad (\text{I.6})$$

Où P_l est la probabilité de l'état microscopique l du système et K_B la constante de Boltzmann.

Boltzmann a déduit qu'on pouvait exprimer l'entropie statistiquement sous la forme :

$$S = K_B \ln(\Omega) \quad (I.7)$$

Où (Ω) est le nombre de configurations microscopiques.

En physique statistique quantique, la définition de l'entropie statistique doit reposer sur l'opérateur densité sous forme :

$$S(\hat{\rho}) = -K_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (I.8)$$

I.3.4 Ensembles statistiques

L'étude d'un problème concret en physique statistique nécessite en premier lieu une définition précise du cadre dans lequel cette étude va se placer : il faut définir le système que l'on va étudier et les contraintes extérieures sur ce système. L'ensemble statistique correspondant sera alors utilisé pour établir des relations entre les grandeurs observables du système [16]. Trois cas sont étudiés.

I.3.4.1 Ensemble microcanonique

Nous considérons un système de N objet microscopiques identiques : atomes, molécules, ions ou spins isolés, donc leurs énergie totale E est une constante, N est supposé fixé (système fermé).

Un système avec ces propriétés est appelé un ensemble microcanonique. Les micro-états qui sont accessibles au système sont pour lesquels l'énergie totale E appartient à l'intervalle $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E$. Tous les micro-états sont équiprobables puisque il y a équilibre statistique.

Si Ω est le nombre de micro-états accessibles, la probabilité de trouver un système dans un micro-état donné est égale à $\frac{1}{\Omega}$ [13], sa matrice densité est donnée par:

$$\rho_{mc} = \sum_n p(E_n) |n\rangle \langle n| \quad (I.9)$$

$$P(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ 0 & \text{dans tout les cas} \end{cases} \quad (I.10)$$

Avec $\Omega = \Omega(E, N, V)$

L'entropie statistique d'un système isolé est donc:

$$\begin{aligned} S &= -K_B \sum_l P_l \ln P_l = K_B \sum_l \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \\ &= K_B \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \sum_l 1 = K_B \ln \Omega \end{aligned} \quad (I.11)$$

Remarque

-L'entropie est une fonction extensive i.e. proportionnelle à N . C'est une propriété additive

-Elle a les dimensions de K_B c'est à dire d'une énergie divisé par la température,

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / k}$$

La valeur moyenne d'une grandeur physique A via:

$$\langle A \rangle = \sum_m A_m P_m = \frac{1}{\Omega} \sum_{m=1}^{\Omega} A_m \quad (\text{I.12})$$

I.3.4.2 Ensemble canonique

Considérons un système (S) en contact thermique avec un autre système (R) beaucoup plus gros que lui, l'on appelle le réservoir. Le système (S) peut échanger de l'énergie avec le réservoir mais pas d'échange de matière [17,18].

La matrice densité dans ce cas, un ensemble canonique, est donnée en fonction de l'Hamiltonien du système par [19,20]:

$$\hat{\rho}_c = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} ; \quad \beta = \frac{1}{K_B T} \quad (\text{I.13})$$

Avec Z est la fonction de partition:

$$Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \quad (\text{I.14})$$

La connaissance de cette fonction permet de décrire les grandeurs physiques fondamentales [15].

- Energie moyenne:

$$\bar{E} = \langle H \rangle = \text{Tr} (\rho_c H) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{I.15})$$

- La capacité calorifique est:

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{K_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (\text{I.16})$$

- Entropie canonique:

$$\begin{aligned} S(\hat{\rho}_c) &= -k_B \text{Tr} (\hat{\rho}_c \ln \hat{\rho}_c) \\ &= \frac{K_B}{Z} \sum_{\ell} \left[\beta E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} + e^{-\beta E_{\ell}} \ln Z \right] \\ &= \frac{1}{T} (\bar{E} + K_B T \ln Z) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

- Energie libre:

$$F = -K_B T \ln Z \quad (\text{I.18})$$

Cette définition permet de réécrire l'entropie sous la forme:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{F}{T} \quad (\text{I.19})$$

I.3.4.3 Ensemble grand canonique

En revenant à la situation de système (S) avec le réservoir dans le paragraphe précédent, et supposant que plus de l'échange de l'énergie il y a aussi échange de la matière (de particules) avec le système (S). Une telle situation est appelée ensemble grand canonique [21].

CHAPITRE I: LA CONVERSION DE SPIN DANS LES MOLECULES BISTABLES

La matrice densité dans ce cas est:

$$\hat{\rho}_{gc} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}_1 - \mu N_1)}}{Z_{gc}} \quad (\text{I.20})$$

Où H , l'Hamiltonien du système, μ est le potentiel chimique du réservoir, qui est définie par la relation:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \quad (\text{I.21})$$

On définit la grande fonction de partition Z_{gc} par:

$$Z_{gc} = Tr \left[e^{-\beta(H_1 - \mu N_1)} \right] \quad (\text{I.22})$$

Qu'elle peut s'exprimer en fonction de la fonction de partition canonique par la relation:

$$Z_{gc} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_C \quad (\text{I.23})$$

On rappelle ici quelques formules utiles des grandeurs physiques [22,15]

- Le nombre moyen de particule \bar{N} vaut:

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} = K_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \quad (\text{I.24})$$

- L'énergie moyenne vaut \bar{E} :

$$\bar{E} = \mu \bar{N} - \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} = K_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \quad (\text{I.25})$$

- Entropie grand canonique:

$$S(\hat{\rho}_{gc}) = -k_B Tr(\hat{\rho}_{gc} \ln \hat{\rho}_{gc}) = \frac{1}{T} (\bar{E} - \mu \bar{N}) + K_B \ln Z_{gc} \quad (\text{I.26})$$

- Une nouvelle fonction appelée "grand potentiel" J par :

$$J = -K_B T \ln Z_{gc} \quad (\text{I.27})$$

CHAPITRE II:

**MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-
ISING POUR LA CONVERSION DE SPIN**

CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA CONVERSION DE SPIN

L'étude du phénomène de transitions de phase des systèmes de spin en interaction est basée sur le modèle d'Ising qui décrit ces systèmes. C'est le modèle le plus simple pour montrer la transition magnétique et qui fait l'objet de ce chapitre. Le principal intérêt du modèle d'Ising réside dans le fait qu'il est traitable exactement en dimension un et deux, Ce modèle fut introduit en 1925 par Ising [23,24], et connu un grand succès en physique, surtout après l'obtention de sa solution exacte a deux dimensions par Onsager en 1944 [25,18,26].

II.1 Modèle d'Ising en 1D

Pour un système linéaire d'Ising de N particules se referme sur lui-même au bout de N spins, c'est-à-dire que le spin $N + 1$ et le spin 1 sont en fait une seule et même entité (Figure: II.1)

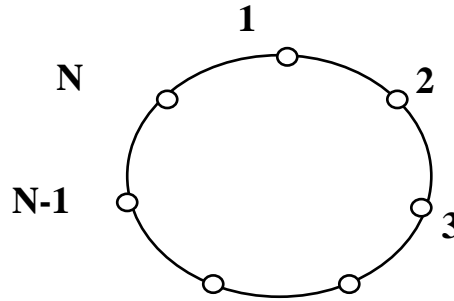


Figure II.1:Boucle fermée de N spins

On peut calculer l'énergie interne U en se déplaçant le long de la chaîne, On a:

$$U = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{II.1})$$

Avec $S_1 = S_{N+1}$ Qu'on peut réécrire sous l'expression équivalente:

$$U = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N \frac{S_i + S_{i+1}}{2} \quad (\text{II.2})$$

Chaque spin indice i ne peut prendre que deux valeurs, $+1$ et -1 . Le système comporte donc 2^N états différents

La fonction de partition est donnée par les 2^N termes:

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \prod_i \exp\left(\beta \left(JS_i S_{i+1} + \frac{1}{2} B (S_i + S_{i+1}) \right)\right) \quad (\text{II.3})$$

Que l'on peut réécrire formellement comme un produit de matrice T :

**CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA
CONVERSION DE SPIN**

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} T(S_1, S_2) T(S_2, S_3) \dots T(S_N, S_1) \quad (\text{II.4})$$

Ou $T(S_1, S_2)$ est donnée par l'expression:

$$T(S_1, S_2) = \exp\left(\beta\left(JS_1S_2 + \frac{1}{2}B(S_1 + S_2)\right)\right) \quad (\text{II.5})$$

Considérée comme une matrice 2×2 , appelée matrice de transfert, T et s'écrit explicitement:

$$T = \begin{pmatrix} \exp\beta(J+B) & \exp-\beta J \\ \exp-\beta J & \exp\beta(J-B) \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

C'est parce que nous pouvons exprimer la fonction de partition comme la trace de la matrice produit des N exemplaires de T , on obtient donc :

$$Z = \text{Tr}(T^N) \quad (\text{II.7})$$

Les deux valeurs propres de la matrices de transfert (les éléments diagonaux) sont:

$$\lambda_{\pm} = \exp\beta J \left(\cosh\beta B + \sqrt{\sinh^2\beta B + \exp(-4\beta J)} \right) \quad (\text{II.8})$$

Comme $\lambda_+ > \lambda_-$, la fonction de partition est dominée par le terme λ_+^N . On remarque que pour un champ nul, la plus grande valeur propre se réduit à $2\cosh(\beta J)$. Pour calculer la magnétisation par spin dans le système, on utilise la relation:

$$m = \frac{M}{m} = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right) = \frac{K_B T}{\lambda_+} \frac{\partial \lambda_+}{\partial B} \quad (\text{II.9})$$

$$m = \frac{\sinh(\beta B)}{\sqrt{\sinh^2(\beta B) + \exp(-4\beta J)}} \quad (\text{II.10})$$

Pour produire une magnétisation à température finie, il faut obligatoirement un champ H non nul, cela signifie qu'il n'y a pas de transition de phase a une seule dimension.

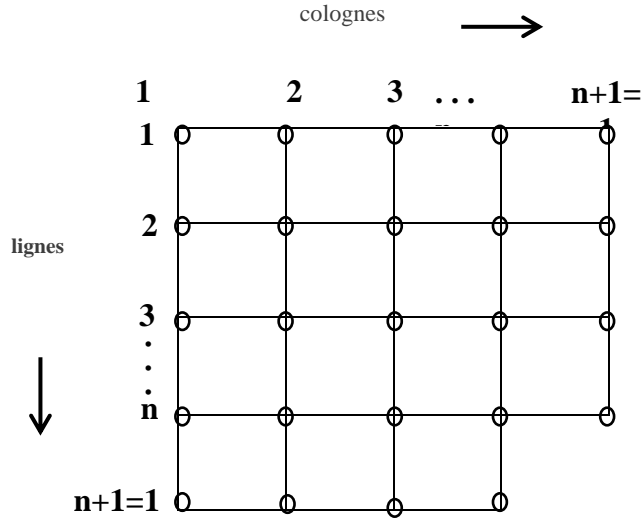
II.2 Modèle d'Ising en 2D

Nous considérons système de $N = L^2$ spins sur un réseau carré où L est le nombre de sites de réseau dans chaque direction. Chaque spin S_i ne peut prendre que deux valeurs possibles $S_i = +1$ (HS) et $S_i = -1$ (BS). Chaque spin n'interagit qu'avec ses 4 voisins les plus proches et aussi avec un champ magnétique B . L'Hamiltonien du système s'écrit dans ce cas [25]:

**CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA
CONVERSION DE SPIN**

$$H_{Is} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{II.11})$$

Ou la somme s'effectue sur les paires de spins les plus proches $\langle i, j \rangle$ et l'énergie de couplage définie entre ses paires de spins voisins est J . Si $J > 0$, l'interaction est dite ferromagnétique et si $J < 0$ l'interaction est dite antiferromagnétique(**FigureII.2**).



FigureII.2: Représentation du Model d'Ising en deux dimension

II.2.1 Approximation de champ moyen de Weiss

Dans le modèle Ising, chaque spin interagit à la fois avec le champ magnétique externe et celui créé par les spins voisins. Le champ magnétique créé par les spins est évidemment une variable dynamique. L'approximation du champ moyen consiste à remplacer le champ magnétique créé par les spins par sa moyenne thermique [23,16]. Cette substitution donne lieu à une interaction entre tous les spins, de sorte que la solution du champ moyen est essentiellement équivalente pour résoudre le modèle dans la limite de D dimensions: pour un réseau infini dimensionnel, la solution du champ moyen est alors exacte. Bien que cette limite puisse paraître artificielle et éloignée des caractéristiques physiques réelles des aimants, nous verrons néanmoins que la solution de champ moyen est capable de capturer les principales propriétés de transition de phase dans le modèle d'Ising, d'une manière particulièrement simple et suffisamment précise [21,22,27]. Soit l'Hamiltonien:

$$H_{Is} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i \quad (\text{II.12})$$

Et prenons:

$$m = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle \quad (\text{II.13})$$

**CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA
CONVERSION DE SPIN**

Et exprimons le produit des spins comme:

$$\begin{aligned} S_i S_j &= (S_i - m + m)(S_j - m + m) \\ &= m^2 + m(S_i - m) + m(S_j - m) + (S_i - m)(S_j - m) \end{aligned}$$

L'approximation du champ moyen consiste à négliger le terme $(S_i - m)(S_j - m)$ complètement, en remplaçant le précédent Hamiltonien par:

$$H_{Is} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i \cong -J \sum_{\langle i,j \rangle} [-m^2 + m(S_i + S_j)] - B \sum_i S_i \quad (\text{II.14})$$

Le premier terme peut être exprimé comme suit:

$$-\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (-m^2) = \frac{1}{2} J q m^2 \sum_i = \frac{1}{2} J N q m^2, \quad (\text{II.15})$$

Ou

$$-\frac{J}{2} m \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i + S_j) = -J q m \sum_i S_i \quad (\text{II.16})$$

Où q est le nombre de coordination du réseau, c.-à-dire le nombre de voisins q :

$$H_{cm} = N \frac{Jq}{2} m^2 - (Jqm + B) \sum_i S_i \quad (\text{II.17})$$

Et la fonction de partition est donnée par :

$$\begin{aligned} Z_N^{cm} &= \sum_{\{S\}} e^{-\beta H_{cm}} = e^{-\frac{1}{2} N J q m^2} \left(\sum_{S=\pm 1} e^{(Jqm+B)S} \right)^N \\ &= e^{\frac{1}{2} N J q m^2} [2 \cosh(Jm + B)]^N \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

L'énergie libre par spin est exprimée par :

$$F^{cm} = -\frac{1}{N} K_B T \ln Z_{cm} = \frac{1}{2} J q m^2 - \frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(Jm + B)] \quad (\text{II.19})$$

Et l'aimantation moyenne par spin :

$$m = -\frac{\partial F}{\partial B} = \tanh(Jqm + B) \quad (\text{II.20})$$

Plaçons nous à $B = 0$ l'aimantation devient :

**CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA
CONVERSION DE SPIN**

$$m = \tanh(Jqm) \quad (\text{II.21})$$

En général, on résout graphiquement cette fonction: on cherche l'intersection de deux courbes

$y_1 = m$ et $y_2 = \tanh Jqm$. pour une valeur de T donnée, il y'a deux intersections symétriques $\pm m$ (**Figure II.3**), la résolution fournit l'expression de l'aimantation en fonction de la température met en évidence que $m = 0$, $T < T_c$ avec $T_c = \frac{Jq}{K_B}$.

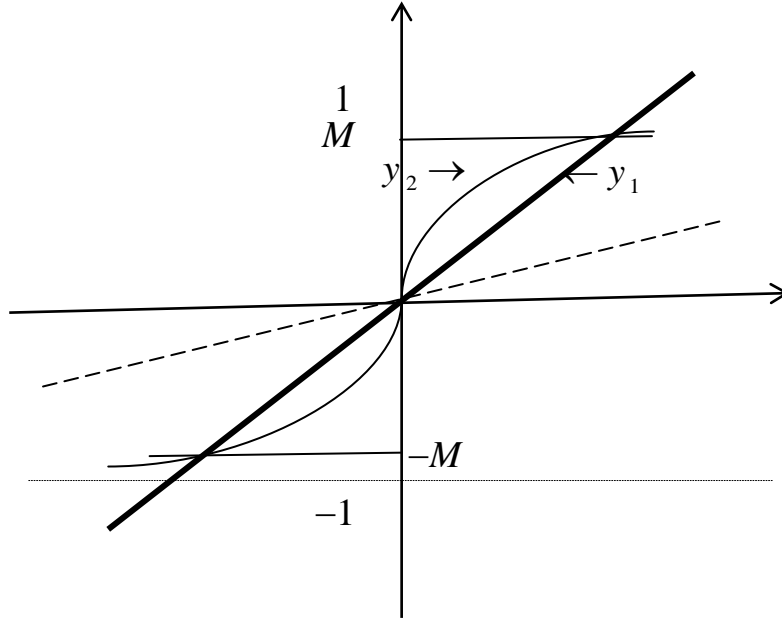


Figure II.3: Solution graphique de l'équation

D'un autre coté on a : $\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \dots$, ce qui donne :

$$m_0 = \beta Jq m_0 - \frac{1}{3}(\beta Jq)^3 m_0^3 \quad (\text{II.22})$$

Et si on s'arrête au troisième ordre, on obtient:

$$m_0(T) = \pm \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

$$m_0(T) \cong (T_c - T)^{1/2}$$

On peut également calculer la susceptibilité magnétique dans cette approximation de champ moyen. La susceptibilité par spin est donnée par :

$$\chi(B, T) = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T = \frac{1 - m_0(T)^2}{K_B (T - [1 - m_0(T)^2] T_c^2)} \quad (\text{II.24})$$

En particulier, comme $m_0(T) = 0$ pour $T > T_c$, la susceptibilité se simplifie :

$$\chi(T) = \frac{1}{K_B (T - T_c)} \quad (\text{II.25})$$

Et ce pour $T > T_c$ (loi de Curie).

II.2.2 Solution d'Onsager

Onsager a obtenu la solution exacte a $d = 2$ lorsque le champ magnétique est nul ($B = 0$). Sur un réseau carré, le modèle d'Ising présente une transition de phase en $T_c = \frac{2J}{K_B \ln(1+\sqrt{2})} \approx \frac{2.269J}{K_B}$, soit environ la moitié de la valeur critique prédite par la théorie de champ moyen. Au-delà de cette température critique exacte, la magnétisation s'annule brutalement. Lorsque $T < T_c$, la magnétisation par spin m varie comme $m \sim (T_c - T)^\beta$ avec un exposant faible $\beta = 1/8$.

La susceptibilité magnétique χ diverge en T_c . On a :

$$\chi(0, T) \cong |T_c - T|^{-\gamma} \quad (\text{II.26})$$

Avec cette fois-ci un exposant $\gamma = 7/4$ différent du cas $\gamma = 1$ obtenu dans la théorie de champ moyen. La chaleur spécifique a elle aussi un comportement bien différent, elle diverge de façon logarithmique en T_c . On a

$$c_h \cong -\ln|T_c - T| \quad (\text{II.27})$$

Mais l'énergie interne est continue en T_c ce qui signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente. On assiste donc bien à une transition du second ordre.

II.3 Modèle de type Ising simple

Le modèle de type Ising est introduit pour l'étude de la conversion de spin dans les matériaux moléculaires, ces matériaux sont des bistables moléculaires. Les molécules à conversion de spin ont deux états de spin possibles, Haut Spin (HS) et Bas Spin (BS). Le passage d'un état de spin vers l'autre état est possible par plusieurs excitateurs extérieurs: la température, le champ magnétique et électrique, la pression, la lumière, Historiquement, le premier modèle de type Ising a été proposé par Wajnflasz et Pick [28].

L'Hamiltonien du modèle de type Ising décrivant le comportement de N molécules à transition de spin (assimilées à N sites) isolées sur un réseau peut s'écrire sous la forme :

$$H = \sum_i H_i = \frac{\Delta}{2} \sum_i S_i - J_{ij} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{II.28})$$

Où $S = \pm 1$ est l'état de spin fictif, avec $S = +1$ et $S = -1$ sont associés aux états HS et BS respectivement, Δ est l'énergie du champ de ligand agissant sur la molécule isolée et J la force des interactions. La première somme parcourt les N molécules du système et la deuxième somme sur les couples $\langle i, j \rangle$, parcourt toutes les paires de proches voisines dans le réseau.

Généralement on prend $\Delta > 0$. Si $J > 0$ le modèle est dit ferromagnétique, si $J < 0$, antiferromagnétique. On appellera $M = \sum_i S_i$ sa magnétisation. Noter que J et Δ ont la dimension d'une énergie.

Dans l'approximation de champ moyen l'Hamiltonien H_i s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} S_i + J S_i \langle S \rangle \quad (\text{II.29})$$

Soit :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \frac{\Delta}{2} S_i + \sum_i J S_i \langle S \rangle \quad (\text{II.30})$$

H_i a comme valeurs propres :

$$\langle S \rangle = \frac{\left[-1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J \langle S \rangle)} \right]}{\left[1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J \langle S \rangle)} \right]} \quad (\text{II.31})$$

La fonction de partition de cet Hamiltonien dans l'ensemble canonique, en tenant compte des dégénérescences g_{HS} pour l'état $S = +1$ et g_{BS} pour l'état $S = -1$, s'écrit :

**CHAPITRE II: MODELE D'ISING ET MODELE DE TYPE-ISING POUR LA
CONVERSION DE SPIN**

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_i e^{-\beta E_i} = \prod_i Z_i \quad (\text{II.32})$$

avec Z_i la fonction de partition de la molécule i , ici :

$$Z_i = g_{HS} e^{-\beta\left(-\frac{\Delta}{2} - \sum J\langle S \rangle\right)} + g_{BS} e^{-\beta\left(+\frac{\Delta}{2} + \sum J\langle S \rangle\right)} \quad (\text{II.33})$$

On a considéré que le système contient N molécules identiques, d'où :

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = (Z_i)^N \quad (\text{II.34})$$

La valeur moyenne de l'aimantation est donnée par :

$$\langle S \rangle = \text{Tr}(\rho S) = \text{Tr} \frac{\sum_i S e^{-\beta H}}{Z} \quad (\text{II.35})$$

D'où

$$\langle S \rangle = \frac{\left[-g_{HS} e^{-\beta\left(-\frac{\Delta}{2} - J\langle S \rangle\right)} + g_{BS} e^{-\beta\left(+\frac{\Delta}{2} + J\langle S \rangle\right)} \right] (Z_i)^{N-1}}{(Z_i)^N} \quad (\text{II.36})$$

Donc

$$\langle S \rangle = \left[-1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J\langle S \rangle)} \right] \left/ \left[1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J\langle S \rangle)} \right] \right. \quad (\text{II.37})$$

Où

$$\rho = \frac{e^{-\beta B}}{Z} \quad (\text{II.38})$$

est la matrice densité.

La fraction des molécules en état HS , n_{HS} est par définition:

$$n_{HS} = \frac{1}{2}(1 + \langle S \rangle) \quad (\text{II.39})$$

La température d'équilibre $T_{1/2}$ est définie par:

$$\langle S(T_{1/2}) \rangle = 0 \quad (\text{II.40})$$

d'où on obtient:

$$\Delta = K_B T_{1/2} \log \left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) \quad (\text{II.41})$$

C'est la formule qui donne la différence en énergie entre l'état (BS) et (HS) en fonction de la température d'équilibre.

CHAPITRE III:
DYNAMIQUE DE METROPOLIS ET
DYNAMIQUE DES CLUSTERS DE SWENDSEN-
WANG

III.1 Principe de simulation

Dans le chapitre suivant (4) de ce manuscrit, les moyennes thermodynamiques déterminées numériquement ont été calculées à l'aide des méthodes Monte Carlo (MC). Le principe de ces méthodes est rappelé ici. Une fois que la modélisation des interactions d'un système est décrite par un Hamiltonien H , il reste à déterminer les propriétés statistiques de ce modèle et d'en déduire les propriétés thermodynamiques. On considère par exemple, un système d'Ising dont les N degrés de liberté S_i , $i = 1, \dots, N$ sont disposés sur un réseau. La moyenne thermique $\langle A \rangle$ d'une observable A associée à une quantité physique, s'écrit à l'équilibre thermodynamique sous la forme :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} A(\{s_i\}) e^{-\beta H(\{s_i\})} \quad (\text{III.1})$$

Z associée à chaque micro état, est la fonction de partition dans l'ensemble canonique et correspond à la somme de tous les poids de Boltzmann [29] :

$$Z(\beta) = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H(\{s_i\})} \quad (\text{III.2})$$

Le calcul de la fonction de partition Z permet d'accéder à toutes les fonctions thermodynamiques pertinentes pour l'étude du système. Le problème réside dans le calcul de la somme (III.2). En effet, on connaît très peu de système en interaction dont l'expression de la fonction de partition est connue analytiquement. Numériquement, le calcul de la somme ne peut se faire directement et exactement. En effet, si par exemple, les degrés de liberté sont des spins de type Ising ($S_i = \pm 1$), le nombre de configurations accessibles pour le système est 2^N . Dans le cas d'un système relativement petit ($N = 100$) par rapport à des systèmes réels, le nombre de micro états est $2^{100} \cong 10^{30}$. En supposant pour simplifier que l'on peut déterminer une configuration de spin tous les $10^{-9} s$, le temps nécessaire pour échantillonner toutes les configurations est de l'ordre de $10^{21} s$, ce qui est beaucoup plus important que la durée d'une vie. Le calcul des moyennes thermodynamiques ne peut donc être réalisé de cette manière. Une autre approche doit être suivie, c'est la technique de Monte Carlo avec un algorithme d'échantillonnage d'importance [4,30].

III.2 Petit histoire de simulation de Monte carlo

La technique de simulation de Monte Carlo est l'un des outils informatiques utilisés pour étudier les comportements des systèmes complexes de la vie réelle et leur développement avec le temps. La technique a été introduit à la première fois dans un article coécrit avec Stanislaw Ulam en 1949[31,32], cette méthode numérique occupe une place très importante que la théorie et l'expérience dans de nombreux domaines: biologie, statistiques, sciences des matériaux, finances, chimie et physique... Cette technique est très utilisée pour étudier les phénomènes critiques et les transitions de phase. Nous allons maintenant présenter la méthode Monte Carlo et commencer par décrire quelques concepts concernant les algorithmes d'échantillonnages les plus connus de l'algorithme de Metropolis (Metropolis et *al.*, 1953) [31,33,34].

III.3 Introduction de l'estimateur-échantillonnage de l'espace des phases

III.3.1 L'estimateur des moyennes thermodynamiques

La méthode Monte Carlo consiste à choisir un échantillon qui contient les états dominants. Cette opération s'appelle l'échantillon important[24]. L'idée est de remplacer l'expression de $\langle A \rangle$ par un estimateur $\langle A \rangle_M$ qui correspond à une somme finie dans l'espace des phases, on choisit aléatoirement un nombre fini M de micro-états $\{s\}_{i=1,\dots,M}$ à partir d'une distribution de probabilité P_s . L'estimateur de la moyenne de l'observable A s'écrit sous la forme :

$$\langle A \rangle \cong \langle A \rangle_M = \frac{\sum_{s=1}^M A_s P_s^{-1} e^{-\beta H(s)}}{\sum_{s=1}^M P_s^{-1} e^{-\beta H(s)}} \quad (\text{III.3})$$

Le facteur P_s à l'itération i compense le fait que les états avec les probabilités les plus importantes vont être sélectionnés un plus grand nombre de fois que les autres durant la simulation si ces états sont échantillonnées uniformément.

III.3.2 Echantillonnage aléatoire (random sampling)

Si on choisit la même probabilité $P_s = P$ pour toutes les configurations, l'échantillonnage est uniforme, on a alors :

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{s=1}^M A_s e^{-\beta H(s)}}{\sum_{s=1}^M e^{-\beta H(s)}} \quad (\text{III.4})$$

CHAPITRE III: DYNAMIQUE DE METROPOLIS ET DYNAMIQUE DES CLUSTERS DE SWENDSEN-WANG

Ce choix est particulièrement adapté pour des moyennes thermiques réalisées avec des distributions de probabilité qui ne prennent pas de valeurs significatives pour un petit nombre de configurations et des valeurs proches de zéro pour une majorité de configurations. Si le nombre des états M d'échantillons augmente, $\langle A \rangle_M$ devient une estimation plus précise de $\langle A \rangle$, et lorsque $M \rightarrow \infty$ nous avons $\langle A \rangle_M = \langle A \rangle$.

III.3.3 Echantillonnage d'importance (importance sampling)

L'opération de choisir un échantillon qui contient les états dominants s'appelle l'échantillon important[4,35,36]. Les états de l'échantillon ne sont pas équiprobables, mais distribués selon la distribution de probabilité de Boltzmann donnée dans l'équation (III.4) qui permet d'améliorer l'estimation. Dans ce cas, l'estimation devient [15]

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{s=1}^M A_s \quad (\text{III.5})$$

Le calcul des fonctions thermodynamiques peut être fait en évitant le calcul de la fonction de partition Z et en ne considérant qu'un échantillon représentatif des configurations de plus forts poids de Boltzmann. On réalise alors une marche dirigée dans l'espace des phases de telle manière que chaque état du système apparaisse avec une probabilité égale à son poids de Boltzmann.

III.3.4 Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre

III.3.4.1 Equation maîtresse

Reprenons notre problème de mécanique statistique: nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la moyenne thermique d'une grandeur et non directement par la fonction de partition, la solution de ce problème est de générer une chaîne de configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre P_{eq} . cette mécanique est connue par processus de Markov et signifie que la transition du système de la configuration i à une autre configuration j est possible avec une probabilité de transition $W(i \rightarrow j)$ à laquelle il impose deux conditions :

- ne pas varier avec le temps.
- dépendre uniquement des propriétés du système sur les états a et b .

Ceci traduit par :

$$\sum_b W(i \rightarrow j) = 1 \quad (\text{III.6})$$

$W(i \rightarrow i)$ n'est pas obligatoirement nul.

L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maitresse suivante [30]:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_i W(i \rightarrow j)P_i - \sum_j W(j \rightarrow i)P_j \quad (\text{III.7})$$

Avec cette procédure, la simulation produise une succession de configurations avec la distribution d'équilibre de Boltzmann. Pour réaliser notre objectif, il est utile d'imposer deux nouvelles conditions au processus de Markov, notamment l'ergodicité et la balance détaillée.

- **Ergodicité**

La condition d'ergodicité est que le système peut, à partir d'un état donné, assumer tout état possible après un temps suffisamment long pendant le processus de Markov. La condition d'ergodicité n'est pas satisfaite si toutes les probabilités de transition d'un état donné sont nulles.

- **Balance détaillée**

Si le système est en équilibre, c'est-à-dire $dP_{eq}/dt = 0$, les taux de transition à partir d'un état et vers le même état sont égaux . On écrit donc:

$$\sum_i W(i \rightarrow j)P_i = \sum_j W(j \rightarrow i)P_j \quad (\text{III.8})$$

Nous appliquerons une condition supplémentaire à nos probabilités de transition qui assure que la distribution de probabilité de Boltzmann :

$$W(i \rightarrow j)P_i = W(j \rightarrow i)P_j \quad (\text{III.9})$$

C'est la condition de la balance détaillée.

III.3.4.2 Taux d'acceptation

L'équation (III.9) est plus connue sous le nom de taux d'acceptation et sous la forme suivante [33,35]:

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{P_j}{P_i} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (\text{III.10})$$

Il existe une infinité de taux de transition qui vérifie l'expression de taux d'acceptation .On peut décomposer le taux de transition en deux parties :

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\pi(i \rightarrow j) \quad (\text{III.11})$$

Où $\alpha(i \rightarrow j)$ est la probabilité de "sélection" : à partir de la configuration $\{i\}$, on tire au hasard une configuration $\{j\}$; cette nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité d'acceptante [37] $\pi(i \rightarrow j)$. L'équation devient :

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{\alpha(i \rightarrow j)\pi(i \rightarrow j)}{\alpha(j \rightarrow i)\pi(j \rightarrow i)} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (\text{III.12})$$

Parmi les choix de probabilité de sélection $\alpha(i \rightarrow j)$, on s'intéresse à celui qui mène à la dynamique de Monte Carlo le plus important qu'est présentée dans ce chapitre

III.4 Algorithmes de simulation

III.4.1 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est l'une des plus efficaces et simples solutions en ce qui concerne les problèmes de simulation en transition de phase [24,27]

Afin d'obtenir des solutions des équations ou, en d'autres termes d'obtenir le taux de transition $W(i \rightarrow j)$, notons que le processus stochastique élémentaire dans un algorithme Monte Carlo est la succession de deux étapes :

1. A partir d'une configuration i , on tire au hasard une configuration j , avec une probabilité $\alpha(i \rightarrow j)$.
2. Cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $\pi(i \rightarrow j)$.

Dans l'algorithme original de Metropolis (et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo), on choisit $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$. Dans ce cas, l'équation (III.12) se réexprime comme :

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (\text{III.13})$$

La solution choisie par Metropolis et *al.* est :

$$\pi(i \rightarrow j) = \begin{cases} e^{-\beta(E_j - E_i)} & \text{si } E_i < E_j \\ 1 & \text{si } E_i > E_j \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Comme nous allons le voir, cette solution est très efficace et simple à mettre en œuvre.

III.4.2 Implementation de l'algorithme Metropolis

D'un point de vue pratique, la mise en place de l'algorithme de Metropolis est le suivant. Une itération ou pas Monte Carlo correspond aux différentes étapes suivantes [31,30,38] :

- (1) On choisit un site i au hasard parmi les N possibilités.

CHAPITRE III: DYNAMIQUE DE METROPOLIS ET DYNAMIQUE DES CLUSTERS DE SWENDSEN-WANG

- (2) Réorienter le site choisi i aléatoirement vers une nouvelle orientation j parmi les voisins.
- (3) On calcule la différence d'énergie $\Delta E = E_j - E_i$ entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.
- (4) Si $\Delta E < 0$ la nouvelle configuration est acceptée.
- (5) Si $\Delta E > 0$, on génère alors un nombre aléatoire ζ tel que $\zeta \in [0,1]$.
- (6) Si $\zeta < \exp(-\beta\Delta E)$ la nouvelle configuration est acceptée, sinon l'ancienne configuration est conservée.
- (7) On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin.
- (8) On tire ensuite un nouveau site au hasard et on recommence la procédure. Dans la pratique, l'algorithme de Metropolis se présente de la manière suivante[35] (**Figure III.1**)

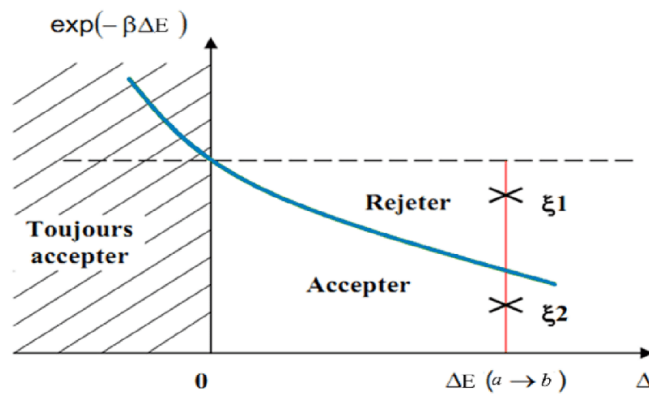


Figure III.1 : Critère d'acceptation de la méthode de Metropolis

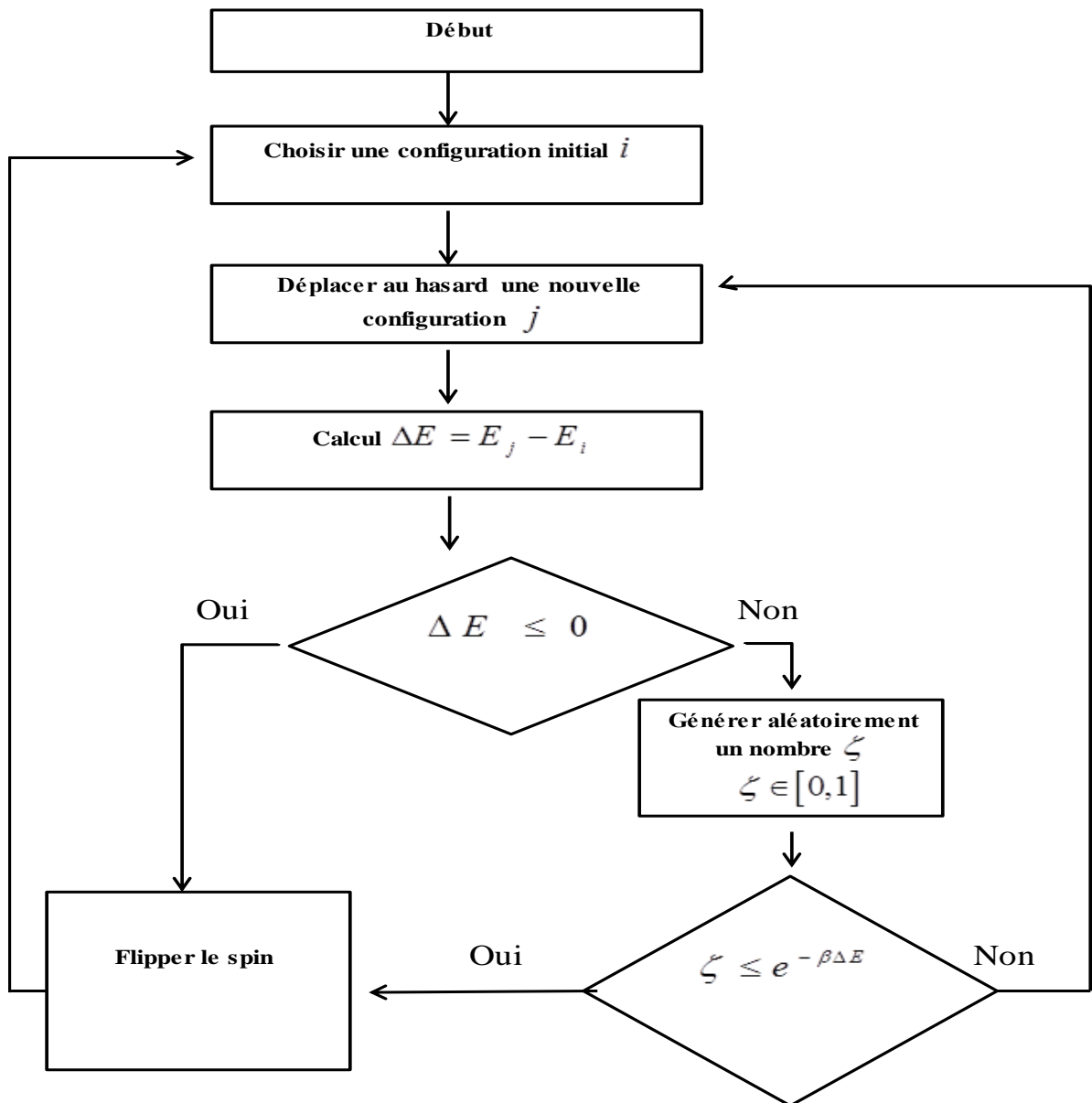


Figure III.2 : Organigramme d'un programme Monte Carlo.

III.4.2.1 Moyenne thermique à l'équilibre thermodynamique

Le calcul d'une moyenne thermique ne peut commencer que lorsque le système atteint l'équilibre.

En général, dans la simulation Monte Carlo il y a deux période[39] :

- **Thermaliser le système:** cette période consiste un nombre de steps N_1 d'équilibre pour que le système atteigne l'équilibre thermodynamique.

- **Moyenner les grandeurs physiques:** cette période consiste un nombre N_2 steps beaucoup plus important et grand que N_1 , le programme fait la sommation sur toute les configurations visitées par la simulation à chaque itération ou temps Monte Carlo (**MCS** : Monte Carlo step en Anglais) avant de commencer à prendre des statistiques.

- **L'aimantation**

Une quantité d'intérêt naturel dans le contexte d'un modèle magnétique est la magnétisation, qui est le paramètre d'ordre de la transition de phase se produisant à une température $T_c < 0$. On note par M la magnétisation total du système et par m la quantité normalisée en taille correspondante.

$$M = \sum_{i=1}^N S_i \quad m = \frac{M}{N} \quad (\text{III.15})$$

- **Chaleur spécifique**

Les dérivées thermodynamiques donnent une interprétation microscopique aux grandeurs thermodynamiques associées, L'énergie interne ainsi que la chaleur spécifique sont données par les relations [40][41]:

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad \text{où} \quad \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{\beta E_i} = \frac{-1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\text{III.16})$$

Et comme il n'y a pas de bonne manière pour calculer une dérivée de la fonction de partition , on peut écrire la chaleur spécifique en termes de moyenne de l'énergie [40]:

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{\beta}{T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\beta}{T} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \\ &= \frac{\beta}{T} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] = \frac{\beta}{T} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

- **La susceptibilité magnétique**

De même, la susceptibilité magnétique, peut être écrite en termes de la dérivée de la moyenne de la magnétisation [42,43,44]:

$$\chi = \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial B} \quad (\text{III.18})$$

L'énergie dans l'équation s'écrit comme $E = E_0 - BM$, on a :

$$\langle m \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s m e^{-(E_0 - BM)/T}, \quad Z = \sum_s e^{-(E_0 - BM)/T} \quad (\text{III.19})$$

La susceptibilité devient :

$$\chi = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial B} \sum_s m e^{-(E - BM)/T} + \frac{1}{ZT} \sum_s m M e^{-(E - BM)/T} \quad (\text{III.20})$$

Avec

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{1}{T} \sum_s M e^{-(E - BM)/T} \quad (\text{III.21})$$

On obtient

$$\chi = \frac{1}{T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2). \quad (\text{III.22})$$

III.4.3 Algorithme de Swendsen and Wang

Dans le domaine des simulations Monte Carlo sur les systèmes de spins au point critique, les algorithmes classiques utilisant des règles d'itérations locales (comme celui de Métropolis) souffrent d'inconvénients majeurs liés au ralentissement critique qui interdisent leur emploi pour des simulations intensives sur des systèmes de grande taille en raison de contraintes de temps de calcul, l'idée pour résoudre ce problème a été proposée pour la première fois par Swendsen et Wang (1987) [44,45] puis par U. Wolff en 1989 [24,30,32] L'algorithme de Wolff est un algorithme de cluster (où algorithme d'amas), son idée de base est de retourner tout le domaine de spin au lieu d'un seul spin (algorithme Metropolis). Dans l'algorithme de Swendsen et Wang, on construit les clusters on lie les spins voisins, dans le même état, avec la probabilité $P_{add} = 1 - e^{-2J}$

Mais au lieu de retourner un seul cluster comme dans le cas de l'algorithme de Wolf, on retourne tous les clusters, chacun avec la probabilité $\frac{1}{2}$ [2], Cette dynamique capable de réduire le ralentissement critique de manière significative [35,37]

Un cluster est construit comme suit : on choisit un spin de départ initial au hasard et on regarde ses spins voisins. Ceux qui ont le même signe que le spin sélectionné sont ajoutés au cluster avec une probabilité P_{add} , alors ceux qui sont exclus du cluster avec la probabilité $1 - P_{add}$. La probabilité et la condition de balance détaillée sont données par :

$$\frac{\alpha(a \rightarrow b)\pi(a \rightarrow b)}{\alpha(b \rightarrow a)\pi(b \rightarrow a)} = (1 - P_{add})^{m-n} \frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{III.23})$$

Où m le nombre de liaisons connectées, et n le nombre de liaisons non connectées.

$\pi(a \rightarrow b)$ et $\pi(b \rightarrow a)$ sont les taux d'acceptation dans les deux directions et

$$E_b - E_a = 2J(m - n).$$

Et pour

$$P_{add} = 1 - e^{-2\beta J} \quad (\text{III.24})$$

On a:

$$\frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = [e^{2\beta J} (1 - P_{add})]^{n-m} \quad (\text{III.25})$$

III.4.4 Implémentation de l'algorithme Swendsen - Wang

Nous présentons ici les détails de l'algorithme Swendsen-Wang. [2,24] voir (Figure III.3) pour une représentation schématique de l'implémentation de cet algorithme :

- (1) Choisir au hasard le spin de départ.
- (2) on visite les sites voisins du site choisi. Si on trouve un site qui a le même état que le spin choisi, on l'ajoute au cluster avec la probabilité P_{add} (i.e placer une liaison entre les deux sites).
- (3) Choisir le spin suivant et passer à (2) jusqu'à ce que toutes les liaisons aient été considérées.
- (5) Appliquer l'algorithme Hoshen–Kopelman pour identifier tous les clusters.
- (4) Choisir un cluster.
- (5) Générer un nombre aléatoire $R : 0 < R_i < 1$.
- (6) Si la probabilité de retourner le cluster est supérieure que R on accepte la nouvelle configuration du cluster.
- (7) Choisir un autre cluster et passer à (5).
- (8) Lorsque toutes les clusters ont été prises en considération, passer à (1).

CHAPITRE IV:
RESULTATS DES MESURES NUMERIQUES ET
DISCUSSION

IV.1 Caractéristiques générales des systèmes simulés

Nous avons simulés un ensemble de systèmes de type-Ising constitués à base de réseaux carrés de taille $L \times L$ ($d = 2$), en deux phases initiales différentes : haut spin (HS) et bas spin (BS), avec des interactions ferromagnétiques et qui sont limitées aux plus proches voisins (ppv) (nombre de ppv= $2d$) et avec des conditions périodiques aux bords et en système d'unité tel que $K_B = J = 1$. Nous avons utilisés dans les simulations, à titre comparative, deux dynamiques, celui de Métropolis et de clusters de Swendsen-Wang (SW).

Les résultats de mesure pour la fraction des molécules en HS, n_{HS} , dans le cas des systèmes avec des interactions modérées (conversion réversible) et fortes (transition avec hystérésis) sont schématisés dans les figures ci-dessous (Figure IV.1).

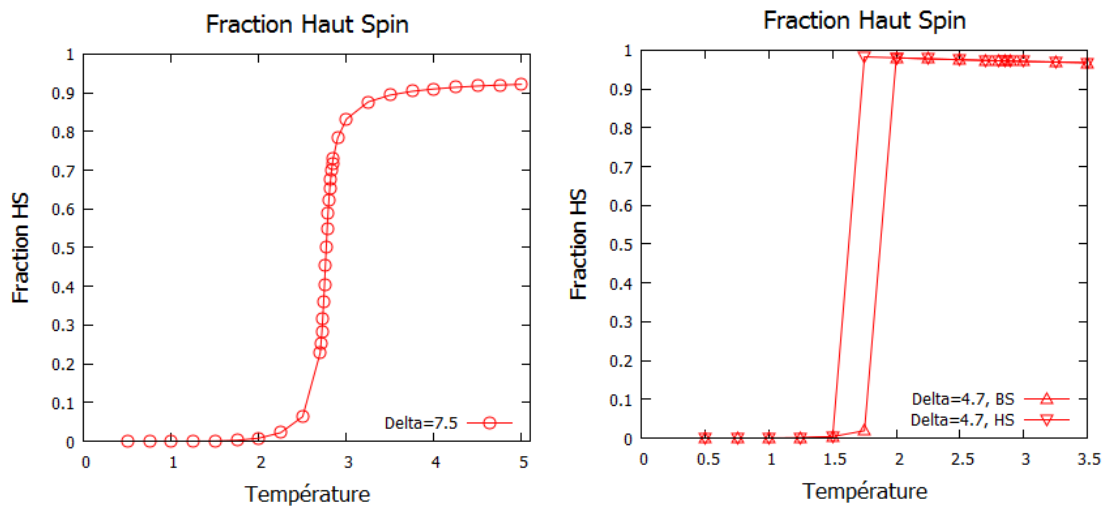


Figure IV.1: Représentation la Fraction des molécules n_{HS} en fonction de la température pour des systèmes faiblement coopératif et fortes : $\Delta = 7.5, \Delta = 4.7$ les résultats de mesure sont obtenus par la dynamique de Metropolis.

Concernant les systèmes avec des interactions fortes (conversion avec hystérésis), nous avons schématisés les résultats obtenus par la dynamique de métropolis uniquement pour la fraction des molécules en HS, n_{HS} . Les résultats de mesure sur des systèmes avec des interactions modérées qui sont initialement en phase BS sont, d'une façon générale identiques à ceux obtenues sur ceux initialement en phase HS dans les deux dynamiques de simulations.

IV.2 Résultats des simulations sur la susceptibilité magnétique

Nous avons mesurés la susceptibilité magnétique χ dans les deux dynamiques MC pour des interactions modérées et fortes. Les résultats de mesure montrent que plus le système est large plus les résultats de mesure sont meilleures et les deux dynamiques donnent des résultats très proches dans le cas des interactions modérées (**Figure IV. 2** et **figure IV. 3**).

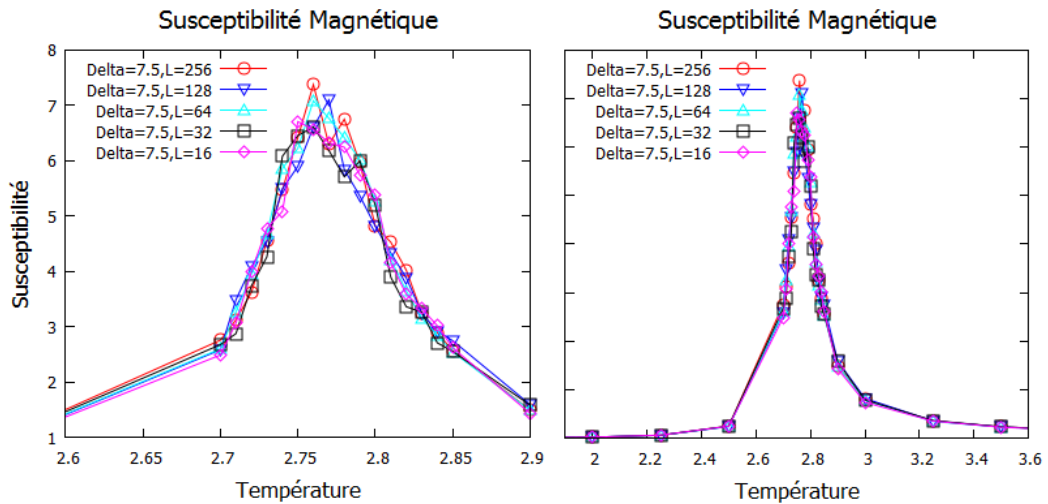


Figure IV.2: Représentation la susceptibilité magnétique en fonction de température pour des systèmes des interactions modérés $\Delta = 7.5$ et des réseaux $L = 16, 32, 64, 128, 256$.

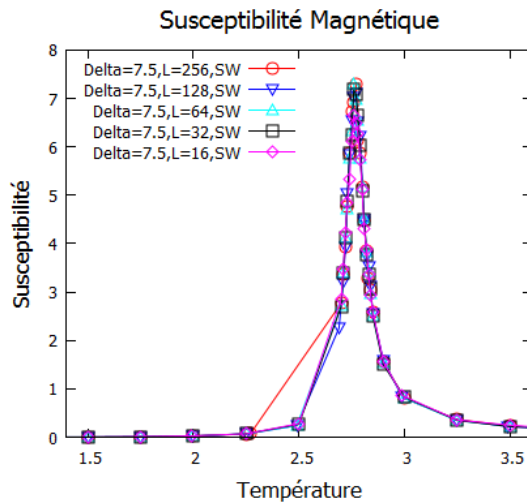


Figure IV.3: Représentation la susceptibilité magnétique en fonction de température pour des systèmes des interactions modérés $\Delta = 7.5$ et des réseaux carré $L = 16, 32, 64, 128, 256$, les résultats de mesure sont obtenus par la dynamique de Swendsen-Wang.

Dans le cas des interactions fortes les résultats de mesure de χ par la dynamique de Métropolis montrent que cette quantité est légèrement dépendante de la phase initiale du système à simulé (Figure IV.4). Dans le cas de simulation par la dynamique des clusters, les résultats de mesure sur cette quantité s'éloignent de ceux mesurés par la dynamique de Métropolis pour les systèmes de petite taille (Figure IV.5), ces résultats deviennent erronés pour les systèmes de petites tailles, ce qui confirme une autre fois l'idée qui stipule que la dynamique des clusters et une dynamique des systèmes de grande taille.

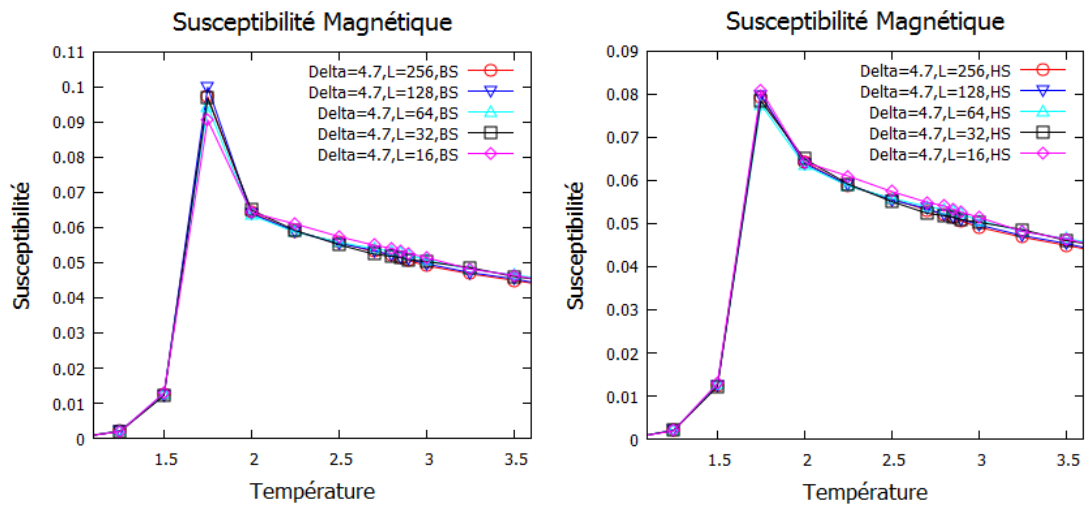


Figure IV.4: Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction de température pour des systèmes forts $\Delta = 4.7$ et des réseaux carré $L = 16, 32, 64, 128, 256$ dans l'état HS et l'état BS

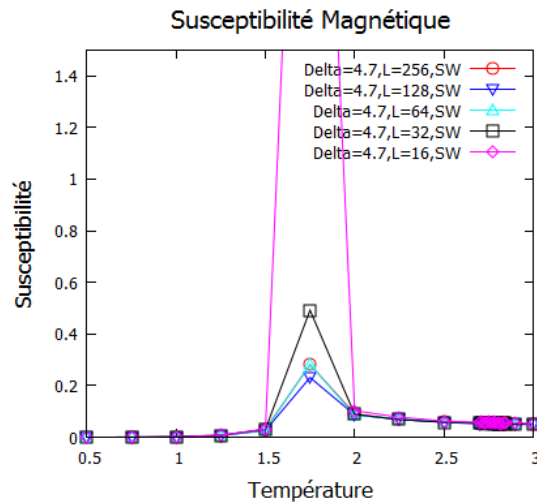


Figure IV.5: Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction de température pour des systèmes forts $\Delta = 4.7$ et des réseaux carré $L = 16, 32, 64, 128, 256$, les résultats de mesure sont obtenus par la dynamique de Swendsen-Wang

Nous avons aussi schématisé la configuration finale pour le système d'un réseau $L = 16$ pour des températures proches de la température d'équilibre dans le cas de simulation par la dynamique des clusters. Ces configurations des spins et liaisons sont illustrées ci-dessous.

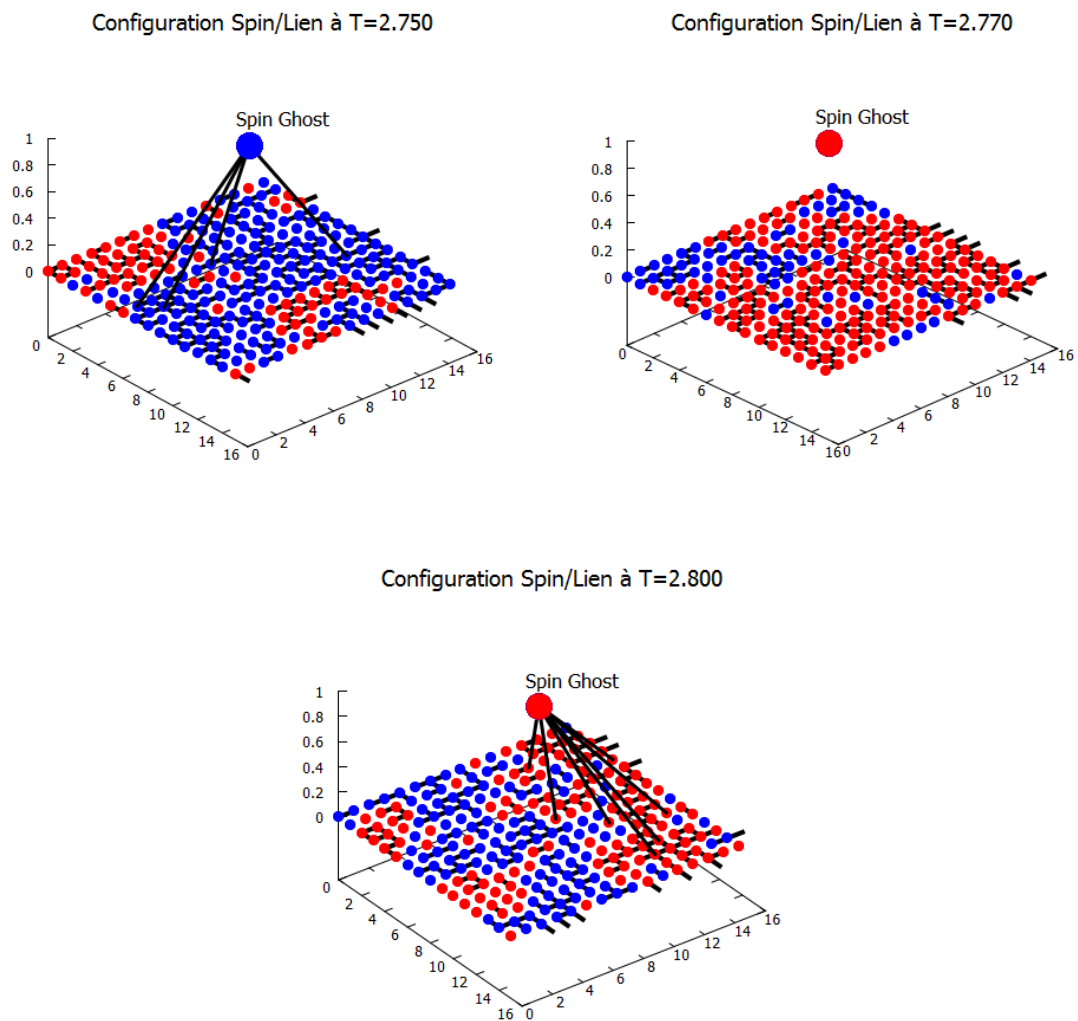


Figure IV.6: Configurations site/liens et spins "fantôme"/liens "fantôme" pour un réseau carré de taille 16×16 . Les spins en "BS" et en "HS" sont, respectivement, en bleu et en rouge. Les valeurs des températures auxquelles se trouve le système, qui sont très proches de T_{eq} sont indiquées en haut de chaque figure de configuration (système faiblement coopératif $\Delta = 7.5$).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons consacré ce mémoire à l'étude de quelques propriétés magnétiques des systèmes à transition de spin en 2 dimensions. L'étude a été faite par la méthode Monte Carlo dans le cadre du modèle de type Ising via la dynamique de Metropolis et la dynamique des clusters de Swendsen-Wang .

Nous avons fait les simulations sur des réseaux carrés ($d=2$) avec les conditions périodiques aux bords et pour deux phases initiales différentes: haut spin (HS) et bas spin (BS), la phase initiale dans le processus de simulations n'a pas un effet remarquable sur les résultats de simulations sauf dans le cas des interactions fortes.

Les résultats de mesures sur la susceptibilité magnétique montrent que la dynamique de Métropolis et des clusters de Swandsen-Wang donnent des résultats presque identiques dans le cas des systèmes avec des interactions modérées, concernant les systèmes avec des interactions fortes les résultats des deux dynamiques donnent des résultats différents notamment pour les systèmes de petites tailles, cette différence est justifier par le fait que la dynamique des clusters est une dynamique des systèmes larges.

Concernant le nombre des liens réels entre spins, notamment aux alentours de la température d'équilibre T_{eq} , dans les systèmes faiblement coopératifs le nombre de ce type de liens est moins important aux alentours de cette température, en revanche dans les systèmes fortement coopératifs, le nombre de ces liens est très importants avant la température d'équilibre et même juste après que le système passe ce seuil de température, et on a toujours un cluster de grande taille ce qui indique que les corrélations sont importantes dans ce type de systèmes.

REFERENCES

- [1] X. An *et al.*, “Supramolecular gel strategy-based nanomaterials with room temperature spin transition.” 2020, HAL..
- [2] F. Wende and T. Steinke, “Swendsen-wang multi-cluster algorithm for the 2D/3D Ising model on Xeon Phi and GPU,” 2013. ZIB-Report
- [3] Gautier FÉLIX, “ Étude du phénomène de la transition de spin dans les solides moléculaires à l'échelle nanométrique” 2014 ,UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
- [4] W. Nicolazzi, “Modelisation des processus a l'équilibre et hors équilibre de matériaux a transition de spin ” 2008 Université Henri Poincare, Nancy-Ie.
- [5] K. A. KADER, “Etude du phénomène de la transition de spin dans les couches ultra-minces à l'aide des plasmons de surface,” 2014, Université Toulouse III.
- [6] Amal AKOU, “ Matériaux Moléculaires Bistables : Application comme Capteurs de Gaz,” 2012, Université Toulouse III.
- [7] W. Nicolazzi and A. Bousseksou, “Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon,” 2018, Elsevier Masson SAS.
- [8] Thomas GUILLON “ Calculs DFT et propriétés électriques de complexes à transition de spin.” 2007, Université Toulouse III.
- [9] A. METATLA., “ LA CONVERSION DE SPIN DANS LES MOLECULES BISTABLES : ETUDE THEORIQUE.” 2013, Université El Hadj Lakhdar-BATNA.
- [10] N. Pittala, “Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) materials : some achievements and new questions ” 2017, Université de Bretagne.
- [11] T. Mahfoud, “Bistabilité moléculaire dans des complexes de métaux de transition : commutation par un champ électrique et détection optique par résonance des plasmons de surface.,” 2011, Université Toulouse III.
- [12] D. Guéry-Odelin and C. Fabre, “Matrice densité” 2006.
- [13] Diep. Hung T, “Eléments de physique statistique.” 2006.
- [14] F. Schwabl, “Statistical Mechanics. ” 2006, Springer.
- [15] C. Texier, C., & Roux, G “Physique statistique - Des processus elementaires aux phenomenes collectifs.” 2017,SCIENCES SUP.
- [16] S. Vauclair “Éléments de physique statistique” Université Paul Sabatier, Toulouse.
- [17] M. B. Gordon, “An Introduction to Statistical Mechanics” 2004 , Springer Berlin Heidelberg,

- [18] H. T. Diep, “Physique statistique.” 2006, Ellipses.
- [19] X. Cao, “Physique statistique des systèmes désordonnés en basses dimensions.” 2017, Université Paris-Saclay.
- [20] A.-M. TREMBLAY., “PHYSIQUE STATISTIQUE I.”, 2020, *Département Phys. Univ. Sherbrooke*,.
- [21] N. Vandewalle , S. Dorbolo, “ Introduction à la Physique Statistique.”
- [22] É. Brunet, J. Beugnon, and É. Wandersman, “Cours de Physique Statistique.” 2015
- [23] J. Perez, G. Chardin, and P. Debu, “Éléments de physique statistique-2e édition.” 2015.
- [24] Z. Sanae, “Contributions to the Monte Carlo study of the magnetic properties of nanomaterials such as graphyne and graphone,” 2016, UNIVERSITÉ MOHAMMED V-RABAT
- [25] A. TREMBLAY, “LA PHYSIQUE STATISTIQUE ” 2020, Université de Sherbrooke.
- [26] M.S. Green, T, P. Domb, “Phase Transitions and Critical Phenomena” ACADEMIC PRESS London.
- [27] R. K. Pathria , Paul D. Beale “Statistical Mechanics Third Edition” 2011, Elsevier,.
- [28] A. Metatla, W. Nicolazzi, H. Latelli, and A. Bousseksou, “Cluster approach to ferromagnetic Ising-type model for spin-crossover systems,” 2022, *Chinese J. Phys.*
- [29] I. Agarwal, “Numerical Analysis of 2-D Ising Model,” 2011, University of Bonn.
- [30] P. Viot, “Simulation numérique en physique statistique ”2006, HAL.
- [31] T. SAHDANE “PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO.” 2017, HAL.
- [32] T. SAHDANE “PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOMATERIAUX : ETUDE PAR LA METHODE MONTE CARLO.” 2017, HAL.
- [33] K. Binder, “Applications of Monte Carlo methods to statistical physics,” 1996, Rep. Prog. Phys.
- [34] اياد خليل سعيد البرغوثي، “محاكاة اثر الربط المتماثل في أنظمة الكوبالت المتعددة الطبقات باستخدام طريقة مونت كارلو” 2001، جامعة آل البيت .
- [35] M. Hayoun, “LA MÉTHODE DE MONTE CARLO METROPOLIS.” 2002,

École “Simulation Numérique en Matière Condensée”.

- [36] P. Mathé and E. Novak, “Simple Monte Carlo and the Metropolis algorithm,”.2007, Journal of Complexity.
- [37] P. Berche and D. Ledue, “ Systèmes modèles et systèmes magnétiques : étude par simulations Monte Carlo.” 2009, Université de Rouen.
- [38] W. K. Hastings, “Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications” 2005, University of Toronto.
- [39] K. Binder and D. W. Heermann, “Monte Carlo Simulation in Statistical Physics” 2019, Springer, , pp. 179–190.
- [40] L. Larrimore “Monte Carlo Simulation of the 2D Ising Model.”
- [41] K. Kudeer and D. N. Abood, “The Phase Transition of the 2D-Ising Model By Using Monte Carlo Method” 2011, Eng. & Tech. Journal.
- [42] L. Witthauer and M. Dieterle, “The Phase Transition of the 2D-Ising Model.” Summer Term 2007.
- [43] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, “Monte Carlo Methods in Statistical Physics chapter 1-4.” 1999, Oxford University Press, Oxford.
- [44] A. W. Sandvik, “Monte Carlo simulations in classical statistical physics,” 2013,PY 502, Computational Physics.
- [45] P. Bickel *et al.*, “Springer Series in Statistics.”2003.

Résumé

Nous avons étudié la susceptibilité magnétique d'un système à conversion de spin, à travers le modèle de type-Ising en 2-D par les techniques MC via la dynamique des clusters de Swendsen-Wang, en comparant les résultats à ceux obtenus par la dynamique de Métropolis.

Mots clés : Conversion de spin, Modèle d'Ising, Modèle de type-Ising, Simulations Monte-Carlo, Algorithme de Metropolis, Algorithme de Swendsen-Wang.

ABSTRACT

We have studied the magnetic susceptibility for spin-crossover systems, through the 2-D Ising type model by MC techniques via the cluster dynamic of Swendsen-Wang, by comparing the results for those obtained by the dynamic of Metropolis.

Keywords : Spin crossover , Ising Model, Ising- type Model, Monte-Carlo Simulations, Metropolis Algorithm , Swendsen-Wang Algorithm .

ملخص :

درسنا القابلية المغناطيسية لجمال المتحولة السبين ، من خلال نموذج من نوع أيزينغ في بعدين بواسطة تقنيات مونتي كارلو MC عبر ديناميكيات Swendsen-Wang ، من خلال مقارنة النتائج بتلك المحصل عليها بديناميك Metropolis .
الكلمات المفتاحية : انتقال السبين ، نموذج أيزينغ، نموذج من نوع أيزينغ ، محاكاة مونتي كارلو ، خوارزمية متروبوليس ، خوارزمية Swendsen-Wang
