

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre D'Etude Doctorales en Sciences et Technologies

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences
Interdisciplinaires

Discipline : Physique Informatique

Spécialité : Matière Condensée Et Modélisation Des Systèmes

Présentée et soutenue le 21/09/2019 par :

Ousama DAKIR

**Etudes des Nanostructures de Type Cœur-Coquille (1/2,3/2) et des
Nano-Feuilles**

JURY

Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Membre Résident de L'Académie Hassan II des Sciences et Technique, Rabat	Président
Abdallah EL KENZ	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat	Directeur de Thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mohammed EL BOUZIANI	PES, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali El Jadida	Rapporteur/ Examineur
Lahoucine BAHMAD	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Résumé (max 200 mots)

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés magnétiques et optiques des structures nanométriques car cette classe a tiré beaucoup d'attention théorique et expérimentale suite à leurs applications technologiques et biomédicales comme le stockage d'information et la thérapie des cancers.

Le premier travail utilise la simulation Monte Carlo pour étudier les propriétés magnétiques d'une nanoparticule cubique cœur-coquille (1/2,3/2) en présence de l'anisotropie et du champ extérieur. On a examiné l'effet des constantes de couplage sur les propriétés magnétiques. Le diagramme de phase dans le plan (T_c , T_{comp} , $\Delta sh/J_c$) montre que la compensation émerge que pour des valeurs sélectionnées de $\Delta sh/J_c$, les effets de taille et le comportement de l'hystérésis sont aussi investigués.

Le deuxième travail est une comparaison des propriétés électroniques et optiques des deux nano-feuilles : GaN et GaAs. On a utilisé le calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec approximation TB-GGA implémentée dans le code Win2k. Ces nano-feuilles sont des semi-conducteurs avec bande gap indirecte de 2.174eV pour GaN et de 2.328eV pour GaAs respectivement. Les propriétés optiques montrent que GaAs a un coefficient d'absorption élevé que celui de GaN dans la région de la lumière visible.

Mots-clefs (5) : Nanoparticule cœur-coquille, nano-feuilles, Monte Carlo

Abstract (max 200 mots)

This thesis deals with the study of the magnetic and optical properties of nanometric structures because this class has drawn a lot of theoretical and experimental attention following their technological and biomedical applications such as the storage of information and the therapy of cancers. The first work uses Monte Carlo simulation to study the magnetic properties of a cubic core-shell nanoparticle in the presence of anisotropy and the external field. The effect of coupling constants on magnetic properties was examined. The phase diagram in the plane (T_c , T_{comp} , $\Delta sh / J_c$) shows that the compensation emerges only for selected values of $\Delta sh / J_c$. The size effects and behavior of hysteresis are also investigated.

The second work is a comparison of the electronic and optical properties of the two nano-sheets: GaN and GaAs. The ab initio calculation based on the density functional theory with TB-GGA approximation implemented in the Win2k code was used. These nano-sheets are semiconductors with an indirect gap band of 2.174eV for GaN and 2.328eV for GaAs respectively. The optical properties show that GaAs has a high absorption coefficient than that of GaN in the visible light region.

Key Words (5) : core-shell nanoparticle, Nano sheets, Monte Carlo

Dédicace

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Mes sœurs merci pour votre soutien et vos encouragements le long de mes études.

Enfin, je remercie aussi mes collègues à laboratoire de matière condensée et Sciences Interdisciplinaires et toutes les personnes intéressées par mon travail, en espérant qu'elles puissent trouver dans mon rapport des explications utiles pour leurs propres travaux.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du de laboratoire de la matière condensée et Sciences Interdisciplinaires, Faculté des Science université Mohammed V-Rabat sous la supervision du professeur Abdallah El KENZ.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur Abdallah El Kenz, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que Directeur de Thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelilah Benyoussef , Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, président du jury de cette thèse qui fut pour moi un directeur attentif , généreux et disponible malgré ses nombreuses charges. Il avait des solutions à tous les problèmes rencontrés, une vision claire sur ma recherche et n'hésitait pas à présenter ses conseils et ses orientations qui témoignent de sa compétence et de sa rigueur scientifique.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Hamid. Ez-Zahraouy, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et rapporteur. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Lahoucine BAHMAD, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mohammed EL BOUZIANI, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences EL Jadida Université Chouaib Doukkali en tant qu'examineur et rapporteur.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés magnétiques et optiques des structures nanométriques car cette classe a tiré beaucoup d'attention théorique et expérimentale suite à leurs applications technologiques et biomédicales comme le stockage d'information et la thérapie des cancers.

Le premier travail utilise la simulation Monte Carlo pour étudier les propriétés magnétiques d'une nanoparticule cubique cœur-coquille (1/2,3/2) en présence de l'anisotropie et du champ extérieur. On a examiné l'effet des constantes de couplage sur les propriétés magnétiques. Le diagramme de phase dans le plan $(T_c, T_{comp}, \Delta s/J_c)$ montre que la compensation émerge que pour des valeurs sélectionnées de $\Delta s/J_c$, les effets de taille et le comportement de l'hystérésis sont aussi investigués.

Le deuxième travail est une comparaison des propriétés électroniques et optiques des deux nano-feuilles : GaN et GaAs. On a utilisé le calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec approximation TB-GGA implémentée dans le code Win2k. Ces nano-feuilles sont des semi-conducteurs avec bande gap indirecte de 2.174eV pour GaN et de 2.328eV pour GaAs respectivement. Les propriétés optiques montrent que GaAs a un coefficient d'absorption élevé que celui de GaN dans la région de la lumière visible.

Mots clés : Nanoparticule cœur-coquille, nano-feuilles, Monte Carlo

Abstract:

This thesis deals with the study of the magnetic and optical properties of nanometric structures because this class has drawn a lot of theoretical and experimental attention following their technological and biomedical applications such as the storage of information and the thermotherapy of cancers.

The first work uses Monte Carlo simulation to study the magnetic properties of a cubic core-shell nanoparticle in the presence of anisotropy and the external field. The effect of coupling constants on magnetic properties was examined. The phase diagram in the plane (T_c , T_{comp} , Δ_{sh} / J_c) shows that the compensation emerges only for selected values of Δ_{sh} / J_c . The size effects and behavior of hysteresis are also investigated.

The second work is a comparison of the electronic and optical properties of the two nano-sheets: GaN and GaAs. The ab initio calculation based on the density functional theory with TB-GGA approximation implemented in the Win2k code was used. These nano-sheets are semiconductors with an indirect gap band of 2.174eV for GaN and 2.328eV for GaAs respectively. The optical properties show that GaAs has a high absorption coefficient than that of GaN in the visible light region.

Keywords: core-shell nanoparticle, Nano sheets, Monte Carlo

Listes de Publications

1. O. Dakir, A. El Kenz, A. Benyoussef, Magnetic properties of core–shell (1/2–3/2) nanoparticle: Monte Carlo simulation, Physica A (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2015.01.042>
2. O.Dakir, M.Houmad, A.Benyoussef, A.El Kenz, Absorption of visible light by GaAs and GaN nanosheets,Optik – International Journal for Light and Electron Optics, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.042>
3. M. Boujnah, O. Dakir, H. Zaari, A. Benyoussef, and A. El Kenz Optoelectronic response of spinels CdX₂O₄ with X=(Al, Ga, In) through the modified Becke–Johnson functional. Journal of Applied Physics 116, 123703 (2014)
4. M.Houmad, Et al.,Optical Properties of SiC nanosheet,Optik-Int.J.Light and Electron Opt.(2015),<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.017>

Conférences scientifiques:

5. First International Workshop on Advanced Materials and Energy Applications, 07-08 Mai 2014 Meknes, Morocco.
6. International Conference of Physics Students 10-17 August 2014, Heidelberg.
7. 12th International Conference on condensed Matter and statistical Physics (ICCMSP); 30 October - 01 November, 2013, Errachidia, Morocco.
8. International Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Energy Applications (AMPSECA 2012) El-Jadida, Morocco December 5-7, 2012.
9. International Conference on Renewable Energy and Energy Efficiency, 20-21 Avril 2011, Fes, Morocco.

Table des matières

Résumé	3
Abstract:	4
Listes de Publications	5
Conférences scientifiques	5
Introduction Générale :	8
Chapitre I: Généralités- Systèmes magnétiques- Transition.....	10
De phase.....	10
A- Origine du magnétisme.....	11
1. Classification magnétiques des matériaux:.....	13
2. Température	20
3. classification de Néel	22
4. conditions aux bords.....	23
5. modèles de spin	26
Bibliographie :.....	29
Chapitre II: Méthodes de calcul : Monte Carlo et DFT	31
A) Introduction et lois d'échelle	32
B) Méthode de Monte Carlo.....	35
1. Principes de la simulation Monte Carlo	35
1.1. Echantillonnage aléatoire et pondéré	35
1.2. Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre.	37
2. Algorithmes locaux.....	39
2.1. Algorithme de Métropolis	39
3- Ralentissement critique.....	41
4- Algorithme d'agrégats.....	42
5- Analyse en taille finie	46
6- Les générateurs de nombres aléatoires	49
7- Erreurs statistiques et temps d'autocorrélation.	50
C) Méthode de la fonctionnelle de la densité DFT	52
1. Problème à N corps et théorie de la fonctionnelle de la densité.....	52
2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn	54
3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	55
4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale	56
5. Traitement de l'échange et de la corrélation	59
Bibliographie	62

Chapitre III : Propriétés magnétiques de la nanoparticule cœur-coquille (1/2,3/2):simulation Monte Carlo...	66
1. Introduction	68
2. Model théorique et calcul Monte Carlo	68
3. Résultats et discussions.....	70
3.1. Effet de couplage d'interface antiferromagnétique J_{int}/J_c sur la température de compensation	70
3.2. Effet du couplage J_{sh} sur la temperature de compensation	72
3.4 L'Effet de taille et le comportement d'hystérésis	77
Chapitre IV : Absorption de la lumière visible par GaAs et GaN	83
Nano-feuilles.	83
1. Introduction	84
2. Modèle de calcul	84
3- Résultats et discussions	85
3.1 Propriétés électroniques	85
3.2 Propriétés optiques	87
4- Conclusion	90
Conclusion générale.....	94

Introduction Générale :

Les nanoparticules font aujourd'hui l'objet de nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans les domaines comme le transfert et le stockage d'information magnétique, la catalyse, la biotechnologie et le diagnostic médical, comme par exemple l'imagerie par résonance magnétique, l'énergie.

De plus, la complexité croissante de ces applications entraîne la conception de nouveaux nanomatériaux et ainsi l'invention de nouvelles générations de nanoparticules .

Dans ces nouvelles générations de nanoparticules, une place importante est occupée par les nanoparticules bimétalliques. Leur énorme potentiel résulte du nombre important de degrés de libertés disponibles pour la modulation de leurs propriétés. Les spécimens métalliques choisis, leur distributions dans la NP et la structure cristalline de celle-ci sont les facteurs clé conditionnant les propriétés souhaitées.

Ainsi, pour un même couple métallique, des nanoparticules alliées ou de type cœur-coquille peuvent être envisagées. Dans le cas des nanoparticules de type cœur-coquille, la coquille peut être fonctionnalisable ou/et protectrice d'un cœur réactif formé par exemple d'un métal magnétique.

A l'inverse, le fait d'avoir une coquille magnétique est également recherché pour les propriétés originales qui peuvent résulter de cet agencement, e.g. Une exaltation des propriétés magnétiques.

De telles particules ont pu être produites par de nombreux chercheurs. Cependant, ces techniques ont quelques limitations. Par exemple, les nanoparticules habituellement produites en milieu aqueux sont d'une taille de 50 à 200 nm, ce qui rend leur inclusion dans d'autres nanoparticules ou systèmes plus complexes. Une autre limitation est l'emploi de solvants organiques ou parfois des composés toxiques, produits qui seraient, ultimement, à éliminer.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre est exposée une mise au point bibliographique sur les Généralités; Systèmes magnétiques et Transition de phase. Nous présenterons dans le chapitre II les Méthodes de calcul : Monte Carlo et DFT, Et le chapitre III, présente l'étude des Propriétés magnétique du nanoparticule cœur-coquille (1/2,3/2):simulation Monte Carlo. Le quatrième chapitre expose : absorption de la lumière visible par GaAs et GaN Nano-feuilles.

Chapitre I: Généralités- Systèmes magnétiques- Transition de phase

A- Origine du magnétisme

L'explication et l'interprétation de l'évolution de la structure magnétique d'un matériau, imposent la nécessité de remonter à l'échelle atomique puis progressivement de passer à l'échelle de l'arrangement d'atomes et enfin du cristal. Pour comprendre l'origine du magnétisme de l'atome, il faut étudier le moment magnétique atomique résultant des électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes. Ce moment magnétique est déterminé par le moment cinétique [1, 2]. Plus explicitement, chaque électron individuel dans un atome est caractérisé par un moment cinétique L associé à son mouvement orbital et un moment cinétique intrinsèque ou de spin S .

Par conséquent, il y a deux sources de moment magnétique atomique. Le premier est le courant associé au mouvement orbital des électrons et le deuxième le spin de l'électron.

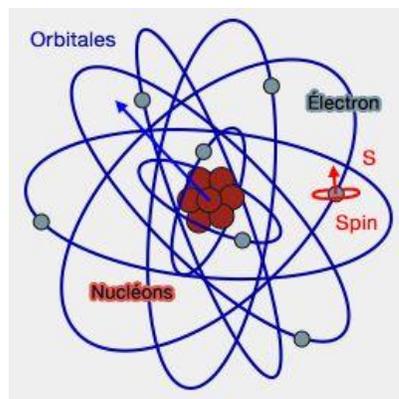


Fig.1.1. Trajectoire d'un électron autour du noyau

Dans un atome à n électrons, le moment cinétique orbital est la somme des moments orbitaux de tous les électrons. Le même raisonnement est valable pour les moments cinétiques de spin [3-6]. De ce fait, les moments magnétiques orbitaux et de spin peuvent être exprimés par :

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_L &= -\mu_B \vec{L} \quad , \quad (0.1) \\ \vec{\mu}_S &= -2\mu_B \vec{S} \quad ,\end{aligned}$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr. Le moment magnétique total $\vec{\mu}$ est alors donné par :

$$\vec{\mu} = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (0.2).$$

Pour un atome à n -électrons, les moments résultants \vec{L} et \vec{S} se combinent pour donner le moment cinétique total \mathbf{J} de l'atome à travers le couplage spin-orbit. En utilisant les règles de Hund, nous pouvons calculer le moment magnétique d'un atome isolé. Lorsque les atomes forment un solide ou une molécule, la situation est différente de celle du magnétisme dans un atome isolé.

Dans ce cas, la formation de liaisons chimiques modifie en général la structure électronique du système de sorte que son magnétisme disparaît. Par conséquent, seuls les solides constitués d'atomes avec des couches incomplètes, faiblement affectés par les liaisons chimiques sont magnétiques.

À titre d'exemple; les composés des éléments de terres rares décrites par le modèle de Bohr. Dans ce modèle, les sous couches 4f ne sont pas (ou peu) influencées par la présence des atomes voisins puisqu'elles sont incomplètes et leurs fonctions d'onde sont très localisées.

Au contraire, les propriétés magnétiques des métaux 3d ne peuvent pas être décrits par le modèle de Bohr, parce que les sous-couches 3d incomplètes sont impliquées dans les liaisons chimiques. Néanmoins, ils peuvent être formulées par le modèle du magnétisme itinérant (modèle de Stoner) [4, 5].

Dans le cas des métaux 3d, les fonctions d'onde 3d responsables des propriétés magnétiques sont relativement plus étendues et fortement influencées par le champ cristallin. Il en résulte que les moments orbitaux bloqués par la présence des atomes voisins n'interviennent pas dans les propriétés magnétiques. Par conséquent, leur magnétisme résulte d'un déséquilibre entre les populations de spin 1/2 et de spin -1/2. Ces moments orbitaux créent une aimantation définie par $M = \frac{1}{V} \sum_i M_i$ où la somme porte sur tous les moments magnétiques atomiques M_i du système de volume V . Le modèle de Stoner donne une description de l'origine de ce déséquilibre [7]. En effet, dans le modèle de Stoner, les électrons 3d sont considérés comme des électrons libres avec une densité d'état parabolique divisée en deux branches : une pour les spins-up et l'autre pour les spins-down comme illustré sur la figure ci-dessous.

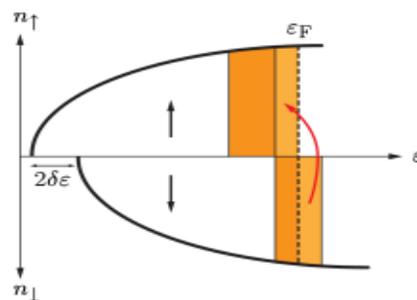


Fig. 1.2 Évolution des populations de la bande 3d dans le modèle de Stoner.(↑) et (↓) représentent respectivement le spin des électrons up et down [6].

L'explication de Stoner s'appuie sur le principe d'exclusion de Pauli. À savoir, deux électrons avec le même spin ne peuvent pas exister dans le même état quantique et donc dans la même région de l'espace.

En conséquence, la répulsion coulombienne entre deux électrons de spins opposés, qui peuvent se rapprocher les uns des autres, est supérieure à celle entre deux électrons de même spin.

Dans le modèle de Stoner, cet effet est pris en compte par une énergie potentielle d'interaction entre N électrons donnée par $\eta N_{\uparrow} N_{\downarrow}$ où η exprime la différence de répulsion entre deux électrons de spins identiques et opposés et N_{\uparrow} (N_{\downarrow}) représentent le nombre d'électrons de spin up (down). Dans ce cas, nous pouvons calculer la différence d'énergie entre un état non-magnétique, où les deux branches de la densité d'états sont symétriques, et un état magnétique où les deux branches sont légèrement décalées par une énergie $2\delta\varepsilon$ [2]. En raison de ce décalage, la quantité $n(\varepsilon_F)\delta\varepsilon$ de spins-down devient up. Dans cette expression, $n(\varepsilon_F)$ représente la densité d'état au niveau de Fermi. Par conséquent, la variation d'énergie cinétique est donnée par :

$$\Delta E_c = n(\varepsilon_F) (\delta\varepsilon)^2, \quad (0.3)$$

et la variation de l'énergie potentielle se définit par :

$$\Delta E_p = \eta \left[\frac{N}{2} + n(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \right] \left[\frac{N}{2} - n(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \right] - \eta \left(\frac{N}{2} \right)^2 = -\eta [n(\varepsilon_F) \delta\varepsilon]^2 \quad (0.4)$$

Finalement, la variation de l'énergie totale du système est de la forme:

$$\Delta E = n(\varepsilon_F) (\delta\varepsilon)^2 [1 - \eta n(\varepsilon_F)] \quad (0.5)$$

Au cas où $\eta n(\varepsilon_F) > 1$ nous trouvons $\Delta E < 0$ qui est la condition pour que l'état magnétique soit stable selon le critère de stabilité de Stoner.

1. Classification magnétique des matériaux:

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent de leurs moments magnétiques atomiques produits par le spin et le moment cinétique de leurs électrons. Par conséquent, les matériaux sont classés en fonction de leur comportement dans un champ magnétique extérieur.

En effet, certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres [8]. Cela peut s'expliquer par la nature des interactions entre les moments magnétiques atomiques qui s'établissent au sein de la structure. Les matériaux sont classés en fonction de leur comportement magnétique en deux catégories :

- ✓ les matériaux magnétiques non-ordonnés (magnétisme non-coopératif), tel que les diamagnétiques, les paramagnétiques et les superparamagnétiques [1, 8],
- ✓ les matériaux magnétiques ordonnés et qui présentent des électrons non appariés (magnétisme coopératif), comme les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques, les ferrimagnétiques et les antiferrimagnétiques [1, 8].

En outre, plus la science se développe et plus de nouveaux groupes de matériaux apparaissent dont le comportement magnétique ne correspond à aucune de ces deux classifications. Par exemple, les matériaux Héli-magnétiques, métamagnétiques, spéromagnétiques, aspéromagnétiques et les verres de spins. Il est également important de remarquer que le comportement magnétique des matériaux peut varier en fonction des changements associés à d'autres facteurs, notamment la température.

➤ **Diamagnétisme**

Le diamagnétisme est une propriété magnétique fondamentale. Il est extrêmement faible par rapport aux autres effets magnétiques.

Par ailleurs, il tend à être submergé par tous les autres types de comportements magnétiques.

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant que des atomes non-magnétiques dont tous les électrons sont appariés [1, 9]. Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, le mouvement orbital des électrons est légèrement modifié.

Ainsi, le courant induit génère une aimantation dans la direction opposée de celle du champ magnétique appliqué selon la loi de Lenz.

Par conséquent, l'aimantation d'un matériau diamagnétique est proportionnelle au champ magnétique appliqué comme illustré.

Ce type de matériaux a une susceptibilité relative négative et très faible d'environ 10^{-5} [10].

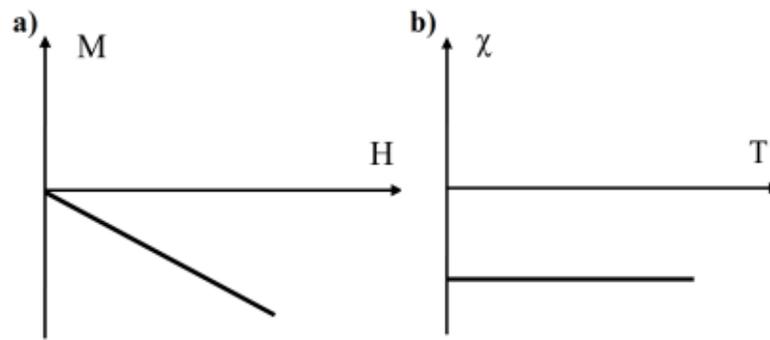


Figure.1.3 – Variation de (a) l’aimantation en fonction du champ appliqué et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour un matériau diamagnétique.

Les matériaux diamagnétiques s’aimantent faiblement et leur aimantation est perdue dès que le champ magnétique est supprimé. Pratiquement tous les matériaux ont une contribution diamagnétique en raison de leur réponse totale à un champ magnétique [8]. Cependant, dans les matériaux contenant des moments magnétiques permanents, la contribution diamagnétique est généralement éclipsée par la réponse de ces moments. Parmi les substances qui présentent un comportement diamagnétique, il existe : le quartz, la calcite, les feldspaths, le bismuth métallique et certaines autres molécules organiques comme le benzène [9].

➤ Paramagnétisme

Dans ces matériaux, les atomes ou les ions possèdent des électrons non-appariés dans des orbitales partiellement remplies. Cela signifie que dans une substance paramagnétique, chaque atome a un petit moment magnétique net [9]. Il convient de noter qu’il n’y a pas d’interaction entre ces moments magnétiques. Par conséquent, en présence d’un champ magnétique extérieur, l’agitation thermique empêche l’alignement partiel de ces moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique appliqué. Cela entraîne une aimantation nette positive et une susceptibilité positive de l’ordre 10^{-4} à 10^{-5} . Cependant, l’aimantation d’un matériau paramagnétique est perdue quand le champ est supprimé en raison des effets thermiques [8, 10]. Si la température de la substance paramagnétique augmente, alors l’alignement des moments magnétique sera perturbé. Par conséquent, la susceptibilité magnétique dépend de la température plus précisément, la susceptibilité paramagnétique est inversement proportionnelle à la température absolue. Cette loi est la loi de Curie. À température ambiante, la plupart des minéraux contenant du fer sont paramagnétiques [1, 9].

➤ Ferromagnétisme

Quand nous pensons à des matériaux magnétiques, les premiers éléments qui se présentent à notre esprit sont le fer, le nickel, le cobalt et la magnétite. Ces derniers sont généralement appelés matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, il existe une forte interaction entre les moments magnétiques qui entraîne les forces d'échange et qui est due à l'échange des électrons [1]. Sous l'influence des forces d'échange, les moments magnétiques sont alignés parallèlement comme montré dans la figure (1.4) [8, 11].

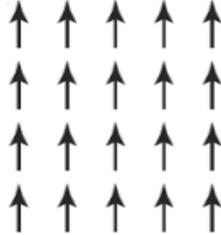


Figure.1.4 – Arrangement des moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques.

Dans les matériaux ferromagnétiques, les spins de deux électrons voisins sont orientés de telle façon qu'une forte interaction se développe entre les atomes contenant ces électrons. Il s'agit d'un effet quantique. C'est la raison pour laquelle ces moments magnétiques sont alignés parallèlement les uns aux autres, même en absence du champ externe. Par ailleurs, la température influence fortement les propriétés magnétiques des matériaux. En effet, l'aimantation d'un tel matériau décroît lorsque la température augmente pour s'annuler à une température de transition ordre/désordre caractéristique appelée température de Curie T_C [8, 10]. À des températures supérieures à T_C , ces matériaux deviennent paramagnétiques. Le comportement ferromagnétique existe dans les métaux de transition et les terres rares, mais aussi dans les alliages, les oxydes et les complexes de ces éléments [1, 11].

➤ Antiferromagnétisme

L'ordre antiferromagnétique se produit dans les métaux de transition 3d lorsque les distances interatomiques sont suffisamment petites pour que le couplage entre spin voisin devient négatif. Dans les matériaux antiferromagnétiques les atomes s'organisent de façon que deux atomes voisins puissent avoir des moments opposés [8, 9].

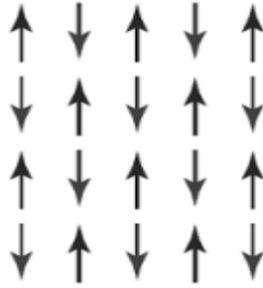


Figure.1.5 – Alignements de spins dans un matériau antiferromagnétique.

En effet, les matériaux antiferromagnétiques se composent de deux sous-réseaux magnétiques aimantés en sens inverse. Par conséquent, l'aimantation de l'ensemble est nulle. Ainsi la susceptibilité est faiblement positive à cause des valeurs négatives des interactions d'échange entre les atomes voisins. La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique atteint son maximum à la température de Néel [9, 11]. Au-delà de cette température, l'ordre antiferromagnétique disparaît et le matériau se comporte comme un paramagnétique. De nombreux composés des métaux de transition connus tels que les oxydes de cobalt, nickel, chrome et manganèse sont antiferromagnétiques [1].

➤ Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est observé uniquement dans les composés qui ont des structures cristallines plus complexes que celles des métaux purs. Le ferrimagnétisme peut être considéré comme un comportement intermédiaire entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les matériaux ferrimagnétiques se décomposent en deux (ou plusieurs) sous-réseaux magnétiques avec des spins inégaux [1,10,11]. Au sein de ces matériaux, les interactions d'échange mènent à un alignement parallèle des spins du même sous-réseau et à un alignement antiparallèle des spins des deux sous-réseaux différents comme illustré sur la figure (1.6).

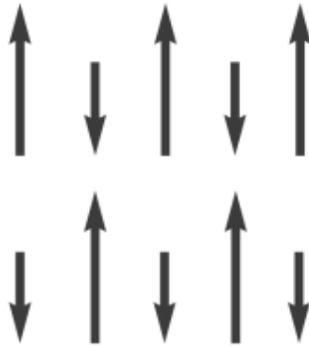


Figure.1.6 – Alignements de spins dans un matériau ferrimagnétique.

Cependant, comme les spins ne se compensent pas totalement, le matériau ferrimagnétique présente une aimantation plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques en absence d'un champ magnétique appliqué. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les spins ont tendance à s'aligner parallèlement au champ [9]. Les matériaux ferrimagnétiques ont des conductivités électriques faibles et trouvent de nombreuses applications industrielles tel que les applications qui nécessitent un matériau avec une aimantation spontanée pour fonctionner à des fréquences élevées (transformateurs) [8, 10].

➤ Antiferrimagnétisme

Les matériaux antiferrimagnétiques ont une apparence similaire à celle des matériaux antiferromagnétiques. Effectivement dans les matériaux antiferrimagnétiques, les spins sont répartis en deux (ou plusieurs) sous-réseaux magnétiques inégaux, à l'intérieur desquels les interactions sont antiferromagnétiques. Les spins sont donc antiparallèles entre eux. C'est le cas notamment dans certains composés comportant deux types d'atomes de moments magnétiques de spins différents [9].

➤ Superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est un type de magnétisme, qui apparaît dans des particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques nanométriques. Les matériaux superparamagnétiques présentent un comportement paramagnétique en dessous de leur température critique où les agitations thermiques ne sont pas assez fortes. Les forces d'interaction entre les atomes individuels dominent ces agitations [9]. Mais, ces forces parviennent à changer

la direction de l'aimantation de la particule entière. Par conséquent, les directions des moments magnétiques des particules dans le cristal sont disposées de façon aléatoire. Ainsi, le moment magnétique net est nul. Les particules superparamagnétiques sont donc souvent utilisées dans de nombreux systèmes magnétiques dans le domaine biomédical. Leurs avantages c'est qu'elles sont petites et ne conservent pas l'aimantation rémanente [8].

✓ **Autres structures magnétiques**

Il existe également d'autres types de structures magnétiques plus complexes :

➤ **Antiferromagnétisme non colinéaire:**

L'ordre antiferromagnétique non-colinéaire se produit dans les matériaux où les spins sont inclinés les uns par rapport aux autres. En d'autres termes, il se produit lorsque les moments magnétiques des deux sous-réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles [9].

➤ **Hélimagnétisme:**

L'hélimagnétisme est une forme d'ordre magnétique qui résulte de la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. C'est la propriété à basse température de certains métaux et de sels de métaux de transition, dans lesquels les moments magnétiques atomiques sont disposés en hélice avec un angle de rotation pouvant varier entre 0° et 180° [1]. L'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme peuvent être considérés comme des cas limites d'hélimagnétisme, avec un angle de rotation respectivement de 180° et 0° . L'ordre hélimagnétique brise la symétrie d'inversion spatiale des moments magnétiques comme il peut présenter une rotation horaire ou antihoraire dans la nature [2, 8].

➤ **Métamagnétisme :**

Le métamagnétisme est une augmentation soudaine de l'aimantation d'un matériau avec une faible variation du champ magnétique appliqué. Le comportement métamagnétique peut avoir différentes causes physiques entraînant ainsi différents types de métamagnétisme. Selon le matériau et les conditions expérimentales, le métamagnétisme peut être associé à une transition de phase du premier ordre, une transition de phase continue à un point critique, ou crossovers au-delà d'un point critique ne comportant pas de transition de phase [9].

➤ **Spéromagnétisme :**

Les matériaux spéromagnétiques se caractérisent par une distribution aléatoire de moments magnétiques induite par la topologie du réseau cationique [9].

➤ **Aspéromagnétisme :**

Les matériaux aspéromagnétiques sont déterminés par une configuration magnétique gelée dont les orientations des moments magnétiques sont distribuées dans un demi-espace [8, 9].

➤ **Spérimagnétisme :**

Les matériaux spérimagnétiques sont constitués de deux configurations de moments inégaux correspondant aux deux sous-réseaux. Ils ressemblent aux matériaux aspéromagnétiques, du fait que les orientations de leurs moments magnétiques sont distribuées dans un demi-espace [9].

2. Température de transition :

L'ordre magnétique des matériaux est fortement influencé par le changement de la température. Ainsi, un matériau présente différents comportements magnétiques en fonction de sa température.

➤ **Température de Curie :**

Les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés particulières au-dessus d'une température critique T_C appelée température de Curie.

La température de Curie est la température à laquelle un matériau ferromagnétique devient paramagnétique sous l'influence d'une hausse de température. Au-dessous de la température de Curie, les interactions ferromagnétiques tendent à aligner parallèlement les moments magnétiques voisins dans le matériau [12]. Cependant, en augmentant la température, les spins fluctuent rapidement. En effet, la transition se produit à la température critique quand l'énergie d'agitation thermique des spins domine l'énergie d'interaction magnétique. Ce processus est réversible car l'ordre ferromagnétique réapparaît dans le système quand sa température redescend en dessous de la température de Curie. La valeur de la température de Curie varie d'un matériau à l'autre. À titre d'exemple, les températures de Curie, sont respectivement pour le fer, le cobalt, le nickel et la magnétite : 1044K, 1388K, 628K et 856K [13].

➤ **Température de Néel :**

Dans un matériau antiferromagnétique, la température de Néel T_N , est la température à laquelle le matériau présente une transition de phase vers un comportement paramagnétique. Cette température est similaire à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques. Comme les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas une aimantation spontanée, la transition de phase se manifeste par l'apparition de pic dans le graphe de la susceptibilité. Au-dessus de la température de Néel, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss [13, 14].

➤ **Température de compensation :**

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter, sous certaines conditions, une température de compensation T_{comp} proche de la température ambiante. La température de compensation T_{comp} est la température à laquelle, l'aimantation totale du système disparaît en dessous de la température critique. Elle apparaît en raison de la nature d'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux inégaux A et B qui forment le matériau ferrimagnétique [15,16]. À la température de compensation T_{comp} , les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont alignés antiparallèlement et ont la même valeur absolue. Ainsi, la température de compensation T_{comp} peut être déterminée par le point d'intersection des valeurs absolues des aimantations des deux sous-réseaux A et B. Par conséquent, au point de compensation, nous devons avoir :

$$|m_A(T_{comp})| = |m_B(T_{comp})|, \quad (0.6)$$

et

$$\text{sign } |m_A(T_{comp})| = - \text{sign } |m_B(T_{comp})|. \quad (0.7)$$

L'apparition du point de compensation rend le matériau prometteur pour des applications technologiques importantes, notamment dans le domaine de l'enregistrement thermomagnétique. En outre, certaines nouvelles propriétés physiques ont été observées au point de compensation. Par exemple, il a été constaté que le champ coercitif présente un pic au point de compensation, favorisant ainsi la création de petits domaines magnétiques stables [15]. Cette dépendance en température de ce dernier au point de compensation peut être appliquée à l'écriture et à l'effacement dans les médias d'enregistrement magnéto-optiques à haute densité, où les changements de température sont atteints par un échauffement local des films par un faisceau laser focalisé. Il a notamment été démontré que l'utilisation des films amorphes ferrimagnétiques avec des températures de compensation plus élevées que la température ambiante, permet d'atteindre une capacité d'écrasement direct dans des supports d'enregistrement magnéto-optique. L'importance technologique de ce genre de température est évidente puisqu'un petit champ est suffisant pour changer le signe de l'aimantation totale du système [14].

➤ **Température de blocage :**

À l'échelle nanométrique, la température et le temps ont un effet crucial sur les moments magnétiques des nanoparticules. De nombreuses notions très importantes en découlent, comme le superparamagnétisme et la température de blocage. La température de blocage T_B est une grandeur physique qui dépend du matériau lui-même. Elle peut être obtenue à partir du pic de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La phase magnétique des nanoparticules est déterminée par la température de blocage. En effet, au-dessus de cette température, un matériau ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient superparamagnétique. La température de blocage peut également être définie comme celle à laquelle le temps de relaxation devient égal au temps de mesure expérimentale [13, 17]. Dans ce cas, la température de blocage T_B s'exprime comme :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)} \quad (0.8)$$

où K et V sont respectivement, l'anisotropie magnétique de la nanoparticule et son volume, k_B est la constante de Boltzmann, τ est le temps de mesure et τ_0 est le temps d'essai d'une valeur comprise entre 10^{-9} et 10^{-10} seconde [17].

➤ **Température de débloccage :**

La température de débloccage est la température à laquelle une composante de l'aimantation d'un matériau devient thermiquement démagnétisée dans une expérience de laboratoire. Le débloccage se produit au cours du chauffage en laboratoire lorsque le temps de relaxation des nanoparticules portant l'aimantation devient équivalent à celui auquel le matériau est maintenu à une température élevée [13, 17].

3. classification de Néel :

Dans la théorie du ferrimagnétisme de Néel, il est possible de classer la variation thermique de l'aimantation spontanée totale en cinq catégories principales [18]. Ces catégories sont : type Q, type P, type N, type L et type M. En outre, Streck a montré l'existence d'autres types d'aimantation [19], tels que le type R, le type S et le type W. La variation thermique de différents types d'aimantation est montrée dans la figure (1.7).

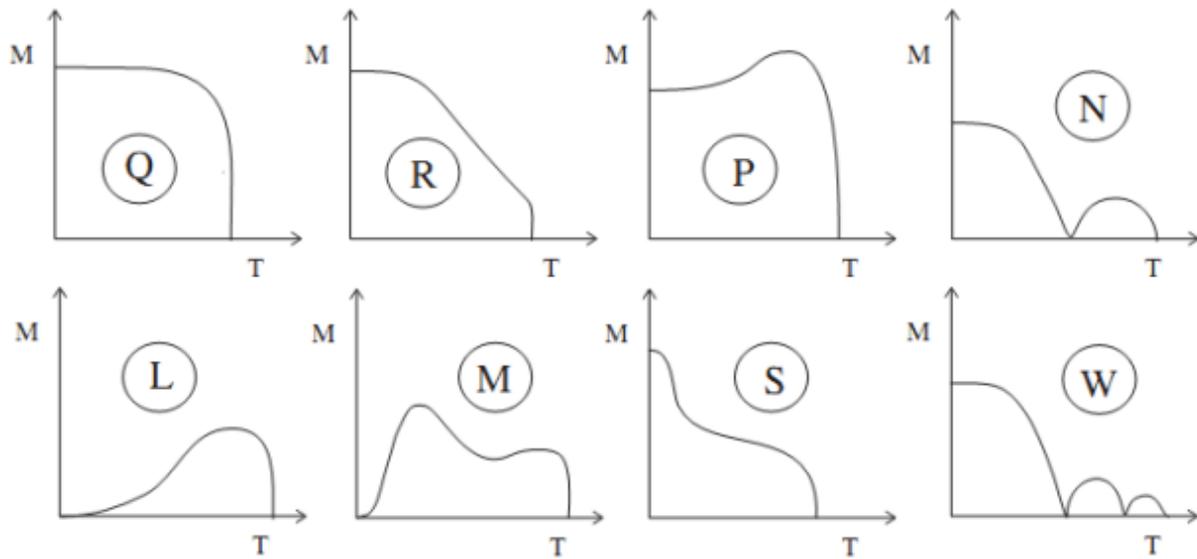


Figure.1.7 – Représentation schématique de la variation thermique de différents types d'aimantation [19].

Selon la figure (1.7), les dépendances de type Q et de type R présentent une diminution monotone de l'aimantation lorsque la température augmente. De plus, la variation thermique de l'aimantation de type Q est presque analogue à celle de type R. La seule différence est la diminution rapide de l'aimantation type Q au voisinage de la température critique, tandis que l'aimantation type R se caractérise d'une baisse relativement rapide dans la gamme de températures intermédiaires avant de s'annuler brusquement au point critique. L'aimantation de type P augmente et atteint une valeur maximale lorsque la température augmente ; alors que la courbe de type N est caractérisée par un point de compensation où l'aimantation résultante disparaît. La courbe de type L est très analogue à la dépendance de type P. Cependant, l'aimantation résultante commence à partir de zéro dans ce cas particulier. De même, la dépendance de type M commence également à partir de zéro tout en ayant deux maxima distincts avant la température critique. L'aimantation de type S présente trois phases principales. Dans un premier temps, nous constatons une décroissance rapide, suivie d'une diminution presque complète dans la gamme de températures intermédiaires, et enfin, une troisième baisse rapide au voisinage de la température critique. La courbe de type W présente deux points de compensation avant la température critique.

4. conditions aux bords

Afin d'être en mesure d'effectuer une extrapolation significative à la limite thermodynamique, la question des conditions aux bords s'impose. Pour traiter les effets de bords il faut tenir compte de la

formulation du problème autant bien que de la nature du système. Ceci a donné naissance à différentes approches que nous étalons dans ce qui suit.

4.1. Conditions aux limites périodiques

Une façon pour éliminer les limites aux bords, connus aussi par limites du réseau, revient à encapsuler un réseau de dimension d sur un tore de dimension $(d + 1)$ [22]. Cette condition aux limites périodiques fait que le premier spin dans une rangée considère le dernier spin dans la ligne comme un plus proche voisin et vice-versa [20]. Il en est de même pour les spins en haut et en bas d'une colonne comme il est montré dans la figure (4.1.1) pour un réseau carré.

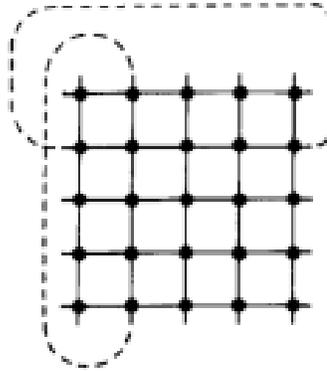


Figure 4.1.1. Conditions aux bords périodiques pour le modèle d'Ising bidimensionnel [20].

Les conditions aux limites périodiques est donc une procédure qui élimine effectivement les effets de bord pour un système qui demeure caractérisé par la taille de réseau fini L , puisque la valeur maximale de la longueur de corrélation est limitée à $L/2$ et les propriétés qui en résultent du système vont différer de celles du réseau infini correspondant [20].

4.2. Condition aux limites périodiques vis:

Ce type de conditions considère une limite enroulable. Pour ce fait, les spins sur le réseau sont représentés en tant qu'entrées dans un vecteur unidimensionnel enroulé autour du système [20]. Dans cette approche, le dernier spin dans une ligne et le premier spin dans la ligne suivante sont proches voisins comme illustré sur la figure pour le modèle d'Ising bidimensionnel.

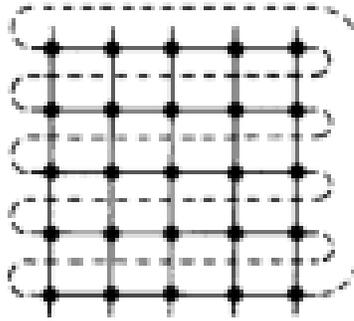


Figure 4.2.1. Conditions aux limites périodiques vis pour le modèle d'Ising bidimensionnel [20].

Outre la limitation de la longueur de corrélation maximale possible, une couture est introduite en raison de la forme de bord périodique. Cela signifie que les propriétés du système ne seront pas complètement homogènes. Dans la limite de réseau de taille infinie, cet effet devient négligeable. Cependant, pour des systèmes finis, il y a une différence systématique en ce qui concerne les conditions aux limites complètement périodiques qui peuvent ne pas être négligeables [20].

4.3 Condition aux limites de bord libre :

C'est un autre type de limite qui ne comporte aucun type de connexion entre la fin d'une ligne et de n'importe quelle autre ligne dans un réseau. Par conséquent, les spins à la fin d'une ligne ne possèdent aucun proche voisin comme présenté sur la figure pour le modèle d'Ising bidimensionnel.

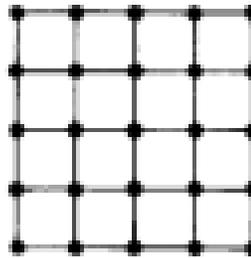


Figure 2.3.1. Conditions aux limites de bord libre pour le modèle d'Ising bidimensionnel [20].

De plus, la limite de bord libre n'introduit pas seulement la bavure de taille finie, mais elle tient compte également des effets de surfaces et de coins dûs aux liaisons pendantes sur les bords puisque d'importants changements peuvent se produire près des surfaces où le comportement du système n'est pas homogène

[20]. Notons aussi que les limites de bord libres constituent l'approche la plus réaliste pour certaines situations tel que la modélisation du comportement des particules ou des nanoparticules superparamagnétiques. En général, les propriétés des systèmes avec des limites de bord libre diffèrent des propriétés du système infini avec des conditions aux limites périodiques [28].

5. Modèles de spin :

5.1. Modèle d'Ising :

Le modèle d'Ising est l'un des modèles les plus simples qui permet de modéliser des systèmes physiques trop complexes à analyser de façon exacte [23]. En raison de sa simplicité et de la richesse de son comportement, le modèle d'Ising suscite depuis son introduction un grand intérêt [24]. Le modèle d'Ising est constitué d'une distribution d'atomes dans un plan. Chacun de ces atomes porte un moment magnétique μ_B (magnéton de Bohr) orienté aléatoirement en spin up ($+\mu_B$) ou spin down ($-\mu_B$). Ces spins interagissent entre eux deux à deux, uniquement entre premiers voisins avec une énergie d'interaction.

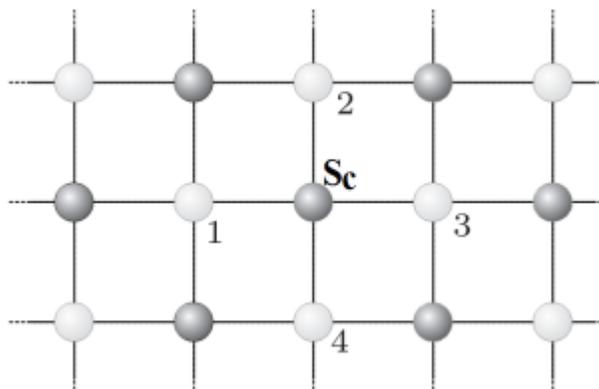


Figure 5.1.1 – Système d'Ising à deux dimensions où le spin central S_c interagit uniquement avec les 4 spins indicés 1, 2, 3 et 4.

L'hamiltonien H_{Ising} du système est donné par :

$$H_{Ising} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (1.1.1)$$

où $\langle i,j \rangle$ désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins, h est le champ magnétique extérieur, S_i représente le spin au site i et J est l'interaction d'échange. Les signes (-) dans l'équation sont classiques. Ils dictent simplement le choix du signe pour le paramètre d'interaction J et le champ externe h . La simulation d'un système d'Ising de taille finie par la méthode Monte Carlo permet de calculer les valeurs des grandeurs physiques telles que l'aimantation, l'énergie, la chaleur spécifique et la susceptibilité à une température donnée.

5.2. Modèle de Blume-Emery-Griffths

Le modèle Blume-Emery-Griffths (BEG) est un modèle de spin qui présente une grande variété de phénomènes critiques et multicritiques [20]. Ce modèle a été introduit au début pour décrire la séparation de phase et la superfluidité dans les mélanges $^3\text{He}-^4\text{He}$ [26]. Par la suite, il a été utilisé pour décrire les systèmes caractérisés par trois états de spin. Il est l'un des rares modèles simples qui donne à la fois la transition de phase du premier ordre et du second ordre.

Le modèle Blume-Emery-Griffths est décrit par l'hamiltonien H_{BEG} :

$$H_{BEG} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i, \quad (1.2.1)$$

$\langle ij \rangle$ indique que la somme est restreinte aux sites des plus proches voisins, J et K sont respectivement, l'interaction bilinéaire et l'interaction biquadratique. Δ et h sont le champ cristallin et le champ magnétique [27].

Le cas particulier de cet Hamiltonien (1.2.1), $k=0$, connu comme étant le modèle de Blume-Capel qui a été introduit pour la première fois par Blume et indépendamment par Capel.

5.3. Modèle de Potts:

En physique statistique, le modèle de Potts est une généralisation du modèle d'Ising. C'est un modèle d'interaction de spins sur un réseau cristallin [24]. Ce modèle permet de comprendre le comportement des matériaux ferromagnétiques. Il est également utilisé pour expliquer certains phénomènes relatifs à la physique des solides tels que les transitions de phases et les propriétés magnétiques des structures périodiques en couches.

Le modèle de Potts est similaire au modèle d'Ising, hormis le fait que le spin S_i sur chaque site du réseau peut prendre plus de deux valeurs discrètes différentes [25]. Habituellement, ces valeurs sont représentées par des nombres entiers positifs à partir de 1, et le modèle de Potts à q états est celui dans lequel chaque spin peut avoir des valeurs entières S_i . L'hamiltonien H_{Potts} s'exprime comme suit :

$$H_{Potts} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{S_i S_j} \quad , (1.2.1)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui satisfait :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j, \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases} \quad (1.2.2)$$

Le modèle de Potts est équivalent au modèle d'Ising pour $q = 2$.

$$H_{Potts} = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle ij \rangle} 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) - \sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2}J \quad , \quad (1.2.3)$$

avec

$$\begin{cases} \text{Si } S_i = S_j \implies 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) = 1, \\ \text{Si } S_i \neq S_j \implies 2 \left(\delta_{S_i S_j} - \frac{1}{2} \right) = -1 \end{cases} \quad . \quad (1.2.4)$$

Cet hamiltonien est équivalent à celui d'Ising plus une constante $-\sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2}J$. Le modèle de Potts avec $q > 2$ transite de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique [21].

Bibliographie :

- [1] W.Nolting et A.Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009.
- [2] J.Crangle, Solid-State Magnetism, Springer, 2012.
- [3] D.J.Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Prentice Hall, New Jersey, (1995).
- [4] W. Greiner, Quantum Mechanics, An Introduction, Springer, Berlin, (1994).
- [5] H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth et K. Hono, Appl. Phys. Express 2 (2009) 013001.
- [6] V. Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford, (1965).
- [7] E. C. Stoner, Proc. R. Soc. Lond. A 165 (1938) 372.
- [8] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, 2010.
- [9] R. Thompson, Environmental magnetism, Springer, 2012.
- [10] D. D. Stancil, Springer, 1993.
- [11] K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [12] K. E. Geckeler et H. Nishide, Advanced nanomaterials, John Wiley and Sons, 2009.
- [13] D. Gubbins et E. H. Bervera, Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism, Springer, 2007.
- [14] C. Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley, 2005.
- [15] J. Bigot, W. Hubner, T. Rasing et R. Chantrell, Ultrafast Magnetism I, Springer, 2015.
- [16] A. Goldman, Modern ferrite technology, Springer, 2006.

- [17] H.E. Landsberg, *Advances in geophysics*, Academic Press, 1965.
- [18] L. Néel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137.
- [19] J. Strecka, *Physica A* 360 (2006) 379.
- [20] D. P. Landau et K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2009.
- [21] M. E. J. Newman et G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statical Physics*, Oxford University press, 2002.
- [22] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1991.
- [23] R. Y. Rubinstein et D. P. Kroese, *Simulation and the Monte Carlo method*, Wiley-Interscience, 2008.
- [24] C. Gaetan et X. Guyon, *Modélisation et statistique spatiales*, Springer, 2011.
- [25] B. A. Berg, *Markov Chain Monte Carlo Simulations and Their Statistical Analysis*, World Scientific, 2004.
- [26] M. Blume, V. J. Emery et R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* 4 (1971) 1071.
- [27] S. Krinsky et D. Furman, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2602.
- [28] W. S. Kendall, F. Liang et J. S. Wang, *Markov Chain Monte Carlo Innovations and Applications*, World Scientific Publishing, 2005.

Chapitre II

Méthodes de calcul : Monte Carlo et DFT

A) Introduction et lois d'échelle

L'étude des phénomènes critiques ou transitions de phases du second ordre constitue un sujet d'étude majeur en physique théorique depuis plusieurs décennies que ce soit en physique des particules ou en physique de la matière condensée. En effet, les concepts d'universalité sur lesquels repose l'essentiel des développements récents dans ce domaine s'avèrent particulièrement féconds pour décrire des systèmes à priori très différents. Sur le plan théorique, l'universalité des phénomènes critiques est liée au caractère auto-similaire des configurations des variables en interaction qui permettent de normaliser celles-ci. Un système critique est alors caractérisé par la disparition de toute échelle de longueur typique entre la distance moyenne entre variables. Ce phénomène conduit à la divergence des fluctuations qui s'étendent à toutes les échelles de longueur ce qui conduit à l'invariance par dilatation et à l'apparition d'une forme singulière pour l'énergie libre. Ainsi, même dans le cas où les interactions sont limitées aux premiers voisins, l'information sur l'état d'une variable à une extrémité du système se transmet de proche en proche jusqu'à l'autre extrémité. Le développement de la densité d'énergie libre f sous forme d'une fonction singulière des champs d'échelle $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ où T_c est la température critique et $h = \frac{B}{k_B T_c}$, permet alors de définir les exposants critiques caractérisant le comportement des différentes grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique :

$$C \sim |t|^{-\alpha} \quad , h = 0, \quad (1)$$

$$M \sim (-t)^\beta \quad , t < 0, h = 0, \quad (2)$$

$$\chi \sim |t|^{-\gamma} \quad , h = 0, \quad (3)$$

$$M \sim h^{1/\delta} \quad , t = 0, \quad (4)$$

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad , h = 0, \quad (5)$$

$$G(r) \sim r^{-d+2-\eta} \quad , t = 0, h = 0, \quad (6)$$

Où C est la chaleur spécifique, M est le paramètre d'ordre, χ est la susceptibilité, ξ est la longueur de corrélation et $G(r)$ est la fonction de corrélation à 2 points [1-4].

Les exposants critiques décrivent phénoménologiquement le comportement des systèmes composés d'un grand nombre de particules au voisinage du point critique, qui mettent donc en jeu un nombre considérable de degrés de liberté. L'invariance d'échelle permet alors l'utilisation des techniques de

renormalisation qui consistent à éliminer progressivement un certain nombre de ces degrés de liberté par des changements d'échelle successifs. Cette méthode, connue sous le nom de groupe de renormalisation [5-7], conduit à l'obtention de lois d'échelle entre les exposants critiques [8] :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (7)$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2, \quad (8)$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad (9)$$

$$\alpha = 2 - \nu. \quad (10)$$

Dans cette approche, on comprend que le comportement dominant au point critique des grandeurs physiques ne dépendra pas des détails du système. C'est la raison pour laquelle une même classe d'universalité peut permettre de décrire des phénomènes aussi différents que l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, le paramètre d'ordre d'un alliage binaire ou la transition de phase de certains supraconducteurs. Les paramètres essentiels permettant de définir une classe d'universalité seront alors la dimension de l'espace, la dimensionnalité du paramètre d'ordre, la portée des interactions. C'est pourquoi les modèles de variables en interaction les plus simples jouent un rôle aussi important dans l'étude des phénomènes critiques. Nous allons définir rapidement quelques-uns de ces modèles auxquels nous aurons recours par la suite. Le plus célèbre et le plus simple est le modèle d'Ising [9] défini à partir des variables de spin $\sigma_i = \pm 1$ situées sur les sites i d'un réseau et dont le hamiltonien est :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i, \quad (11)$$

où B est le champ magnétique appliqué, J est le couplage d'échange, limité en général aux paires de premiers voisins. Les exemples de systèmes réels décrits par le modèle d'Ising bidimensionnel sont nombreux, dans différents domaines, comme par exemple les fluides binaires, les alliages ou des aimants uniaxes [4,10].

Une généralisation importante du modèle d'Ising a été introduite avec le modèle de Potts en 1951 [11]. Sur chaque site se trouve une variable σ qui peut prendre q valeurs différentes, par exemple, $\sigma = 0, 1, \dots, q - 1$. Le hamiltonien est défini par :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i \sigma_j} , \quad (12)$$

où la somme concerne uniquement les premiers voisins. Le modèle d'Ising correspond alors au cas particulier $q = 2$. La transition de phase du modèle de Potts bidimensionnel est du premier ordre lorsque $q > 4$ et du second ordre lorsque $q \leq 4$. A 3 dimensions, elle est du premier ordre dès que $q > 2$. Des réalisations concrètes du modèle de Potts bidimensionnel à 3 ou 4 états sont obtenues pour des transitions liquide-vapeur ou de chemisorption et de reconstruction de surface [12-18].

Une autre famille importante de modèles abondamment étudiés en physique statistique est celle des modèles XY et de Heisenberg. Le modèle XY classique est défini par le hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) , \quad (13)$$

Où les variables de spins θ_i varient continûment dans l'intervalle $[0, 2\pi]$. Un très grand nombre de systèmes physiques réels peuvent être décrits par le modèle XY, par exemple des superfluides, des supraconducteurs, la mise en ordre dans les cristaux liquides [19,20]. La transition de la phase désordonnée à la phase ordonnée est décrite en termes de vortex libres dans la phase haute température et de vortex liés dans la phase basse température [21,22]. Le modèle XY peut également être défini à partir de spins vectoriels à 2 dimensions \mathbf{S}_i de valeur absolue $\mathbf{S}_i^2 = 1$:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j . \quad (14)$$

Si l'on considère des spins vectoriels tridimensionnels, on obtient le modèle classique de Heisenberg. Dans le cas des films minces, l'anisotropie de surface est susceptible de stabiliser l'ordre à grande distance à des températures finies. Par exemple, pour des films minces avec une symétrie cubique, s'il existe une anisotropie uniaxiale, perpendiculaire ou parallèle au plan du film, la transition sera dans la classe d'universalité du modèle d'Ising 2d [23]. S'il n'y a pas d'anisotropie de surface uniaxiale, l'aimantation est dans le plan du film. Le comportement critique peut alors dépendre des champs cristallins à l'intérieur du plan et conduire éventuellement à un comportement critique non universel comme pour le modèle XY [24].

B) Méthode de Monte Carlo

Il existe trois types différents de Monte Carlo :

➤ Monte Carlo statique :

Que nous allons élaborer au cours de ce chapitre. Cette méthode est utilisée pour simuler des phénomènes physiques complexes dans plusieurs domaines scientifiques et appliqués tels que : physique de la matière condensée, physique des hautes énergies, radioactivité, réseaux, économétrie et logistique [25, 26, 27, 28],

➤ Monte Carlo cinétique :

Est utilisé pour simuler les phénomènes physiques tels que la diffusion de surface, l'épitaxie, l'évolution et la croissance de domaines ou la mobilité des agrégats. Cette méthode permet d'étudier l'évolution des systèmes au cours du temps [29, 30],

➤ Monte Carlo quantique :

Est une méthode de simulation probabiliste de l'équation de Schrödinger. À son tour, elle comporte différents types utilisés pour les calculs de structure électronique tel : le Monte Carlo variationnel [34], le Monte Carlo diffusionnel [35, 36], le Monte Carlo de la fonction de Green [37, 38], et le Monte Carlo pour les intégrales de chemin [39].

Bien qu'il existe de nombreuses variantes nommées différemment, l'idée de base de la méthode Monte Carlo quantique est toujours la même, à savoir définir une dynamique brownienne pour les électrons et calculer les valeurs moyennes quantiques comme valeurs moyennes le long des trajectoires stochastiques [25, 31–33].

La technique Monte Carlo, développée suite à de nombreux travaux [25, 29, 34], introduit divers algorithmes de simulation, tous intéressants et présentant des spécificités particulières liées aux systèmes étudiés.

Ce chapitre vise à présenter la méthode Monte Carlo statique. Nous décrivons les notions de base du Monte Carlo statique, et, nous étalons les grandes lignes de quelques algorithmes permettant de générer numériquement de différentes configurations du modèle d'Ising.

1. Principes de la simulation Monte Carlo :

1.1. Echantillonnage aléatoire et pondéré

Pour comprendre l'utilité d'un échantillonnage pondéré, nous allons tout d'abord considérer l'exemple le plus simple, d'une intégrale unidimensionnelle

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (2.1)$$

Cette intégrale peut être réécrite sous forme

$$I = (b-a) \langle f(x) \rangle \quad (2.2)$$

Où $\langle f(x) \rangle$ représente la moyenne de la fonction sur l'intervalle $[a,b]$. En choisissant aléatoirement et uniformément N_r points le long de l'intervalle $[a,b]$ et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, on obtient une estimation de l'intégrale par l'expression

$$I \approx \frac{(b-a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i). \quad (2.3)$$

La convergence de cette méthode peut être estimée en calculant la variance, σ^2 , de la somme I^2 .

Les points étant choisis indépendamment, les termes croisés s'annulent, et on obtient :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} (\langle f(x_i)^2 \rangle - \langle f(x_i) \rangle^2). \quad (2.5)$$

La dépendance en $1/N_r$ donne une convergence a priori assez lente, mais il n'y a pas de modifications simples pour obtenir une convergence plus rapide. On peut à l'inverse modifier de façon importante l'écart-type. Pour cela, il paraît clair que si la fonction f ne prend de valeurs significatives que sur des petites régions de l'intervalle $[a,b]$, il est inutile de calculer la fonction en des points où sa valeur est très faible. En utilisant une distribution aléatoire non uniforme avec un poids $w(x)$, l'intégrale se réécrit

$$I = \int_a^b dx \frac{f(x)}{w(x)} w(x). \quad (2.6)$$

Si $w(x)$ est toujours positif, on peut définir $du = w(x)dx$ avec $u(a) = a$ et $u(b) = b$, et

$$I = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{w(x(u))}, \quad (2.7)$$

On a alors une estimation de l'intégrale qui est donnée par

$$I \approx \frac{(b-a)}{Nr} \sum_{i=1}^{Nr} \frac{f(x(ui))}{w(x(ui))}, \quad (2.8)$$

Avec la distribution de poids $w(x)$.

En choisissant la fonction de poids w proportionnelle à f , la variance s'annule. Cette merveilleuse astuce n'est possible qu'à une dimension. En dimension supérieure, le changement de variables dans une intégrale multiple fait intervenir la valeur absolue d'un Jacobien et on ne peut donc pas trouver de manière intuitive le changement de variable à effectuer pour obtenir une fonction de poids satisfaisante.

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

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 :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{\sum_i \exp(-\beta U_i)}. \quad (2.10)$$

On peut noter que

$$P_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{\sum_i \exp(-\beta U_i)}. \quad (2.11)$$

Définit la probabilité d'avoir la configuration i à l'équilibre.

Si l'on était capable de générer des configurations avec ce poids, la moyenne thermique de A serait estimée par

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{Nr} \sum_i^{Nr} A_i \quad (2.12)$$

Où N_r est le nombre de points calculés; on serait alors ramené au calcul de la section précédente.

L'astuce imaginée par Metropolis et Teller en 1953 [40] est d'avoir imaginé une méthode générant une dynamique stochastique Markovienne stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre P_{eq} .

Avant d'expliciter ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations i , on introduit un temps t prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel du système. On appelle $P(i,t)$ la probabilité du système d'être dans la configuration i au temps t . Reprenons maintenant les termes de la dynamique choisie : dynamique stochastique signifie que le passage d'une configuration à une autre est une procédure aléatoire et Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration j à l'instant $t+1$, sachant que le système était dans la configuration i à l'instant t , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant t) ; cette probabilité conditionnelle et notée $W(i \rightarrow j)$. L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maîtresse suivant :

$$P(i, t + 1) = P(i, t) + \sum_j (W(j \rightarrow i)P(j, t) - W(i \rightarrow j)P(i, t)) \quad (2.13)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant $t+1$, la probabilité du système d'être dans l'état i est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état i et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état i puisse aller vers n'importe quelle autre configuration.

A l'instant $t=0$, le système est placé dans une configuration initiale i_0 qui s'exprime comme $P(i)=\delta_{i_0,i}$, ce qui signifie que, quel que soit le choix de cette configuration, le système ne satisfait pas $P(i)=N_i$ qui est la condition recherchée.

Afin que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution (2.13), on obtient l'ensemble des conditions suivantes :

$$\sum_j W(j \rightarrow i)N_j = N_i \sum_j W(i \rightarrow j) \quad (2.14)$$

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par :

$$W(j \rightarrow i)N_j = W(i \rightarrow j)N_i \quad (2.15)$$

Cette relation, (2.15), est connue sous le nom de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre i vers un état j est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre j vers un état i . ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, et pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes Monte Carlo repose sur cette solution.

L'équation (2.15) peut être aisément réécrite sous la forme

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{N_j}{N_i} \quad (2.16)$$

$$= \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad (2.17)$$

Cela implique que les inconnues $W(i \rightarrow j)$ que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de fonction Z de partition, mais uniquement de facteur de Boltzmann.

2. Algorithmes locaux.

2.1. Algorithme de Métropolis.

Le choix du processus Markovien stationnaire pour satisfaire l'ensemble des équations (2.15) est l'une des solutions. Nous verrons par la suite d'autres méthodes. Afin d'obtenir des solutions des équations (2.15) ou, en d'autres termes d'obtenir la matrice 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 $\pi(i \rightarrow j)$.

Ainsi, on a

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\pi(i \rightarrow j). \quad (2.18)$$

Dans l'algorithme original de Metropolis (et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo) $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$; nous nous limitons à ce cas dans le reste du chapitre.

Dans ce cas, les équations (2.17) se réexpriment come

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad (2.19)$$

La solution choisie par Metropolis et al. Est

$$\pi(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad \text{si } U(j) > U(i) \quad (2.20)$$

$$= 1 \quad \text{si } U(j) < U(i) \quad (2.21)$$

2.2. Algorithme de heat bath

L'algorithme de heat-bath suit les mêmes étapes que l'algorithme de Metropolis, mais le mode de calcul de la probabilité diffère. Dans cet algorithme la probabilité est donnée par la relation :

$$\Pi_n = \frac{\exp(-\beta U(n))}{\sum_{m=1}^q \exp(-\beta U(m))} \quad (2.24)$$

$1 < n < q$, q est le nombre d'états possibles de spin.

Il est clair que l'algorithme de heat bath est ergodique, car la probabilité de chaque état possible est non nulle. Montrons maintenant que cette probabilité de transition vérifie le bilan détaillé. Pour cela il faut calculer le rapport :

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{\pi(i \rightarrow j)\alpha(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)\alpha(j \rightarrow i)} \quad (2.25)$$

En imposant : $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$ et $\Pi(i \rightarrow j) = \Pi_n$

Il vient :

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \exp\left(-\beta(U(j) - U(i))\right) \quad (2.26)$$

Le bilan détaillé est donc vérifié.

Les principales étapes de l'algorithme de heat bath sont :

1. Détermination d'une configuration initiale.
2. Choix aléatoire d'un spin S_i .
3. Calcul de norme Norme = $P(-S) + P(-S+1) + \dots + P(S-1) + P(S)$, Avec $S_i = -S, -S+1, \dots, 0, \dots, S-1, S$ représentent les valeurs propres d'un seul spin S_i .
4. Tirage d'un nombre aléatoire rand entre 0 et 1.
5. Si $\text{rand} < P(-S)/\text{Norme}$, la nouvelle configuration est $-S$.
6. Si non, si $\text{rand} < P(-S) + P(-S+1)/\text{Norme}$ la nouvelle configuration est $-S+1$.
7. Et ainsi de suite jusqu'à qu'on trouve le nouvel état.

3- Ralentissement critique.

La belle méthode, développée dans la section précédente, repose sur l'idée que la méthode Monte Carlo avec un algorithme de type Metropolis fonctionne aussi bien au voisinage de la région critique qu'en dehors. Ce n'est malheureusement pas le cas. En effet, pour que la distribution relaxe vers la distribution d'équilibre, il est nécessaire que toutes les fluctuations soient bien échantillonnées. Or les échelles sur lesquelles s'étendent les fluctuations à l'approche du point critique deviennent de plus en plus grandes et les temps de relaxation correspondants deviennent de plus en plus grands ; ils sont reliés à la longueur de corrélation du système par la relation

$$\tau \sim (\zeta(t))^z \quad (2.27)$$

où z est un nouvel exposant, appelé exposant dynamique. Cet exposant varie typiquement entre 2 et 5.

Pour un système infini, sachant que $\zeta \sim |t|^{-\nu}$, le temps de relaxation diverge alors comme

$$\tau \sim |t|^{-\nu z}. \quad (2.28)$$

Pour un système de taille finie, la longueur de corrélation est bornée par la taille L du système et le temps de relaxation croît comme

$$\tau \sim L^z; \quad (2.29)$$

Les temps de simulation deviennent alors extrêmement longs!

4- Algorithme d'agrégats

Rappelons que la prescription de Métropolis dans l'algorithme Monte Carlo utilise une dynamique markovienne pour le déplacement des particules ou pour le retournement des spins. Pour obtenir un taux d'acceptation raisonnable, on choisit le déplacement d'une seule particule pour minimiser le produit $|\beta \Delta E|$. Une des avancées majeures de ces vingt dernières années est d'avoir su trouver des méthodes capables de déplacer un grand nombre de particules simultanément, tout en gardant un taux d'acceptation très grand ainsi que l'exigence de converger vers une distribution d'équilibre.

Nous considérons ci-dessous le modèle d'Ising, mais la généralisation de la méthode est possible pour tout Hamiltonien possédant une symétrie locale.

L'idée, dans une méthode de retournement global de spins, serait d'avoir un taux d'acceptation égale à 1. La méthode proposée ajoute une étape supplémentaire à l'algorithme de Metropolis décrit précédemment : à partir d'une configuration donnée de spins, on doit choisir une configuration de liens entre spins. L'équation du bilan détaillé (2.17) est modifiée comme suit

$$\frac{P_{gc}(o)W(o \rightarrow n)}{P_{gc}(n)W(n \rightarrow o)} = \exp\left(-\beta(U(n) - U(o))\right) \quad (2.30)$$

Où $P_{gc}(o)$ est la probabilité de générer une configuration de liens à partir de la configuration de spins o , (les notations o et n désignent respectivement l'ancienne et la nouvelle configuration). Si on veut pouvoir accepter toutes les configurations ($W(i \rightarrow j)=1$), quelles que soient les configurations i et j , on impose alors le rapport suivant

$$\frac{P_{gc}(o)}{P_{gc}(n)} = \exp\left(-\beta(U(n) - U(o))\right) \quad (2.31)$$

Pour construire un tel algorithme, notons que l'énergie s'exprime très simplement comme

$$U = (N_a - N_p)J \quad (2.32)$$

Où N_p est le nombre de paires de spins plus proches voisins de même signe et N_a est le nombre de paires de spins plus proches voisins de signe opposé. Cette formule, outre sa simplicité, présente l'avantage d'être exacte quelle que soit la dimension du système. La méthode repose sur une réécriture de la fonction de partition due à Fortuin et Kasteleyn (1969)[41], mais l'exploitation de cette idée pour la simulation Monte Carlo n'est apparue qu'en 1986 par le travail de Swendsen et Wang [42].

Pour construire des agrégats, nous allons créer des liens entre spins avec les règles suivantes

1. Si deux spins plus proches voisins sont de signes opposés, ils ne sont pas connectés.
2. Si deux spins plus proches voisins sont de même signes, ils sont connectés avec une probabilité p et non connectés avec une probabilité $(1-p)$.

Cette règle suppose que J est positif (système ferromagnétique). Dans le cas où J est négatif, ce sont les spins de signes opposés qui sont connectés avec une probabilité p , et non connectés avec une probabilité $(1-p)$. Soit un ensemble de N_p paires de spins de même signe, la probabilité que n_c paires données de cet ensemble, soient connectées (et donc $n_b = N_p - n_c$ paires de spins soient non connectées) est donnée par la relation

$$P_{gc}(0) = p^{n_c} (1-p)^{n_b}. \quad (2.33)$$

Une fois les liens établis sur le réseau, on appelle agrégat un ensemble de spins reliés par au moins un lien entre eux. Si on retrouve un agrégat ($o \rightarrow n$), le nombre de liens entre paires de spins de même signe et de signe opposé a changé et on a

$$N_p(n) = N_p(o) + \Delta \quad (2.34)$$

Et de même

$$N_a(n) = N_a(o) - \Delta \quad (2.35)$$

L'énergie du système dans la nouvelle configuration $U(n)$ est reliée simplement à l'énergie dans l'ancienne configuration $U(o)$ par l'équation :

$$U(n) = U(o) - 2J\Delta \quad (2.36)$$

Considérons maintenant la probabilité inverse. On souhaite donc générer la même structure d'agrégat, mais on part d'une situation où il y a maintenant $N_p + \Delta$ paires parallèles et $N_a - \Delta$ paires antiparallèles. Les liens antiparallèles sont supposés brisés. Nous souhaitons que le nombre de liens n_c soit égal à n_c parce qu'il est nécessaire d'avoir le même nombre de liens connectés pour générer

le même agrégat. La différence avec la configuration précédente repose sur le nombre de liens qui doivent être brisés. En effet, on obtient

$$Np(n)=nc'+nb' \quad (2.37)$$

$$Np(o)=nc+nb \quad (2.38)$$

$$Np(n)=Np(o)+\Delta \quad (2.39)$$

$$=nc+nb+\Delta \quad (2.40)$$

Ce qui donne immédiatement

$$nb'=nb+\Delta \quad (2.41)$$

La probabilité de générer la nouvelle configuration de liens à partir de l'ancienne configuration de spins est donnée par

$$Pgc(n)=p^{nc}(1-p)^{np+\Delta} \quad (2.42)$$

En insérant les équations (2.33) et (2.42) dans l'équation (2.31), on obtient

$$(1-p)^{-\Delta}=\exp(2\beta J\Delta) \quad (2.43)$$

On peut résoudre cette équation pour p , ce qui donne

$$(1-p)=\exp(-2\beta J), \quad (2.44)$$

Soit finalement

$$p=1-\exp(-2\beta J) \quad (2.45)$$

ainsi, si la probabilité est choisie suivant l'équation (2.45), l'ensemble des configurations est accepté !

la vertu de cet algorithme n'est pas seulement d'obtenir un taux d'acceptation parfait, mais on peut aussi montrer qu'au voisinage du point critique, le ralentissement critique z a considérablement diminué. Par exemple, pour le modèle d'Ising à deux dimensions l'exposant dynamique vaut 2.1 avec l'algorithme de Metropolis et devient égale à 0.2 avec un algorithme d'agrégats. Ainsi, avec cette méthode, une simulation au point critique devient à peine plus pénalisante qu'une simulation en dehors du point critique.

De manière générale, la dynamique Monte Carlo est améliorée quand on imagine une méthode de déplacement global des particules qui tient compte de la physique sous-jacente.

En l'occurrence, dans l'algorithme d'agrégats, on sélectionne des ensembles de spins qui correspondent à l'équilibre aux fluctuations du système ; au contraire dans un algorithme local, en sélectionnant une particule au hasard, on a une forte chance de créer un défaut au centre d'un agrégat de grande taille, et ce défaut doit diffuser jusqu'à la surface de l'agrégat pour que le système se retrouve à l'équilibre. Sachant que la diffusion est une marche aléatoire et que la taille typique de l'agrégat est de l'ordre de la longueur de corrélation, le temps d'équilibration est donné par $\tau \sim \zeta^2$, ce qui donne au maximum pour un système fini $\tau \sim L^2$, et explique que l'exposant dynamique est alors égal à 2.

Deux types d'algorithmes d'agrégats peuvent être distingués : les algorithmes à blocs multiples (Swendsen et Wang) où à blocs uniques (Wolff).

4.1 : Algorithme de swendsen-Wang

L'algorithme original de swendsen et wang [43] est un algorithme à bloc multiples : le réseau est entièrement décomposé en blocs (chaque spin appartient à un bloc est un seul) Puis chaque bloc est renversé avec une probabilité 1/2. La probabilité d'établir des liens entre spins proches voisins identiques vaut, pour vérifier le bilan détaillé, $P=1-\exp(-2\beta J)$ (les algorithmes de blocs effectuent des changements non locaux à partir de probabilités stochastiques locales).

L'algorithme de swendsen et Wang est le suivant :

- Tous les spins voisins identiques sont incorporés aux clusters avec la probabilité $P=1-\exp(-2\beta J)$
- on sépare les clusters.
- on retourne tous les clusters avec la probabilité 1/2.

4.2 : Algorithme de Wolf.

Wolff [44] a proposé en 1989 un algorithme très similaire où cette fois-ci un seul bloc est formé (single cluster) : un spin est choisi aléatoirement et marqué comme appartenant au bloc. On lui propose ensuite des liens avec ses plus proches voisins de même orientation avec la même probabilité $P=1-\exp(-2\beta J)$. Si, parmi ces voisins, les liens sont acceptés, ces spins sont marqués et on leur applique la même. Quand le processus s'arrête, le bloc formé et est obligatoirement retourné. Cet algorithme est équivalent à celui de Swenden et Wang mais s'avère plus rapide pour des grandes dimensions d'espace (le spin initial a plus de chances d'appartenir à un grand bloc).

L'algorithme de wolff est le suivant :

- On prend un spin au hasard
- Si on a des spins dans le même état comme premiers voisins du spin initial, on les inclut dans l'amas avec la probabilité $P=1-\exp(-2J\beta)$
- On effectue cette opération jusqu'à ce que l'amas soit complètement défini.
- On retourne l'amas.

5- Analyse en taille finie

5.1. Chaleur spécifique :

La théorie du groupe de renormalisation a montré que, près d'un point critique, les propriétés thermodynamiques d'un système de taille L à une température réduite t , et un champ réduit h, \dots , sont les mêmes que celles d'un système de taille L/l à une température réduite tl^{y_t} et un champ réduit h^{y_h}, \dots , ce qui donne

$$f_s(t, h, \dots, L^{-1}) = l^{-d} f_s \left(tl^{y_t}, h^{y_h}, \dots, \left(\frac{L}{l}\right)^{-1} \right). \quad (2.76)$$

Où y_t et y_h sont les exposants de champs associés.

Une transition de phase n'apparaît que lorsque tous les arguments de f_s tendent vers 0.

En champ nul, on a :

$$f_s(t, \dots, L^{-1}) = |t|^{2-\alpha} F_f^\pm \left(\frac{|t|^{-\nu}}{L} \right). \quad (2.77)$$

Si la longueur de corrélation ζ est inférieure à L , le système se comporte comme un système infini. Mais comme dans une simulation, la limite $t \rightarrow 0$ peut être prise sans que $L \rightarrow \infty$, la longueur de corrélation ne peut excéder la taille de la boîte de simulation ; en d'autres termes, ceci correspond au fait que l'argument de la fonction F_f de l'équation (2.77) tend alors vers l'infini et cela signifie que l'on s'écarte alors du régime critique. De part et d'autre du point critique du système infini et dans un voisinage qui diminue avec l'accroissement de la taille des boîtes de simulation, le comportement du système correspond à celui du système infini tandis qu'à l'intérieur de la région où la longueur de corrélation sature, on observe un changement de comportement du système par rapport au système infini. En notant F_c la fonction d'échelle de la chaleur spécifique qui dépend de la variable $|t|^\nu/L$, on a :

$$C_v(t, L^{-1}) = |t|^\alpha F_c^\pm \left(\frac{|t|^{-\nu}}{L} \right). \quad (2.78)$$

Comme $|t|^{-\alpha}$ tend vers l'infini quand $t \rightarrow 0$, il est nécessaire que $F_c^\pm(x)$ tend vers zéro quand x tend vers zéro. On réécrit ces fonctions comme :

$$F_c^\pm \left(\frac{|t|^{-\nu}}{L} \right) = \left(\frac{|t|^{-\nu}}{L} \right)^{-k} D^\pm(Lt^\nu). \quad (2.79)$$

Avec $D^\pm(0)$ fini. Pour que la chaleur spécifique ne diverge pas quand $|t|$ tend vers zéro, il est nécessaire que

$$k = \frac{\alpha}{\nu} \quad (2.80)$$

Ce qui donne pour la chaleur spécifique

$$C_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\nu} D(L|t|^\nu). \quad (2.81)$$

La fonction D tend vers zéro quand son argument est grand et elle est toujours positive et finie. Dans la mesure où cette fonction est continue, elle présente donc un maximum pour une valeur finie de son argument noté x_0 , ce qui donne les résultats suivants pour un système de taille finie :

- Le maximum de la chaleur spécifique apparait à une température $T_c(L)$ qui est déplacée par rapport à celle du système infini de

$$T_c(L) - T_c \approx L^{-\frac{1}{\nu}}. \quad (2.82)$$

- Le maximum de la chaleur spécifique d'un système de taille L est donné par la loi d'échelle

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \approx L^{\frac{\alpha}{\nu}}. \quad (2.83)$$

5.2. Autres grandeurs :

Des résultats similaires peuvent être déduits pour de nombreuses grandeurs thermodynamique que l'on peut calculer dans une simulation.

Choisissons par exemple la valeur absolue de l'aimantation

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N} \langle \left| \sum_{i=1}^N S_i \right| \rangle \quad (2.84)$$

Et la susceptibilité isotherme

$$kBT\chi = N(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2). \quad (2.85)$$

On peut aussi déterminer une deuxième susceptibilité

$$k_B T \chi' = N(\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2). \quad (2.86)$$

X tend vers N quand $T \rightarrow 0$, en raison de la présence de deux pics dans la distribution de l'aimantation, et ne présente donc pas de maximum à la transition. En revanche, χ' tend vers 0 quand $T \rightarrow 0$ et présente un maximum. A haute température, les deux susceptibilités sont reliées à la limite thermodynamique par la relation $\chi = \chi'(1-2/\pi)$. Ainsi, à la transition, les susceptibilités χ et χ' divergent avec le même exposant, mais χ' présente une amplitude réduite.

Une autre grandeur, très utilisée en simulation, est le paramètre de Binder

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2} \quad (2.87)$$

Les lois d'échelle en taille finie de ces grandeurs sont données par les relations :

$$\langle m(t, 0, L^{-1}) \rangle = L^{-\frac{\beta}{\nu}} F_m^\pm \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right). \quad (2.88)$$

$$k_B T \chi(t, 0, L^{-1}) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} F_\chi^\pm \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right). \quad (2.89)$$

$$k_B T \chi'(t, 0, L^{-1}) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} F_{\chi'}^\pm \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right). \quad (2.90)$$

$$U(t, 0, L^{-1}) = F_U^\pm \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right). \quad (2.91)$$

Où F_m^\pm , F_χ^\pm , $F_{\chi'}^\pm$, et F_U^\pm sont huit fonctions d'échelle (mais dont les maximas ne coïncident pas.)

Pratiquement, si l'on trace le paramètre de Binder en fonction de la température, les courbes $U(t, 0, L^{-1})$ se coupent en une même abscisse (aux erreurs statistique près), ce qui permet de déterminer la température critique du système à la limite thermodynamique. Une fois cette température déterminée, on peut calculer β/ν à partir de $\langle |m| \rangle$, puis γ/ν à partir de χ (ou χ'). En considérant le maximum de C_v ou d'autres grandeurs, on en déduit la valeur de l'exposant $1/\nu$.

On remarque qu'en simulation l'information est surabondante car, une fois connue la température critique et deux exposants, on connaît les autres exposants. En fait, compte tenu de la difficulté numérique et des corrections aux lois d'échelle, c'est en croisant les résultats que l'on a une meilleure détermination des exposants critiques.

La simulation Monte Carlo, combinée avec l'analyse en taille finie, offre une méthode extrêmement performante pour calculer les exposants critiques. Elle permet aussi de déterminer avec précision les

grandeurs non universelles du modèle étudié comme la température critique, ce que n'offre à ce jour aucun formalisme théorique.

6- Les générateurs de nombres aléatoires :

La simulation Monte Carlo repose sur l'existence d'un générateur de nombres aléatoires dont le prototype doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire une infinité de critères : à la fois, la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme. De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles,....

Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Dans les premiers temps de l'informatique, les générateurs utilisaient une représentation des nombres sur 8 bits ; les périodes étaient très courtes et les résultats systématiquement faux pour les simulations Monte Carlo.

Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période de générateur reste très supérieure au nombre de tirages, mais d'autres qualités sont nécessaires, comme l'absence de corrélation entre les séquences de nombres ; l'initialisation correcte du générateur reste un point encore trop souvent négligé.

Il existe deux grands types d'algorithmes pour obtenir des générateurs de nombres aléatoires. Le premier type est basé sur la congruence linéaire

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod (m). \quad (2.92)$$

Ce type de relation génère une suite (pseudo-aléatoire) de nombres entiers compris entre 0 et $m-1$. m donne la période de générateur. Parmi les générateurs utilisant cette relation, on trouve les fonctions randu d'IBM, ranf du Cray, drand48 sur les machines Unix, ran de Numerical Recipes (Knuth), etc. Les périodes de ces suites de nombres vont de 2^{29} (rand IBM) à 2^{48} (ranf).

Sachant que $2^{30} \approx 10^9$, si on considère un réseau de spins tridimensionnel cubique de 100^3 , cela permet 10^3 tirages par spin ce qui se révèle très insuffisant. Pour un réseau modeste de 10^3 , ce nombre est mille fois plus élevé et devient donc raisonnable pour étudier le diagramme de phase, en dehors de la région critique.

Le générateur rng cmrg fournit une suite de nombres à partir de :

$$z_n = (x_n - y_n) \bmod m_1, \quad (2.93)$$

Où les x_n et y_n sont donnés par les relations suivantes :

$$x_n = (a_1x_{n-1} + a_2x_{n-2} + a_3x_{n-3}) \bmod m_1 \quad (2.94)$$

$$y_n = (b_1y_{n-1} + b_2y_{n-2} + b_3y_{n-3}) \bmod m_2 \quad (2.95)$$

La période de ce générateur de $2^{305} \approx 10^{61}$.

La deuxième classe de générateurs est basée sur le déplacement de registre à travers l'opération 'ou exclusif' un exemple est donnée par le générateur de Kirkpatrick et Stoll.

$$x_n = x_{n-103} \oplus x_{n-250} \quad (2.96)$$

Sa période est grande, 2^{250} , mais il nécessite 250 mots à stocker.

Le générateur avec la période la plus grande est sans doute celui de matsumoto et Nishimura connu sous le nom MT19937. Sa période est de 10^{6000} . Il utilise 624 mots par générateur et il est équidistribué dans 623 dimensions.

7- erreurs statistiques et temps d'autocorrélation.

Avec la chaîne de Markov obtenue, qui assure que la distribution des états visités suit la loi de Boltzmann [45,46], on va pouvoir approximer la moyenne statistique d'une grandeur X par une moyenne arithmétique de la quantité lors de la simulation (Eq. (2.12)). L'erreur associée à la moyenne arithmétique d'une variable aléatoire X distribuée selon une gaussienne est donnée par la formule :

$$\sqrt{\Delta X^2} = \sqrt{\frac{\bar{X}^2 - \bar{X}^2}{N}}. \quad (2.97)$$

Ce calcul n'est valable que dans la mesure où les N états visités sont statistiquement indépendants. Mais notre succession d'états, précédemment définie, implique l'existence de corrélations entre les valeurs successives de X [14]. L'erreur statistique réelle est :

$$\Delta X^2 = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right] \quad (2.98)$$

Où N est le nombre de valeurs prises en compte pour faire la moyenne, \bar{X} représentant la moyenne exacte et $\langle X \rangle$ sont identiques dans la limite où $N \rightarrow \infty$. L'équation précédente peut se développer :

$$\Delta X^2 = 1/N^2 \sum_{i,j} (X_i X_j - X_i \bar{X} - X_j \bar{X} + \bar{X}^2). \quad (2.99)$$

Si on suppose :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \simeq \bar{X}. \quad (2.100)$$

Il vient :

$$\Delta X^2 = 1/N^2 \sum_{i,j} (X_i X_j - \langle X \rangle^2). \quad (2.101)$$

$$= 1/N^2 \sum_{i=1}^N (X_i^2 - \langle X \rangle^2) + 2/N^2 \sum_{i,j>i} (X_i X_j - \langle X \rangle^2) \quad (2.102)$$

$$= (\langle X^2 \rangle / N - \langle X \rangle^2 / N) + 2/N^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (X_i X_j - \langle X \rangle^2) \quad (2.103)$$

$$= \sigma^2 / N (1 + 2/N \sigma^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (X_i X_j - \langle X \rangle^2)) \quad (2.104)$$

Où on reconnait dans le dernier terme les fonctions d'autocorrélations normées $G(u)$ définies de la manière suivante :

$$G(u) = 1/N \sigma^2 \sum_{i=1}^N (X_i X_{i+u} - \langle X \rangle^2) \quad (2.105)$$

Cela permet d'écrire le second terme de la parenthèse de l'équation (2.104) comme :

$$2/N \sigma^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (X_i X_j - \langle X \rangle^2) = 2 \sum_{u>0} G(u) \quad (2.106)$$

De plus, nous pouvons admettre que les $G(u)$ décroissent exponentiellement avec le temps.

$$G(u) \simeq \exp\left(-\frac{u}{\tau}\right) \quad (2.107)$$

Où τ est le temps d'autocorrélation. On obtient finalement la relation liant l'erreur et le temps d'autocorrélation :

$$\Delta X^2 = \frac{\sigma^2}{N} (1 + 2\tau) \quad (2.108)$$

Les simulations donneront deux états statistiquement indépendants au bout d'un temps environ égal à $(1 + 2\tau)$.

C) Méthode de la fonctionnelle de la densité DFT :

Les simulations numériques basées sur les calculs ab-initio ont gagné une place importante dans la matière condensée et la physique moderne. Ils peuvent être utilisés comme guide ou pour planifier des expériences futures par le biais des processus rationnels.

Ici, on présente une théorie qui est utilisée dans ses calculs : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). DFT est désignée aux calculs de l'énergie de l'état fondamental d'un système donné, qui est basé sur la résolution d'un problème à N corps à travers la densité des particules au lieu des fonctions d'ondes. Puis la structure électronique et les propriétés optiques sont dérivées d'un calcul auto-cohérent des énergies de l'état fondamental. Cette méthode est surnommée de premier principe car elle sert à étudier n'importe quel système sans connaître des valeurs expérimentales sur ce système.

Dans ce chapitre, on présente les bases de la DFT, avec ses composantes majeures comme la fonctionnelle d'échange corrélation.

Les étapes de la résolution des équations de Kohn-Sham sont aussi décrites.

1. Problème à N corps et théorie de la fonctionnelle de la densité:

1.1. Problème à N corps :

L'étude théorique des matériaux et ses propriétés fondamentales peuvent être effectuées par la résolution de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1)$$

Où Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie totale et H est l'Hamiltonien du système. En unités atomiques ($\hbar = e = m_e = 1$),

L'Hamiltonien peut s'écrire comme la somme de cinq termes :

$$H = T_e + T_N + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N}$$

Où

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i ;$$

$$\begin{aligned}
T_N &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A ; \\
V_{N-e} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} ; \\
V_{e-e} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} ; \\
V_{N-N} &= - \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{1}{R_{AB}} .
\end{aligned}$$

La résolution de cette équation est impossible pour un système pluri électronique, d'où la nécessité de développer des approximations.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ρ .

1.2. La densité électronique :

Les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ρ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (2)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposés. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v(r)_{ext}$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} .

Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v(r)_{ext}$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$.

Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_{ex}, R_{ex}\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et autres propriétés)} \quad (3)$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\psi]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, Vext) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (4)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (FHK).

Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $V_{el-el}^{cla}[\rho]$.

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (5)$$

3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [2] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur vext, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ [3,4]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (6)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, FHK, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (Tél et Vél-él) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [5] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique.

Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i);
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de ϕ_i^2 sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de ψ^2 sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;
- L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle $V_{(el-el)}$ des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, Exc [6-8].

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{cla}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (7)$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{el}[\rho]$ et $V_{el-el}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\rho]$ et $V_{el-el}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme Exc représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, Exc. De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel (v_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{\text{el}}^{\text{ind}}$) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (v_{xc}) défini comme :

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (8)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow v_{\text{eff}}[\rho(r)] = v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr' + v_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (9)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i :

$$v_{\text{eff}}(r) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (10)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques:

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (11)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités.

Méthode	Nom du code	URL et Distribution
PSEUDOPOTENTIALS ONDES PLANE	ABINIT	www.abinit.org Public License GNU
	CASTEP	www.castep.org Commercial License
	VASP Vienna Ab-initio Package Simulation	Cms.mpi.univie.ac.at/vasp Commercial License
FP-LAPW Augmented plane Wave	Win2k	www.wien2k.at commercial License
LCAO Localized orbitals Gaussian Slater-like	SIESTA Spanish Initiative For Electronic Simulation of Thousands of Atoms	www.uam.es/departamentos/ciencias/ Fismateriac/siesta Free license after registration

5. Traitement de l'échange et de la corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

5.1. Justification de l'approche Hohenberg et Kohn :

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non-Classiques. Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussent. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans Exc.

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron.

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

5.2. Approximation locale :

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à Exc qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais Local Density Approximation doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{cases} \quad (12)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $\text{Exc}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (13)$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [11] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (14)$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

5.3. L'approximation du gradient généralisé :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du

ystème. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} dr + \dots \quad (15)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique.

Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (16)$$

Bibliographie :

- [1] B. Widom (1965), J. Chem. Phys. 43, 3892.
- [2] C. Domb, D.L. Hunter (1965), Proc. Phys. Soc. 86, 1147.
- [3] A.Z. Patashinskii, V.L. Prokovskii (1966), Sov. Phys. JETP 23, 292.
- [4] M. Henkel (1999), Conformal invariance and critical phenomena (Springer Verlag).
- [5] L.P. Kadanoff (1966), Physics 2, 263.
- [6] K. Wilson (1971), Phys. Rev. B 4, 3184.
- [7] K. Wilson, J.B. Kogut (1974), Phys. Rep. C 12, 75.

- [8] M.E. Fischer (1967), Repr. Prog. Phys. 30, 615.
- [9] E. Ising (1925), Z. Phys. 31, 253.
- [10] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin (1976), Solid State Physics (Saunders College Publishing).
- [11] F.Y. Wu (1982), Rev. Mod. Phys. 54, 235.
- [12] M. Bretz (1977), Phys. Rev. Lett. 38, 501.
- [13] M.J. Tejwani, O. Ferreira, O.E. Vilches (1980), Phys. Rev. Lett. 44, 152.
- [14] F.C. Motteler, J.G. Dash (1985), Phys. Rev. B 31, 346.
- [15] H. Wiechert (1991), Physica 169B, 144.
- [16] P. Piercy, H. Pfärr (1987), Phys. Rev. Lett. 59, 1124.
- [17] C. Voges, H. Pfärr (1998), Phys. Rev. B 57, 3345.
- [18] K. Budde, L. Schwenger, C. Voges, H. Pfärr (1995), Phys. Rev. B 52, 9275.
- [19] C. Dasgupta, B.I. Halperin (1981), Phys. Rev. Lett. 47, 1556.
- [20] P. Olsson, S. Teitel (1998), Phys. Rev. Lett. 80, 1964.
- [21] V.L. Berezinskii (1971), Sov. Phys. JETP 32, 493.
- [22] J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless (1973), J. Phys. C 6, 118.
- [23] M. Bander, D.L. Mills (1988), Phys. Rev. B 38, 12015.
- [24] S.T. Bramwell, P.C.W. Holdsworth (1993), J. Phys. Cond. Mat. 5, L53.
- [25] D. P. Landau et K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Cambridge University Press, 2009.

- [26] M. E. J. Newman et G. T. Barkema, Monte Carlo Methods in Statical Physics, Oxford University press, 2002.
- [27] K. Binder et D. W. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction, Springer, 2010.
- [28] G. S. Fishman, Monte Carlo Concepts, Algorithms, and Applications, Springer, 2013.
- [29] A. P. J. Jansen, An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions, Springer, 2012.
- [30] U. Burghaus, A Practical Guide to Kinetic Monte Carlo Simulations and Classical Molecular Dynamics Simulations, Nova Science Publishers, 2006.
- [31] M. H. Kalos et P. A. Whitlock, Monte Carlo Methods, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2008.
- [32] G. L. Trigg, Mathematical Tools for Physicists, Wiley-VCH,2005.
- [33] B. James Anderson, Quantum Monte Carlo Origins, Development, Applications, Oxford University press, 2007.
- [34] W. L. McMillan, Phys. Rev. 138 (1965) 442.
- [35] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [36] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Science 231 (1986) 555.
- [37] M. H. Kalos, Phys. Rev. 128 (1962) 1791.
- [38] M. H. Kalos, D. Levesque et L. Verlet, Phys. Rev. A 9 (1974) 2178.
- [39] D. M. Ceperley, Reviews of Modern Physics 67 (1995) 279.
- [40] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", J. Chem.Phys.21 (1953),1087.

- [41] P. W. Kasteleyn et C. M. Fortuin, *J.phys.Soc.Japan.* 26(suppl.)(1969),11.
- [42] R.H.Swendsen and J.-S. Wang,*Phys. Rev. Lett.*57(1986),2607.
- [43] R.H.Swendsen and J.-S. Wang,*Phys. Rev. Lett.*58(1987)86.
- [44] U. Wolff,*Phys. Rev. Lett.*62(1989)361.
- [45] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press,1999.
- [46] H. Muller-Krumbhaar et K. Binder, *J. Stat Phys* 8,(1973),1.

Chapitre III : Propriétés magnétiques de la nanoparticule cœur-coquille (1/2,3/2):simulation Monte Carlo.

Beaucoup d'attention a été réservé, récemment, à l'étude des propriétés magnétiques des systèmes ferrimagnétiques. Vu leur importance dans des applications technologiques. On qualifie de ferrimagnétique une substance antiferromagnétique dans laquelle les différents sous réseaux ne se composent pas exactement de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée. Un tel arrangement magnétique peut exister lorsque les sous-réseaux ne sont pas identiques du fait que le nombre d'atomes de chaque sous réseau est différent et/ou qu'ils sont constitués d'atomes différents (et donc de moments différents).

Le ferrimagnétisme a été prévu par Louis Néel avant d'être confirmé par l'expérience. La magnétite, Fe_3O_4 ou $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}, 2\text{Fe}^{3+}3\text{O}^{2-}$ est une substance ferrimagnétique : la moitié des ions Fe^{3+} et les ions Fe^{2+} qu'elle comporte formant le premier sous-réseau, tandis que les ions Fe^{3+} restant formant le second. Des avancées expérimentales ont été réalisées dans la synthèse des ferrimagnétiques. Théoriquement, les propriétés magnétiques de ces systèmes ont été largement étudiées par différentes techniques, à savoir, Approximation du champ moyen (MFA), théorie du champ effectif, finite cluster approximation, groupe de renormalisation et simulation Monte-Carlo.

Dans ce chapitre, la simulation monte Carlo à base de l'algorithme Métropolis a été appliquée pour l'investigation des propriétés magnétiques d'une nanoparticule ferrimagnétique avec une forme cubique et une structure cœur-coquille. Il est formé de spin-1/2 dans le cœur entouré de spin-3/2 dans la coquille. Il a été montré que les couplages d'échange jouent un rôle important sur les diagrammes des phases. Quelques faits importants sont observés pour la dépendance de l'aimantation totale en fonction de la température. En particulier l'investigation des effets de couplage d'interface et de couplage coquille sur la température de compensation et les profils des aimantations sont réalisés. De plus l'effet de l'anisotropie et le comportement des cycles d'hystérésis ont été aussi discutés.

1. Introduction :

Dans les années récentes la recherche sur la synthèse et les propriétés des nanoparticules magnétiques devient l'un des sujets importants dans la science de la matière condensée [1]. Les propriétés physiques des matériaux volumineux sont indépendants de ses tailles pendant que ceux des nanoparticules dépendent la plupart de temps des tailles.

De plus, et suite à leur taille réduite et ses propriétés magnétiques inattendues, les nanoparticules sont largement étudiés, que ce soit théoriquement ou bien expérimentalement [2-5].

Ses systèmes (les nanoparticules) peuvent être intégrés dans plusieurs nano-objets comme les enregistreurs de grande densité [6], les détecteurs [7] ou bien les aimants permanents [8].

Des systèmes à base de nanoparticules magnétiques ont été étudiés par plusieurs techniques à savoir Monte Carlo [9-14] l'approximation de champ moyen [15], théorie de champ effective [16-19]; le formalisme des fonctions de Green [20-22]... etc.

Récemment, Kaneyoshi [23] a étudié les diagrammes de phases des nanoparticules 2D avec un couplage cœur-coquille négatif en utilisant la théorie du champ effective avec corrélation. Le comportement de ces systèmes en vers la température de compensation change une fois le champ d'anisotropie transversal est changé. Il prouve que la température de compensation peut être induite en appliquant une anisotropie transversal.

Zaim et al. [24] ont étudié une nanoparticule constituée de spin-1/2 pour le cœur et spin-1 pour la coquille avec un couplage de l'interface antiferromagnétique. Ils ont appliqué Monte Carlo pour examiner les effets du couplage de la coquille sur la température de compensation et les profils de l'aimantation. De même Yusuf Yuksel et al. [25] ont investigué une nanoparticule cubique avec spin-3/2 pour le cœur et spin-1 pour la coquille en utilisant la simulation Monte Carlo. Ils ont montré le fait que le cœur occupé par le spin-3/2 joue un rôle important vis-à-vis de la forme des diagrammes de phase.

2. Model théorique et calcul Monte Carlo :

L'Hamiltonien du système étudié inclut l'interaction des premiers proches voisins, l'anisotropie, et le champ magnétique externe, il a la forme suivante :

$$H = -J_{sh} \sum_{\langle k,l \rangle} S_k S_l - J_c \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{int} \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i S_k - \Delta_{sh} \sum_k (S_k)^2 - H \left(\sum_i \sigma_i + \sum_k S_k \right) \quad (1)$$

La première sommation se fait sur les sites de la coquille la deuxième se fait sur ceux du cœur, cependant la troisième se fait sur les paires de l'interface entre les deux. J_{sh} représente interaction entre proches voisins dans la coquille, J_c est le couplage dans le cœur entre site de spin σ_i . J_{int} représente la constante de couplage entre spin $\sigma_i = \pm 1/2$ appartenant au cœur et spin $S_j = \pm 3/2, \pm 1/2$ appartenant à la coquille.

Δ_{sh} et H sont l'anisotropie et le champ extérieur.

Une représentation du nanoparticule cœur-coquille est donnée dans la figure 1. La taille total de la particule est $L^3 = 15^3$, la taille de cœur est $L_c = 11^3$ plus deux couches pour la coquille. Un échantillonnage standard et utilisé pour simuler l'Hamiltonien donné dans l'équation (1). Les conditions au limites libres sont imposées et les configurations sont générées en traversant le réseau séquentiellement .les flips de spin sont acceptés ou rejetés suivant l'algorithme de Metropolis [26,27].

A chaque température, typiquement entre $2 \cdot 10^4$ et $2 \cdot 10^5$ cycles Monte Carlo par spin a été utilisé pour le calcul des grandeurs thermodynamiques et à près le rejet de 10^4 cycles à l'équilibre.

Notre programme calcule notamment les paramètres suivants:

Les aimantations par site du cœur et de la coquille

$$m_c = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \sigma_i \quad (2)$$

Et

$$m_{sh} = \frac{1}{N_{sh}} \sum_{k=1}^{N_{sh}} S_k \quad (3)$$

L'aimantation totale par site,

$$M_T = \frac{N_c m_c + N_{sh} m_{sh}}{N} \quad (4)$$

La susceptibilité définie par :

$$\chi_T = \frac{N}{k_B T} (\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2) \quad (5)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann prise égale à l'unité par la suite. N_{sh} et N_c sont les nombres de spins dans la coquille et le cœur tandis que $N = N_{sh} + N_c$ est le nombre de sites totale.

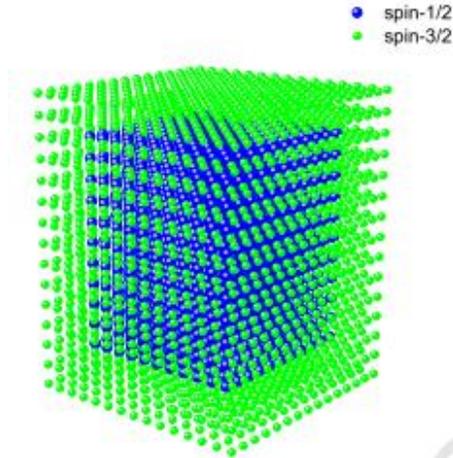


Fig. 1. Représentation schématique de nanoparticule cœur-coquille avec spin-1/2 cœur et spin-3/2 coquille.

3. Résultats et discussions

3.1. Effet de couplage d'interface antiferromagnétique J_{int}/J_c sur la température de compensation :

Les figures 2,3 et 4 montrent le comportement des aimantations du cœur, coquille et celle de l'aimantation totale M_t pour des valeurs sélectionnées de couplage d'interface J_{int}/J_c (-0.05,-0.2,-0.4,-0.9,-1.4) avec anisotropie nul $\Delta_{sh}/J_c=0$ et valeur fixe du couplage $J_{sh}/J_c=0.1$.

Comme le montre la figure 4 l'aimantation totale présente deux zéros pour les valeurs de $|j_{int}|/J_c$ inférieur à 0.9 ,le premier correspond à une température de compensation le deuxième à la température critique.

Dans la figure 2 l'aimantation du cœur commence par la valeur 0.5 puis décroît monotoniquement vers 0 à la température critique T_c . Ce Pendant, dans la figure 3 l'aimantation de la coquille m_{sh} commence par sa valeur minimale -1.5 et approche 0 à la température critique.

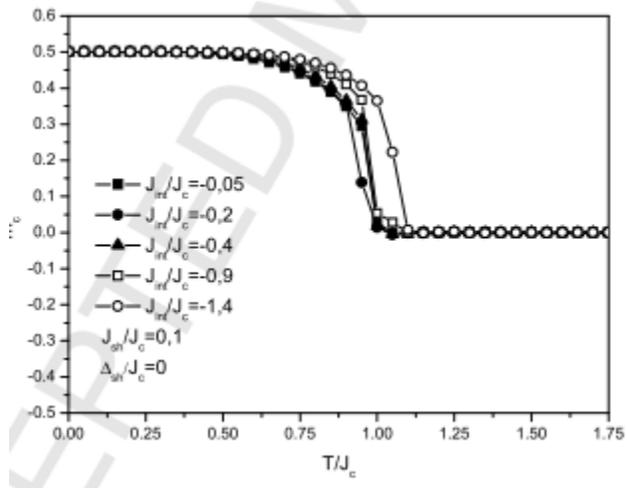


Fig. 2.Effet de couplage antiferromagnétique J_{int}/J_c sur l'aimantation cœur en fonction de la température pour des valeur sélectionnées de $J_{sh}/J_c=0.1$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

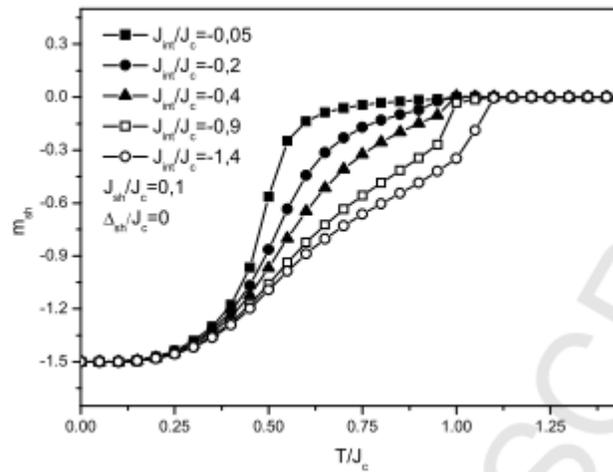


Fig .3. Effet de couplage antiferromagnétique J_{int}/J_c sur l'aimantation coquille en fonction de la température pour des valeur sélectionnées de $J_{sh}/J_c=0.1$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

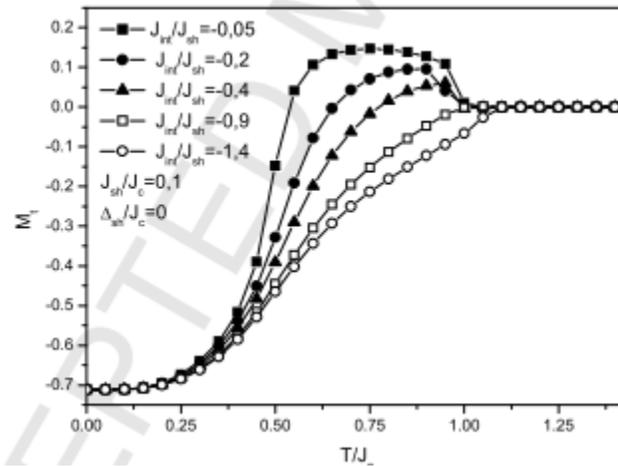


Fig.4. Effet de couplage antiferromagnétique J_{int}/J_c sur l'aimantation total M_t en fonction de la température pour des valeur sélectionnées de $J_{sh}/J_c=0.1$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

La figure 5 montre le diagramme de phase dans le plan $(T/J_c, J_{int}/J_c)$ pour $J_{sh}/J_c=0.1$ et anisotropie nulle ;la courbe de transition est de second ordre. La température critique reste constante jusqu'à une valeur de $J_{int}/J_c = -0.9$ puis augmente lineairement pour $|J_{int}/J_c| > 0.9$. on peut aussi voir que la température de compensation augmente et disparaît quand $|J_{int}/J_c$ depasse une valeur seuil de 0.8.

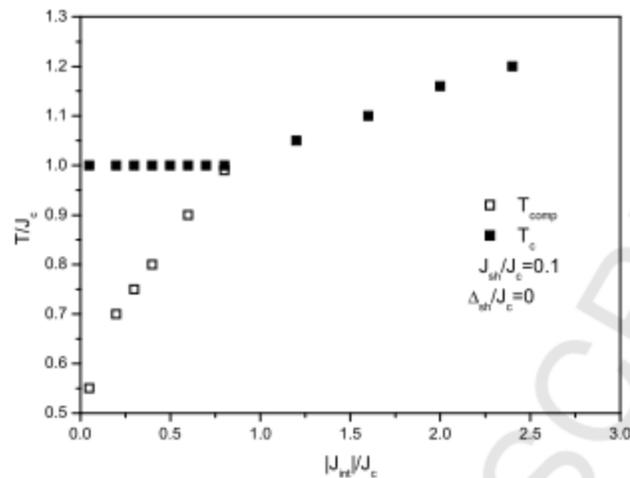


Fig.5. Diagrammes de phase dans le plan $(T/J_c, J_{int}/J_c)$ pour $J_{sh}/J_c=0.1$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

3.2. Effet du couplage J_{sh} sur la température de compensation :

Dans la figure 8 l'aimantation totale en fonction de la température est tracée pour des valeurs selectionnées de $J_{sh}/J_c = 0.03, 0.05$ et 0.07 , $J_{int}/J_c = -0.3$ et anisotropie nul. L'aimantation admet un premier zero pour les valeur faible de la température et qui corespond à une température de compensation et un deuzième zero des valeur plus

grandes de la température qui est une température critique. pour $J_{sh}/J_c=0.2$ et 0.3 , la température de compensation ce pendant que pour $J_{sh}/J_c=0.4$ l'aimantation total presence un rebroussement.

Pour expliquer ça, on represente dans la figure 6 et 7 les aimantation du cœur et de la coquille pour les valeurs sélectionnées de J_{sh}/J_c et $J_{int}/J_c=-0.3$. on peut voir que pour $J_{sh}/J_c=0.03, 0.05$ et 0.07 l'aimantation du cœur n'est pas affectée de plus l'aimantation de la coquille part vers la phase paramagnétique plus vite que celle du sous resau de cœurs. quand $J_{sh}/J_c=0.2$ les deux aimantations m_c et m_{sh} en la meme dependance en fonction de la température. Pour $J_{sh}/J_c=0.3$ et 0.4 l'aimantation du cœur part vers la phase paramagnétique avant le sous resau de la coquille.

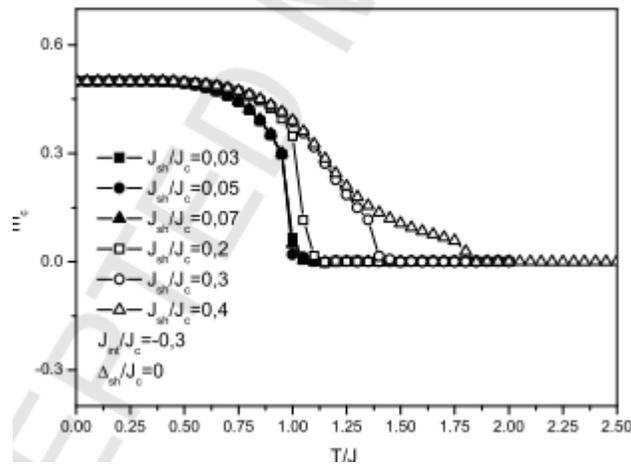


Fig.6. Effet du couplage ferromagnétique de la coquille J_{sh}/J_c sur l'aimantation du cœur m_c pour des valeurs sélectionnées de $J_{int}/J_c=-0.3$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

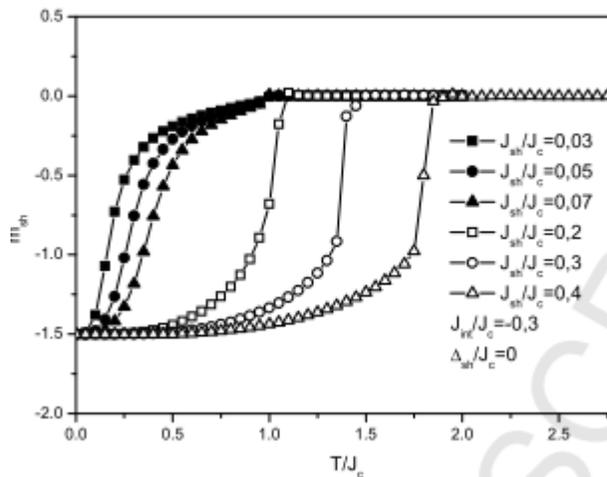


Fig.7. Effet du couplage ferromagnétique de la coquille J_{sh}/J_c sur l'aimantation de la coquille m_{sh} pour des valeurs sélectionnées de $J_{int}/J_c=-0.3$ et $\Delta_{sh}/J_c=0$.

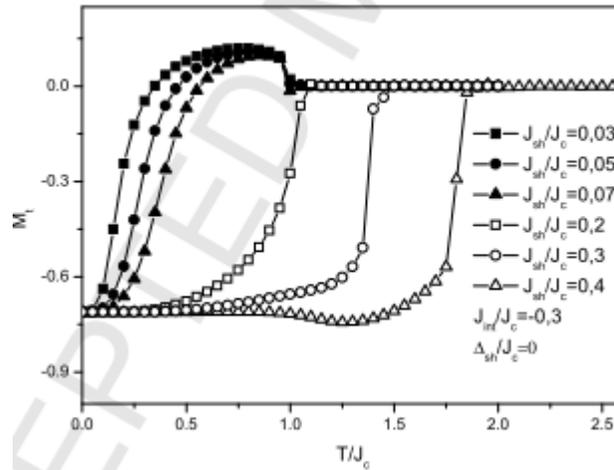


Fig.8. Effet du couplage ferromagnétique de la coquille J_{sh}/J_c sur l'aimantation total M_t pour des valeurs sélectionnées de $J_{int}/J_c = -0.3$ et $\Delta_{sh}/J_c = 0$.

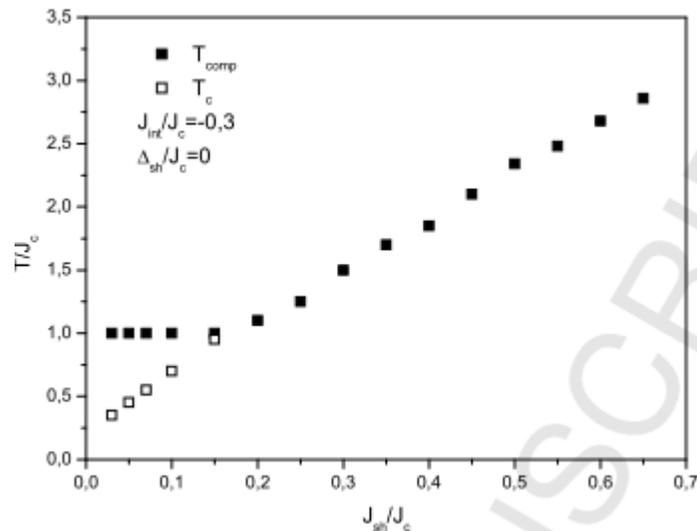


Fig.9. Diagrammes de phase dans le plan $(T/J_c, J_{sh}/J_c)$ pour $J_{int}/J_c = -0.3$ et anisotropie nul

Dans La figure 9 on trace le diagramme $(T/J_c, J_{sh}/J_c)$ pour $J_{int}/J_c = -0.3$ et anisotropie nulle on peut facilement voir que lorsque J_{sh}/J_c augmente la température critique reste constante ($T_c = 1$) pendant que la température de compensation augmente linéairement jusqu'à $J_{sh}/J_c = 0.15$ si J_{sh}/J_c dépasse cette valeur la température critique augmente linéairement et la température critique disparaît.

3.3. l'effet de l'anisotropie Δ_{sh}/J_c sur la température de compensation :

On trace sur les figures 10 et 11 les aimantations de cœur et de la coquille. Celle de sous réseau cœur commence par la valeur de saturation 0.5 et l'aimantation m_{sh} par la valeur minimale -0.5 pour $\Delta_{sh}/J_c = -1.4$ et -1 et par -1.5 pour les autres valeurs de l'anisotropie. de plus l'aimantation de la coquille part vers la phase paramagnétique avant celle du cœur et cela pour les valeurs négatives de l'anisotropie tandis que l'inverse se produit pour les valeurs positives de l'anisotropie.

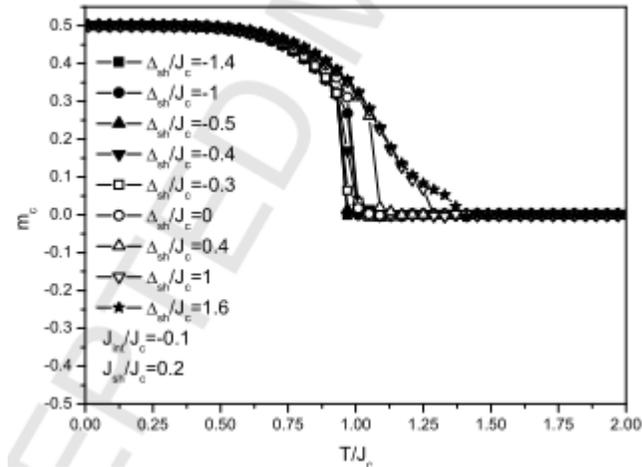


Fig. 10. Effet de l'anisotropie Δ_{sh}/J_c sur l'aimantation cœur pour les valeurs $J_{int}/J_c = -0.1$ et $J_{sh}/J_c = 0.2$

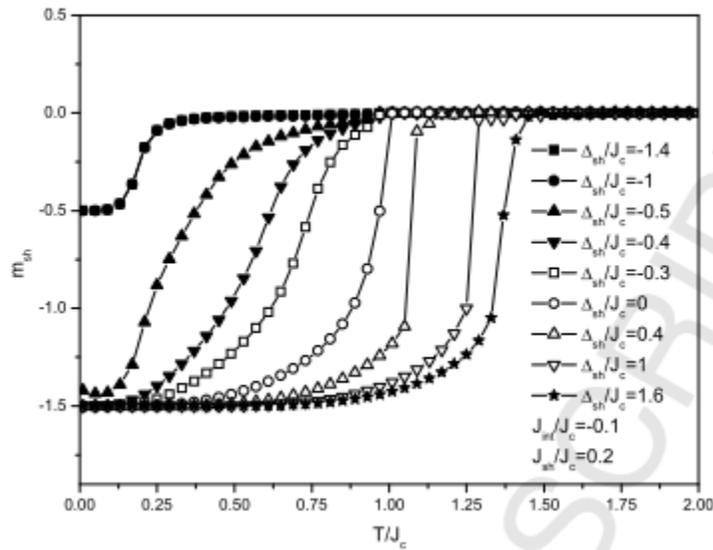


Fig.11. Effet de l'anisotropie Δ_{sh}/J_c sur l'aimantation coquille m_{sh} pour les valeurs $J_{int}/J_c = -0.1$ et $J_{sh}/J_c = 0.2$

La figure 12 montre la dépendance en température de l'aimantation totale du système pour des valeurs sélectionnées de Δ_{sh}/J_c avec $J_{int}/J_c = -0.1$ et $J_{sh}/J_c = 0.2$.

Pour $\Delta_{sh}/J_c = -0.5, -0.4$ et -0.3 on peut remarquer l'existence de compensation.

Pour Δ_{sh}/J_c inférieur à -0.5 ou plus grand que -0.1 la compensation disparaît. On note aussi que pour $\Delta_{sh}/J_c = -1.4$ et -1 le système est paramagnétique et l'aimantation totale commence par -0.1 tandis que pour $\Delta_{sh}/J_c = 1.6$ et 1 l'aimantation totale présente un rebroussement.

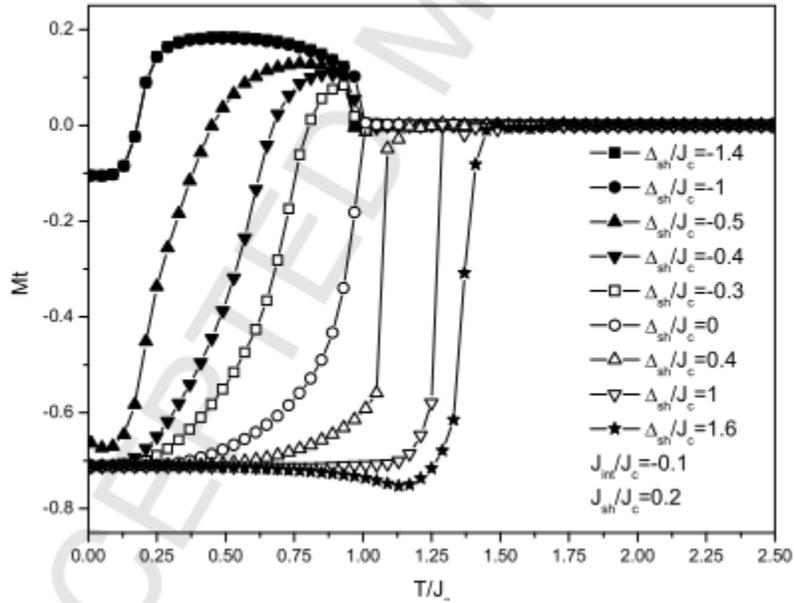


Fig.12. Effet de l'anisotropie Δ_{sh}/J_c sur l'aimantation totale M_t pour les valeurs $J_{int}/J_c = -0.1$ et $J_{sh}/J_c = 0.2$

Dans la figure 13 le diagramme de phase ($T/J_c, \Delta_{sh}/J_c$) montre les variations des température critiques et de compensation pour $J_{sh}/J_c = 0.2$ et $J_{int}/J_c = -0.1$.

La température critique est constante pour les valeurs négatives de l'anisotropie et augmente pour les valeurs positives avec l'anisotropie.

Trois régions peuvent être distinguées (figure 13) :

- (i) La phase $F_{1/2}$ (sous réseau coquille ferrimagnétique spin-1/2) pour des valeurs de l'anisotropie suffisamment négatives. Dans ce cas il n'existe pas de valeur où les deux sous réseaux se compensent.
- (ii) La phase $F_{3/2}$ pour $\Delta_{sh}/J_c > -0.5$.
- (iii) La phase paramagnétique P qui apparaît pour les grandes valeurs de la température.

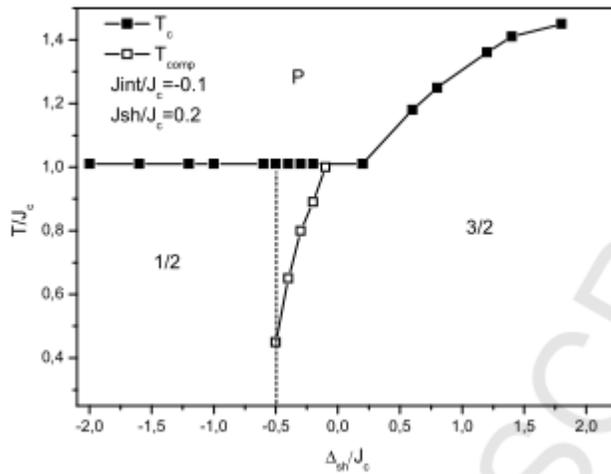


Fig.13. Diagrammes de phases dans le plan $(T/J_c, \Delta_{sh}/J_c)$ pour $J_{sh}/J_c=0.2$ et $J_{int}/J_c=-0.1$.

3.4 L'Effet de taille et le comportement d'hystérésis :

Pour investiguer l'effet de taille sur la température de compensation on trace l'aimantation totale pour différent tailles de la nanoparticule à savoir $L^3=15^3, 20^3$ et 30^3 avec $J_{int}/J_c=-0.1$ et $J_{sh}/J_c=0.15$. la figure montre que la compensation n'est pas affecté par la taille de la nanoparticule et que la température critique augmente quand la taille augmente. Plus de détail sur les aimantations partielles du cœur et de la coquille sont donnés dans la figure 15 ou le comportement critique de la nanoparticule provient essentiellement de la contribution du sous réseaux cœur.

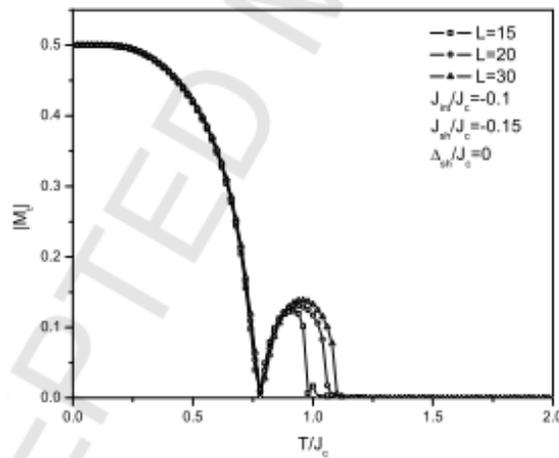


Fig. 14. Variation de l'aimantation totale $|M_t|$ pour $J_{int}/J_c=-0.1$, $J_{sh}/J_c=0.15$ et plusieurs tailles de la nanoparticule

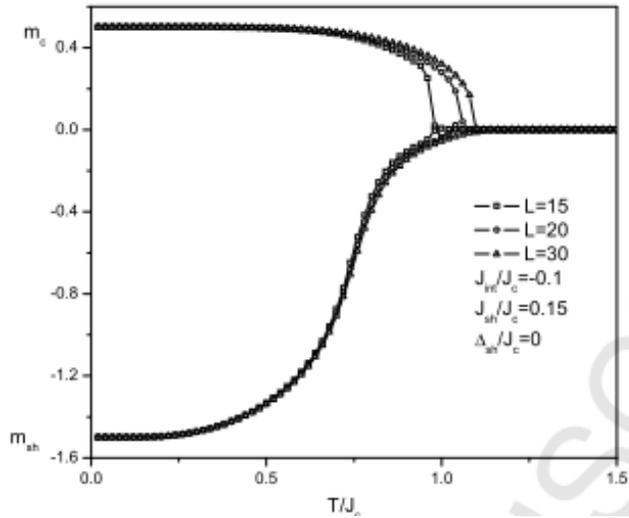


Fig.15. Variation des aimantations cœur et coquille pour $J_{int}/J_c = -0.1$, $J_{sh}/J_c = 0.15$ et plusieurs tailles de la nanoparticule

Pour montrer l'effet de l'épaisseur de la coquille N_{sh} sur le comportement de la température critique et celle de compensation, on trace sur la figure 16 ses températures en fonction du nombre de couches formant la coquille et qui vont de 2 à 11 pour des valeurs de couplage $J_{int}/J_c = -0.1$, $J_{sh}/J_c = 0.15$ est anisotropie nulle. Il est clair que la compensation et la température critique augmentent avec l'épaisseur de la coquille jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur de saturation pour les grandes épaisseurs. Les valeurs de saturation sont $T_{comp}/J_c = 0.88$ pour la compensation et $T_c/J_c = 0.98$ pour la température critique respectivement.

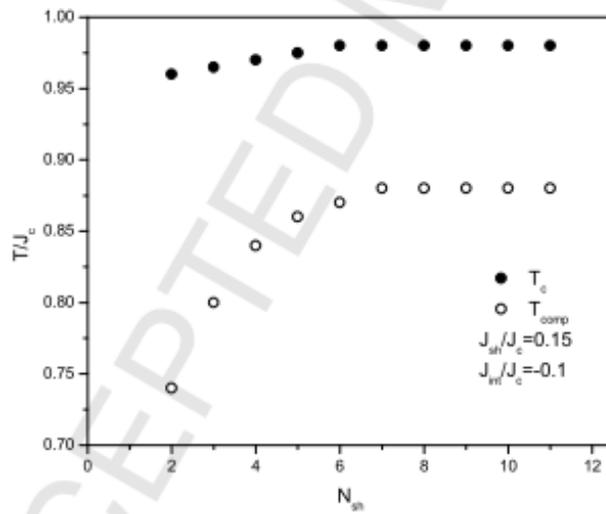


Fig.16. Les températures critique et de compensation en fonction du nombre de couches formant la coquille et qui vont de 2 à 11 pour des valeurs de couplage $J_{int}/J_c = -0.1$, $J_{sh}/J_c = 0.15$ est anisotropie nulle.

Les figures 17 , 18 et 19 montrent le comportement de l'hystérésis pour la nanoparticule de type cœur – coquille de taille $L^3=15^3$ avec couplage antiferromagnétique.il est montré que les loop d'hystérésis dépendent du couplage antiferromagnétique à $T/J_c=0.2$ et pour $J_{sh}/J_c=0.6$ et anisotropie nul.

Pour un couplage faible entre le cœur et la coquille l'allure de l'hystérésis est celle d'un système ferromagnétique voir figure 17.

Si on augmente un petit peu le couplage antiferromagnétique d'interface cela produit une déformation importante dans le cycle d'hystérésis voir figure 18.

Dans la figure 19 et pour $J_{int}/J_c=-3.2$ un triple Loop comportement apparait, il trouve son origine dans l'existence de faible interaction ferromagnétique dans le cœur et de forte interaction antiferromagnétique. Ce comportement de triple Loop a été trouvé aussi dans différents systèmes comme « single chain magnets » avec couplage inter Chain antiferromagnétique [28].

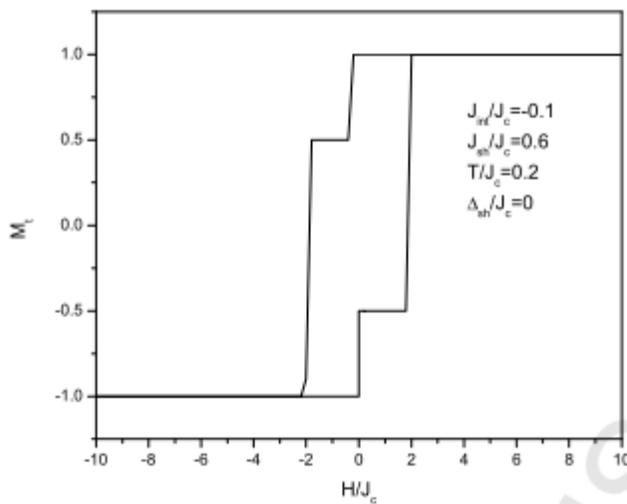


Fig .17. Cycle d'hystérésis pour $T/J_c=0.2$, $J_{sh}/J_c=0.6$ et $J_{int}/J_c=-0.1$.

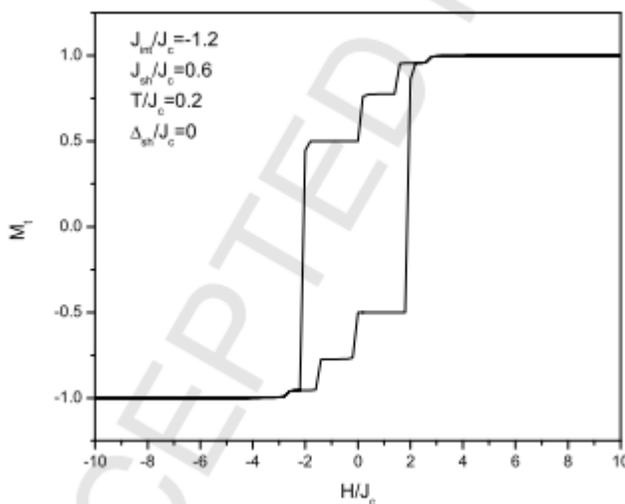


Fig.18. Cycle d'hystérésis pour $T/J_c=0.2$, $J_{sh}/J_c=0.6$ et $J_{int}/J_c=-0.12$.

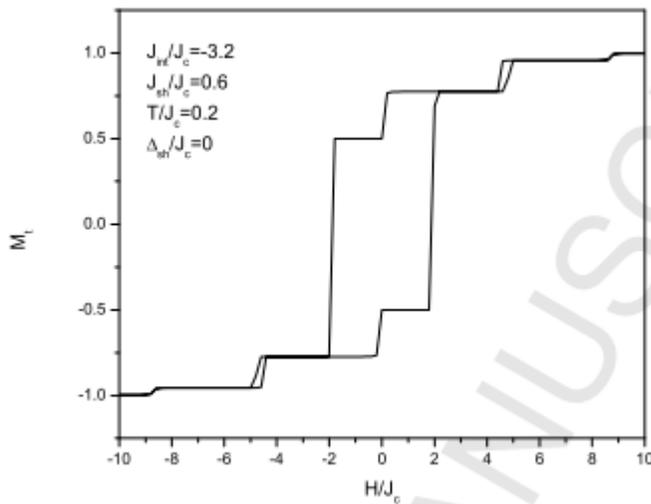


Fig.19. Cycle d'hystérésis pour $T/J_c=0.2$, $J_{sh}/J_c=0.6$ et $J_{int}/J_c=-3.2$.

4.Conclusion:

En conclusion la simulation Monte Carlo a été utilisé pour étudier les propriétés magnétique d'une nanoparticule cœur-coquille ferrimagnétique en présence de l'anisotropie et du champ extérieur.

On a examiné l'effet des constantes de couplage sur les propriétés magnétiques et on a trouvé des fait comme ref [24].le diagramme de phase dans le plan $(T_c, T_{comp}, \Delta_{sh}/J_c)$ montre que la compensation émerge que pour des valeurs sélectionnées de Δ_{sh}/J_c . les effet de taille et le comportement de l'hystérésis sont aussi investigué.

Bibliographie:

[1] Georgia C. Papaefthymiou, Nano Today, 4 (2009) 438.

[2] C. Frandsen, C. W. Ostefeld, M. Xu, C. S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefmann, and S. Morup, Physical Review B,70 (2004)134416 .

[3] J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.P. Bucher, J. Dorantes Da vila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuailleon, Y. Xie, Surface Science Reports, 56 (2005) 189.

- [4] D. Kechrakos, K.N. Trohidou, *Applied Surface Science*, 226 (2004)261.
- [5] Tae-Youb Kim, Yohtaro Yamazaki, and Teruyoshi Hirano, *phys. stat. sol. (b)*, 241(2004) 1601.
- [6] R.H. Kodama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1999) 359.
- [7] G.V. Kurlyandskaya, M.L. Sanchez, B. Hernando, V.M. Prida, P. Gorria, M. Tejedor, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3053.
- [8] H. Zeng, J. Li, J.P. Liu, Z.L. Wang, S. Sun, *Nature (London)* 420 (2002) 395.
- [9] D. Kechrakos, K.N. Trohidou, M. Vasilakaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) e291.
- [10] Oscar Iglesias, Xavier Batlle, and Amilcar Labarta, *Physical Review B* 72 (2005) 212401.
- [11] E. Eftaxias and K. N. Trohidou, *PHYSICAL REVIEW B* 71, (2005)134406.
- [12] Liqin Jiang, Jianmin Zhang, Zhigao Chen, QianFeng, Zhigao Huang, *Physica B* 405 (2010) 420.
- [13] Ahmed Zaim, Mohamed Kerouad, *Physica A* 389 (2010) 3435.
- [14] A. Zaim, et al., Monte Carlo study of the magnetic behavior of a mixedspin (1, 3/2) ferrimagnetic nanoparticle, *Solid State Communications* (2012),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.10.014>.
- [15] T. Kaneyoshi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 3430.
- [16] T. Kaneyoshi, *phys. stat. sol. (b)* 242, No. 14, 2938–2948 (2005).
- [17] T. Kaneyoshi, *Phys. Status Solidi B* 248, No. 1, 250–258 (2011).
- [18] T. Kaneyoshi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2483.

- [19] Li-Mei Liu, Wei Jiang, Zan Wang, Hong-Yu Guan, An-Bang Guo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 4034.
- [20] D. A. Garanin and H. Kachkachi, *Physical Review Letters* 90 (2003) 065504.
- [21] H. Wang, Y. Zhou, E. Wang, D.L. Lin, *Chinese Journal of Physics* 39 (2001) 85.
- [22] H. Wang, Y. Zhou, D.L. Lin, C. Wang, *Physica Status Solidi B* 232 (2002) 254.
- [23] T. Kaneyoshi, *Solid State Communications* 152 (2012) 883.
- [24] A.Zaim, M. Kerouad, Y.ELAmraoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1077.
- [25] Yusuf Yuksel, Ekrem Aydiner, Hamza Polat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 3168.
- [26] David P. Landau, Kurt Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2000
- [27] M.E.J. Newman, G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon Press, Oxford, 2001.
- [28] A.A. Bukharov, A.S. Ovchinnikov, N.V. Baranov, K. Inoue, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 436003.

Chapitre IV : absorption de la lumière visible par GaAs et GaN

Nano-feuilles.

1. Introduction :

En 2004, Geim et al ont découvert le graphène [1,2], il s'agit d'une structure bidimensionnelle honeycomb des atomes de carbone.

Le graphène a des excellentes propriétés physiques telles que les propriétés mécanique, électronique, magnétique et optique [3-7].

L'utilisation du graphène dans différentes applications lance une intensive étude pour explorer autres matériaux bidimensionnels tels que le silicène et le germanène [8-12]. Expérimentalement la silicène carbide bi layer a été synthétisée par Lin et al utilisant la méthode exfoliation [13]. Les nano-feuilles de silicène carbide (2D monolayer) et l'effet de dopage de graphène par silicène ont été étudiés par Houmad et aussi l'influence des atomes de silicène dopés graphène nanoribbons sur les propriétés électroniques [14-15].

Meng et al ont synthétisé ZnO nano-feuilles [16]. ZnO nanorods est produit par Nounech et al. En utilisant des méthodes chimiques [17].

GaAs et GaN avec et sans dopage par les métaux de transition a été utilisé dans différentes applications par exemple les diodes à émission (LEDs) et comme semi-conducteur magnétique dilué (DMS) et des applications dans l'optoélectronique [18-23]. La fabrication de GaAs nano-feuille est reportée dans la référence [30] ; les auteurs utilisent « organic chemical vapor deposition » (MOCVD). Il y a aussi le GaAs nanowire déposé sur des substrats de silicène [31-32] et autres travaux qui ont étudiés les nanowires de GaAs [33-34].

Dans ce travail on présente une recherche théorique pour comprendre les propriétés électroniques et optiques de GaAs et GaN nano-feuilles, en utilisant des calculs ab initio basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). On confirme que GaAs et GaN nano-feuilles sont des semi-conducteurs avec une bande gap de 2.174eV et 2.328eV respectivement. Ses valeurs ont été calculées en utilisant l'approximation TB-GGA [35,36].

Les propriétés optiques et la structure électronique de GaAs et GaN Nano-feuilles ont été calculées et une comparaison entre eux a été faite.

Il a été montré que GaAs a un coefficient d'absorption plus grand que celui de GaN Nano-feuille dans la région de la lumière visible.

2. Modèle de calcul :

Les premiers calculs ont été faits par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui est implémentée dans le package wien2k [37]. Les interactions électron-électron ont été traitées par l'approximation du gradient généralisée GGA et la fonction de corrélation-échange a été réalisée par Perdew Burke Ernzerhof PBE [38] dérivée de Perdew et Wang [39]. L'espace est divisé en deux régions suivant la méthode (FP-LAPW), les solutions radiales de Schrödinger ont été utilisées comme base plus une base d'onde plane dans la région interstitielle.

Les propriétés diélectrique et optique sont calculées avec le même code utilisant la relation bien connue

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

Il décrit la réponse optique du système pour les photons d'énergie $E = \hbar\omega$. La partie réelle de la fonction diélectrique suit la relation de Kramers-Kroning :

$$\varepsilon_1(\omega) = \text{Re}(\varepsilon(\omega)) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

Où P représente la valeur principale de l'intégral.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par l'équation [40] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi e^2}{\omega^2 m^2} \right) \sum_{i,j} \langle i | M_{cv} | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k \quad (3)$$

Où $M_{cv}(k)$ est l'élément de moment de transition.

Le coefficient d'absorption est donné par [41] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (4)$$

La réflectivité $R(\omega)$ est calculée avec la formule de Frenel [42] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (5)$$

3- Résultats et discussions :

3.1 Propriétés électroniques :

Les super réseaux de GaAs et GaN nano-feuilles sont représentés dans la figure 1, des super réseaux 2*2*1 ont été étudiée. Après relaxation les longueurs de bande entre les atomes Ga et As ou N sont 2.02Å et 1.8417Å respectivement. Pour éviter les interactions entre deux poches voisines nano-feuilles on utilise un vide de 20Å.

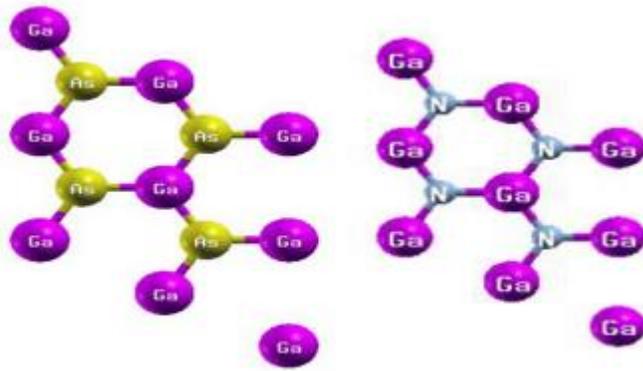


Fig. 1 structure cristalline de GaAs et GaN nano-feuilles

La densité totale de GaAs et GaN nano-feuilles montrent qu'elles sont des semi-conducteurs avec une bande gap de 2.174eV pour les mono layer de GaAs cette valeur est similaire à celle trouvée par H. Sahin et al. (2.27eV) [43] et plus grande que celle trouvée par Sh.Valedbagi et al. [44]. on a trouvé une valeur de 2.328eV pour GaN mono layer. La figure 2 montre que GaN nano-feuille a un band gap indirect entre les vecteur d'onde K et Γ tandis que GaAs nano-feuille a un band gap directe suivant le vecteur d'onde k.

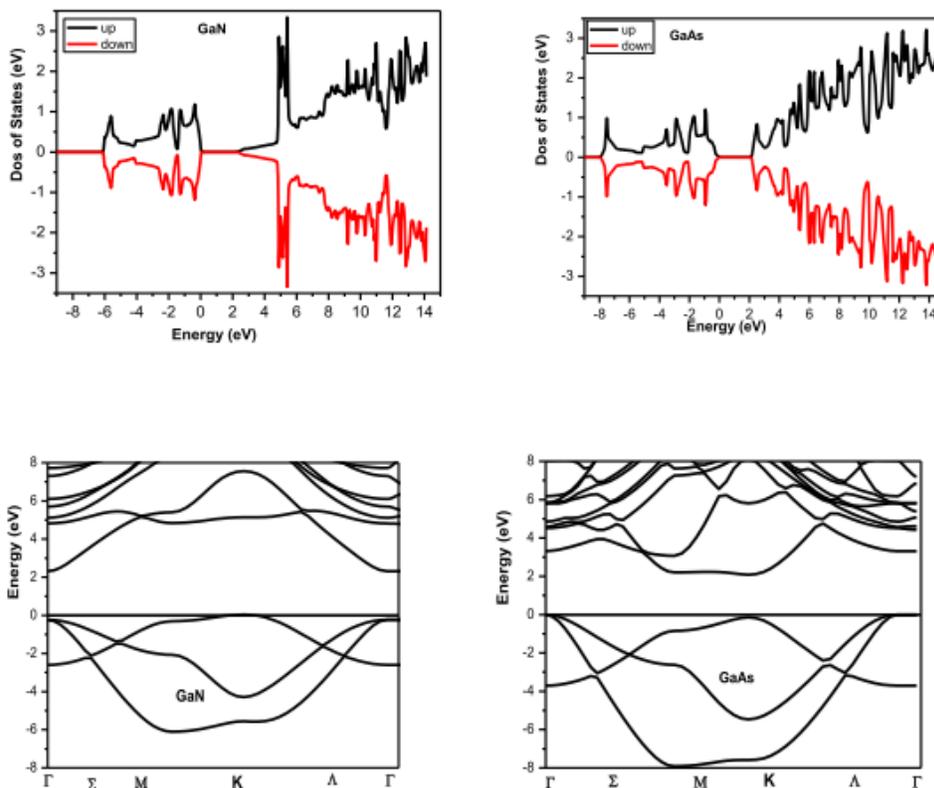


Fig. 2 : a) densité d'états b) structure de bande de GaN et GaAs nano-feuilles

3.2 Propriétés optiques

a-fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$

Dans ce paragraphe on calcule la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$.

La polarisabilité électronique est donnée par la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, les transitions de tous les électrons des états occupés aux états non occupés sont calculées de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$. cependant la fonction diélectrique est calculée dans l'approximation (FPLW) et avec la relations Kramers-Kronig.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de GaAs et GaN sont tracées dans la figure 3. La valeur estimée de $\epsilon_1(0)$ est 1.75 pour GaN et 1.52 pour GaAs mono layers.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique a deux pics à 3.14eV et 5.74eV pour GaAs et un seul pic pour GaN observé à 5.20eV.

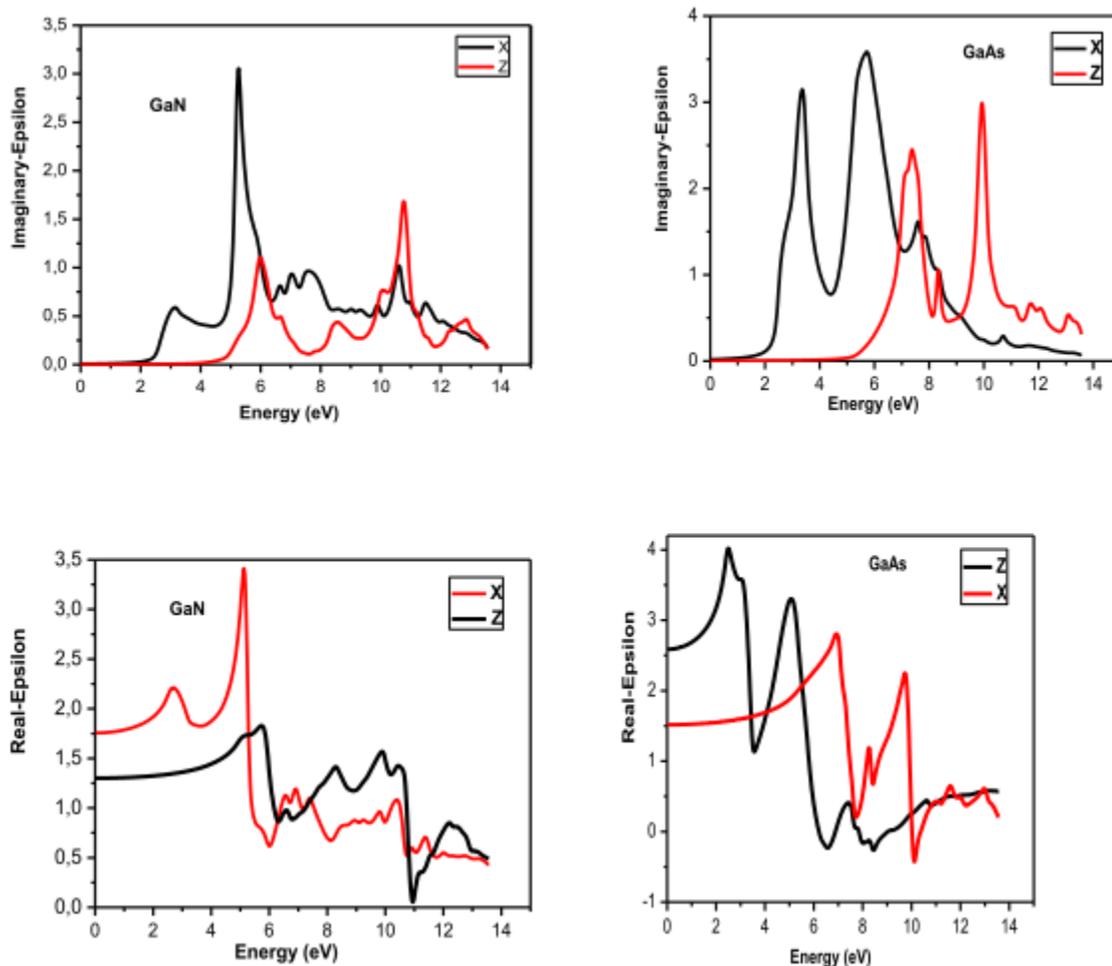


Fig.3 les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sous un champ parallèle et perpendiculaire pour GaAs et GaN nano-feuilles.

b- spectre de réflectivité $R(\omega)$

La réflectivité est déterminée par la formule de Frenel. la figure 4 représente la réflectivité de GaAs et GaN nano-feuilles comme fonction de l'énergie de photon dans les directions x et z.

Suivant la direction z la réflectivité des deux nano-feuilles est faible pour des énergies $E < 4\text{eV}$, tandis que, dans la direction x la réflectivité est de 4% pour GaN nano-feuille et 16% pour GaAs dans la région de la lumière visible. Cette différence vient du nombre d'électrons différents entre les atomes N et As.

Pour les grandes valeurs d'énergie on observe que la réflectivité dans la direction Z a un maximum de 15.97% pour GaN à une énergie $E=5.29\text{eV}$ ce pendant que GaAs a deux pics à 16.23% et 25.47% pour une énergie $E=7.63\text{eV}$ et $E=10.11\text{eV}$ respectivement.

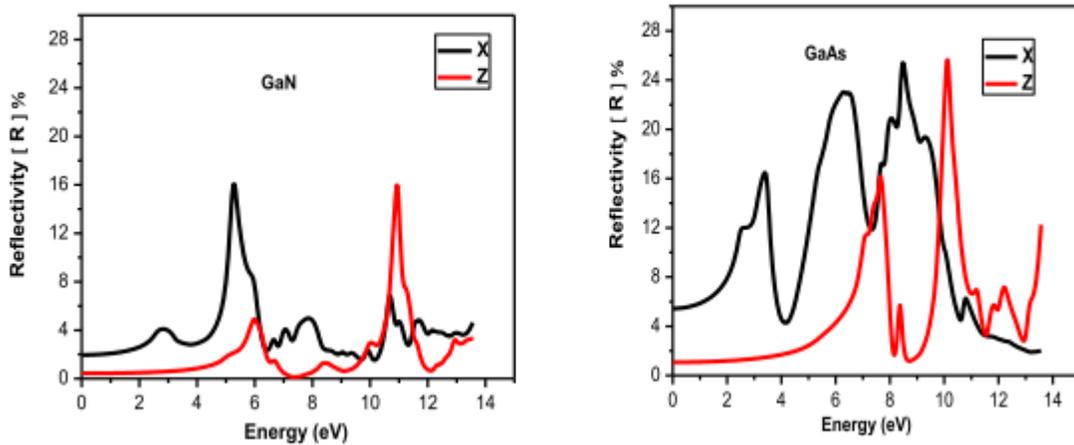


Fig.4 : la réflectivité de GaAs et GaN nano-feuilles pour un champ appliqué parallèle et perpendiculaire.

c- coefficient d'absorption

On se basant sur l'équation (4) on peut déduire le coefficient d'absorption de notre nano-feuille, notre résultat pour l'absorption GaAs est confirmé par D.V Fakhrabad et al. In ref [45]. la figure 5, représente le coefficient d'absorption des nano-feuilles de GaAs et GaN pour un champ parallèle ($E||Z$) et perpendiculaire ($E||X$). le coefficient d'absorption de GaAs est plus grand que celui de GaN suivant X. la valeur maximale obtenue est $33.40(10^4/\text{cm})$ pour GaAs et $7.40(10^4/\text{cm})$ pour GaN nano-feuille avec des longueurs d'onde de 348nm et 390nm respectivement.

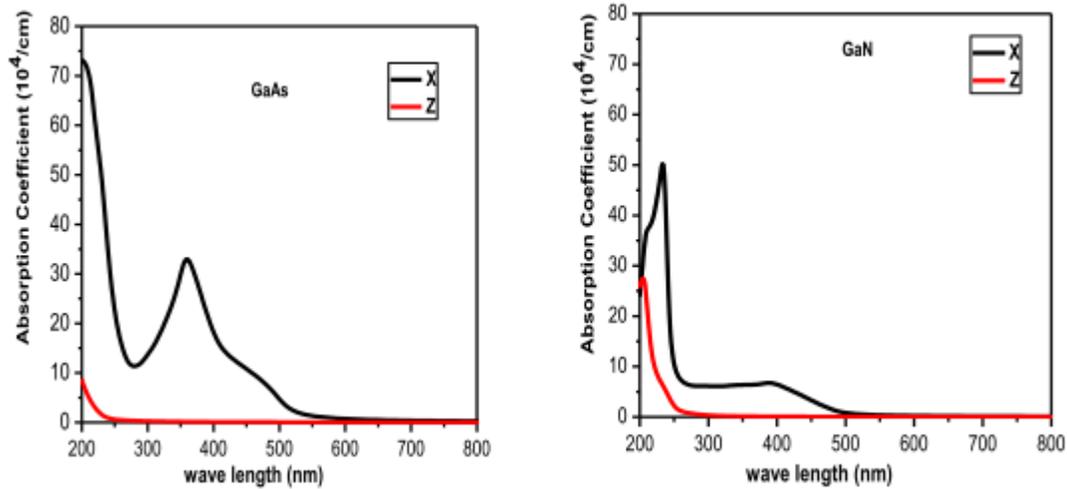


Fig. 5 le coefficient d'absorption de GaAs et GaN nano-feuilles en fonction des longueurs d'onde pour champ appliqué parallèle et perpendiculaire.

d- la fonction d'énergie loss

La figure 6 représente la fonction énergie Loss pour GaAs et GaN nano-feuilles, on observe que cette fonction est nulle s'il n'y a pas de transition intra bande, et si les transitions intra bande augmentent la fonction énergie loss augmente. Les résultats obtenus montrent que l'énergie loss de GaAs à un pic de 0.39 pour une longueur d'onde 340nm comparé à la valeur de 0.14 et une longueur d'onde 387nm pour GaN nano-feuille.

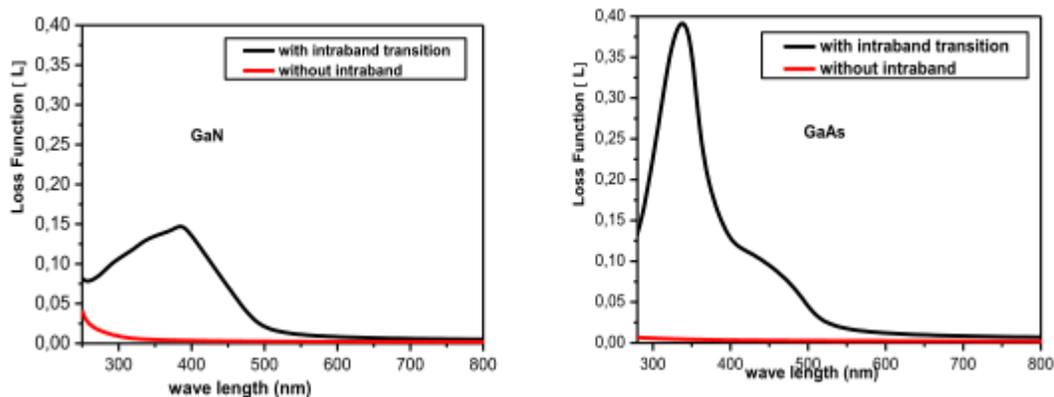


Fig. 6 la fonction Energie Loss

4- conclusion

En conclusion, on a comparé les propriétés électronique et optique des deux nanosheets :GaN et GaAs. On a utilisé un calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec approximation TB-GGA implémenté dans le code win2k.ces nano-feuilles sont des semi-conducteurs avec bande gap indirecte de 2.174eV pour GaN et bande gap directe de 2.328eV pour GaAs respectivement. Les propriétés optiques montrent que GaAs à un coefficient d'absorption élevé que celle de GaN nano-feuille dans la région de la lumière visible.

Bibliographie:

- [1] S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666
- [2] K. S. Novoselov and al., *PNAS* 102, 10451 (2005)
- [3] Huang, F. M.; Baumberg, J. J. *Nano Lett.* 2010, 10, 1787–1792
- [4] Xu, G.; Huang, C. M.; Tazawa, M.; Jin, P.; Chen, D. M. *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 053102
- [5] Abb, M.; Albella, P.; Aizpurua, J.; Muskens, O. L. *Nano Lett.* 2011, 11, 2457–2463.
- [6] Berthelot, J.; Bouhelier, A.; Huang, C. J.; Margueritat, J.; Colasdes-Francis, G.; Finot, E.; Weeber, J. C.; Dereux, A.; Kostcheev, S.; El Ahrach, H. I.; Baudrion, A. L.; Plain, J.; Bachelot, R.; Royer, P.; Wiederrecht, G. P. *Nano Lett.* 2009, 9, 3914–3921
- [7] Kim, J.; Son, H.; Cho, D. J.; Geng, B. S.; Regan, W.; Shi, S. F.; Kim, K.; Zettl, A.; Shen, Y. R.; Wang, F. *Nano Lett.* 2012, 12, 5598–5602
- [8] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, 3811
- [9] F. Claeyssens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold and J. H. Hardingb, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 139–148
- [10] C. L. Freeman, F. Claeyssens and N. L. Allan, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 066102.
- [11] Y. Miyamoto and B. D. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 586
- [12] C. Tusche, H. L. Meyerheim and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 026102
- [13] Lin, S. S. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 3951 – 3955

- [14] M. Houmad, O. Dakir, A. Abbassi, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy. *Optik -Int. J. Light Electron Opt.* (2015).
- [15] M. Houmad, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, *Carbon* 94 (2015) 1021 – 1027
- [16] Fanli Meng, Nannan Hou, Zhen Jin, Bai Sun, Zheng Guo, Lingtao Kong, Xiangheng Xiao, Hao Wu, Minqiang Li, Jinhui Liu, *Sensors and Actuators B* 209 (2015) 975–982
- [17] K. Nouneh, T. Ajjammouri, Z. Laghfour, A. Maaroufi, M. Abd-Lefdil, D. Chaumont, Z. Sekkat, *Materials Letters*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.141>
- [18] M. H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek, and Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* 91, 183507 (2007)
- [19] Y. C. Shen, F. O. Muller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* 91, 141101 (2007)
- [20] I. Ahmad, B. Amin, *Computational Materials Science* 68 (2013) 55–60
- [21] B. Amin, Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, and R. Ahmad, *J. Appl. Phys.* 109, 023109 (2011); doi: 10.1063/1.3531996
- [22] B. Amin, Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, *J. Light wave technol.* 28 (2010) 233
- [23] M. Maqbool et al. *J. Opt. Soc. Am. B* (2009) 26
- [24] B. Amin, S. Arif, Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, R. Ahmad, S. Goumri-Said, K. Prsbrey, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 1428.
- [25] M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz, Optical Properties of Titanium and Iron Doped 3C-SiC behaviors TB-mBJ, *Chinese Journal of Physics* (2016), doi: 10.1016/j.cjph.2016.08.0
- [26] M. Houmad et al. Optical properties of Ni doped 3C-SiC with ab initio calculations. *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 2014 International doi: 10.1109/IRSEC.2014.7059766
- [27] Zarhri Z, Houmad M, Ziat Y, El Rhazouani O, Slassi A, Benyoussef A, El Kenz. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 212 (2016).
- [28] Ziat, A Slassi, Z Zarhri, M Hammi, M Houmad et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2016) 29: 2979. doi:10.1007/s10948-016-3609-9
- [29] Y Ziat, et al. *Optical and Quantum Electronics*, 48, 511 (2016) DOI: 10.1007/s11082-016-0781-x

- [30] Chia-Chi Chang, Chun-Yung Chi, Chun-Chung Chen, Ningfeng Huang, Shermin Arab, Jing Qiu, Michelle L. Povinelli, P. Daniel Dapkus, and Stephen B. Cronin, *Nano Research* 2014, 7(2) 163–17
- [31] C. C. Chang, C. Y. Chi, M. Yao, N. Huang, C. Chen, J. Theiss, A. W. Bushmaker, S. LaLumondiere, T. W. Yeh, M. L. Povinelli, C. Zhou, P. D. Dapkus, S. B. Cronin, *Nano Lett.* 2012, 12, 4484–4489.
- 21 . A. R. Madaria, M. Yao, C. Chi, N. Huang, C. Li R. Lin, M. L. Povinelli, P. D. Dapkus, C. Zhou, *Nano Lett.* 2012, 12, 2839–2845.
- [32] T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito. *Physica E* 42 (2010) 2727–2730
- [33] L. Pengfei, C. Huawei, Z. Xianlong, Y. Zhongyuan, C. Ningning, G. Tao, W. Shumin . *Physica E* 52 (2013) 34–39
- [34] L. Wan, T. Gao . *Physica E* 54 (2013) 301–307
- [35] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Physical Review B*, Vol. 46, No. 23, 1992, pp. 6671-6687.
- [36] M. Peterson, F. Wanger, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha and K. Schwarz, *Computer Physics Communications*, Vol. 126, No. 3, 2000, pp. 294-309.
- [37] P. Blaha and K. Schwarz, “WIEN2k,” Vienna University of Technology, Austria, 2006
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).
- [39] M. Peterson, F. Wanger, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha and K. Schwarz, *Computer Physics Communications*, Vol. 126, 294-309, (2000).
- [40] R. Khenata, A. Bouhemadou , M. Sahnoun , Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Computational Materials Science* 38, 29–38 (2006).
- [41] G. Murtaza, B.amin, S.Arif, M.Maqbool, I. Ahmed, A.Afaq, S. Nazir , M. Imran, M. Haneef, *Computational Materials Science*, Vol. 58, p. 71-76, (2012).
- [42] H. Salehi, H. Tolabinejad, *Optics and Photonics Journal*, 1, 75-80, (2011).
- [43] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 80, 155453 (2009).
- [44] Sh. Valedbagi S. Mohammad Elahi, M.R. Abolhassani, A. Fathalian, A. Esfandiar, *Optical Materials* 47, 44–50 (2015)

[45] Davoud Vahedi Fakhrabad, Nasser Shahtamasebi, Mojtaba Ashhadi, Quasiparticle energies and Optical Excitations in the GaAs Mono-layer, Physica E, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.019>

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse porte essentiellement sur l'étude des propriétés magnétiques d'une nanoparticule cœur-coquille (1/2,3/2) : simulation Monte Carlo et porte aussi sur l'étude de l'absorption de la lumière visible par GaAs et GaN nano-feuilles.

Le premier travail présenté dans ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés magnétiques (diagrammes de phases, courbe d'aimantations et points de compensation) d'un système cubique spin 1/2 cœur et spin 3/2 coquille. Le système est soumis à l'effet du champ extérieur et du champ cristallin. Nous avons montré l'effet de couplage d'interface antiferromagnétique J_{int}/J_c sur la température de compensation, dans ce cas nous avons présenté les profils des aimantations et le diagramme de phase dans le plan $(T/J_c, J_{int}/J_c)$. Puis l'effet du couplage J_{sh}/J_c sur la température de compensation. L'étude de l'effet de l'anisotropie sur la compensation a été réalisée par la suite. Pour clôturer le premier travail nous avons étudié l'effet de la taille et le comportement d'hystérésis.

Le deuxième travail présente une étude ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec approximation TB-GGA implémenté dans le code Wien2k où les propriétés électroniques et optiques des deux nano-feuilles GaAs et GaN ont été comparées. GaN a une bande gap indirecte de 2.174eV et GaAs a une bande gap directe de 2.328eV. Les propriétés optiques montrent que GaAs a un coefficient d'absorption élevé que celle de GaN nano-feuille dans la région de la lumière visible.