HAL
open science

Propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants

Vivien-Maxime Pianet

To cite this version:

Vivien-Maxime Pianet. Propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0245 . tel-01288252

HAL Id: tel-01288252

https://theses.hal.science/tel-01288252v1

Submitted on 14 Mar 2016

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

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

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

École doctorale des sciences chimiques

SPÉCIALITÉ : Chimie Physique

par

Vivien Pianet

Propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants

Sous la direction de : Claude Coulon et Thierry Colin

Soutenue le 2 Décembre 2014

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard BARBARA	Directeur de recherche émérite, CNRS	Rapporteur
M. Kamel BOUKHEDDADEN	Professeur, Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	
M. Claude COULON	Professeur, Université Bordeaux	Examinateur
M. Thierry COLIN	Professeur, Université Bordeaux	
M. Philippe RICHETTI	Directeur de recherche, CNRS	
M. Alessandro VINDIGNI	Docteur, Swiss Federal Institutes of Technology ETH Zurich	
M. Rodolphe CLÉRAC	Directeur de recherche, CNRS	Membre invité

Propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants

Dans le domaine du stockage de l'information, la miniaturisation de l'unité magnétique portant l'information est un enjeu capital. Ainsi, la découverte de molécules possédant des propriétés de relaxation lente de leur aimantation, comparables à celles des aimants classiques, constitue une avancée majeure suscitant l'espoir de pouvoir un jour stocker l'information à l'échelle moléculaire. Cette thèse a pour but d'étudier les propriétés magnétiques des chaînes aimants. Ces chaînes sont constituées d'unités magnétiques liées par des interactions magnétiques au sein d'un réseau unidimensionnel. Au delà de leurs potentielles applications, les chaînes aimants sont parfaitement adaptées à l'étude fondamentale des chaînes de spins. Le premier chapitre de ce manuscrit constitue un rappel des propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants connues à ce jour. Le deuxième chapitre décrit les propriétés statiques des parois séparant les différents domaines d'aimantation dans des chaînes de spins de topologies magnétiques variées. Le troisième chapitre de ce manuscrit décrit les propriétés dynamiques des chaînes de spins d'Ising. Bien que seul le modèle de Glauber soit utilisé dans la littérature associée aux chaînes aimants, il existe une infinité de modèles dynamiques d'Ising. Grâce à l'étude détaillée de trois modèles, il est montré dans ce chapitre que l'application d'un champ magnétique permet de révéler différentes dynamiques de relaxation de l'aimantation pour chacun des modèles considérés. Ces résultats permettent enfin de proposer deux protocoles expérimentaux à même de déterminer le modèle dynamique le plus adapté à l'étude des chaînes aimants.

Mots clés : Magnétisme moléculaire, chaîne aimant, paroi, modèles d'Ising dynamiques, dynamique stochastique, relaxation lente de l'aimantation, simulations Monte Carlo.

Static and dynamic properties of Single Chain Magnets

The size reduction of magnetic units able to store information is an important issue for the design of high-density data storage devices. The discovery of molecules that show slow relaxation of their magnetization, similar to classical magnets, is a great breakthrough in terms of molecular scale information storage. The work presented in this thesis is devoted to the study of the magnetic properties of Single Chain Magnets. Single Chain Magnets can be viewed as a one-dimensional assembly of anisotropic magnetic units linked by magnetic interactions. Beyond their potential applications, Single Chain Magnets are interesting prototypes for the fundamental study of spin chains. The first chapter of this manuscript summarizes some known static and dynamic properties of Single Chain Magnets. Chapter II is devoted to the static properties of domain walls, which link the magnetic domains in spin chains, considering various magnetic topologies. Chapter III is dedicated to the dynamic properties of Ising spin chains. In the Single Chain Magnet literature, the Glauber model is used to describe the dynamic properties of such spin chains. However, there exists an infinite number of dynamic Ising models. In this chapter, three dynamic models are studied in detail. We show that the presence of a magnetic field allows us to discern different magnetization relaxation behaviors associated with each dynamic model. These results allow us to establish two experimental protocols in order to determine the most suitable dynamic model to describe the properties of Single Chain Magnets.

Keywords : Molecular magnetism, single chain magnets, domain wall, dynamic Ising models, stochastical dynamics, magnetization slow relaxation, Monte Carlo simulations.

Thèse préparée au :
Centre de Recherche Paul Pascal UPR 8641 / CNRS – Université de Bordeaux
115 av. Albert Schweitzer, 33600 PESSAC (France)
http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/

A ma famille, ma femme et ma fille.

Remerciements

Après plus de trois ans passés au Centre de Recherche Paul Pascal pour mener mes travaux de thèse, la liste des personnes que je souhaite remercier est conséquente.

Tout d'abord, je voudrais remercier **Philippe Richetti** de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir pris part à mon jury de thèse. Je remercie également **Kamel Boukheddaden** et **Bernard Barbara** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et **Alessandro Vindigni** pour en avoir été examinateur. Leurs commentaires et les discussions que nous avons pu avoir sur mes travaux ont été enrichissantes et ont participé à l'amélioration de mon manuscrit de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse **Claude Coulon** et **Thierry Colin**. Claude, depuis mon premier stage à tes cotés pendant mon master 1, tu n'as cessé de m'accompagner dans mes travaux, tu m'as montré les qualités indispensables aux métiers de la recherche et tu as toujours cherché à m'apporter le cadre et les outils nécessaires à la réalisation de mes ambitions. La formation que tu m'as apporté durant mes stages puis ma thèse est un acquis précieux que je garderais toujours à l'esprit dans la suite de ma carrière. Seul regret, malgré toutes ces années à tes côtés, je n'ai pas réussi à former mon palais à la reconnaissance d'un bon vin ! Thierry, je te remercie chaleureusement pour l'accueil que tu m'as réservé à chacune de mes visites à l'IMB ainsi que pour le temps que tu as su m'accorder à ces moments là. Grâce à toi, j'ai pu mettre au point les méthodes numériques qui sont au cœur de la majorité des résultats obtenus durant ma thèse.

Je remercie également **Rodolphe Clérac** qui dirige l'équipe **M_3** dans laquelle j'ai eu le plaisir de travailler. Depuis le début, tu as grandement aidé à la concrétisation de cette thèse. Grâce à toi, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de chercheurs, que ce soit au sein du laboratoire ou bien en conférence. D'autre part, les « group meetings » que tu animes ainsi que tes conseils m'ont beaucoup aidés en ce qui concerne la présentation de mes travaux. Enfin je tiens à te remercier de tes nombreuses suggestions scientifiques qui ont également participé à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Bien que ce travail n'apparaisse pas dans mon manuscrit, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'étudier expérimentalement les propriétés dynamiques d'une chaîne aimant en début de troisième année de thèse. Je remercie tout d'abord **Mihail Secu** qui a réussis à re-synthétiser efficacement la chaîne Mn_2Fe et qui m'a montré, avec **Pierre Dechambenoit,** l'art et la manière de déterminer une structure cristallographique ! Je remercie également **Mathieu Rouzieres** et **Rodolphe Clérac** pour les mesures magnétiques sur poudre. Je souhaite particulièrement remercier **Wolfgang Wernsdorfer** de m'avoir accueilli à l'Institut Néel de Grenoble pour une campagne de mesures μ-SQUID visant à étudier l'effet du champ appliqué sur la dynamique de relaxation de la chaîne Mn_2Fe. Mon séjour là bas, court mais intense, m'a permis de découvrir une facette expérimentale du magnétisme moléculaire que je souhaite désormais intégrer dans la suite de mes travaux.

Je tiens également à remercier **Elizabeth Hillard** pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir ainsi que son aide plus que précieuse lorsqu'il s'agit de me conseiller sur mon anglais. D'autre part je remercie **Corine Mathonière** et **Céline Leroy** pour les nombreux conseils qu'elles ont su me prodiguer ces dernières années.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes constituant l'équipe **M_3**, aussi bien ceux actuellement présents que ceux que j'ai eu la chance de côtoyer durant leur passage dans l'équipe. Celle-ci regroupe un grand nombre de

compétences, de personnalités et de nationalités qui font la richesse de ce groupe. Parmi ceux que je n'ai pas déjà cité, je remercie **Harald Bock** et **Fabien Durola** (merci d'avoir tenté de m'apprendre les rudiments du badminton avec le renfort indispensable de **Mathieu Rouzieres** et **Pierre Dechambenoit** !), **Rodica Ababei**, **Anirban Pradhan**, **Céline Pichon**, **Dalice Piñero-Cruz**, **Diana Siratenu**, **Dmitri Mitcov**, **Ie-Rang Jeon**, **Indrani Bhowmick**, **Kasper Pedersen**, **Oleg Palamarciuc** et **Vianney Grau**. Je remercie également nos inestimables postdocs **Daniel Woodruff**, **Daniel Rosario Amorin**, **David Aguila**, **Edivandro Girotto**, **Yoann Prado** et **Yunnan Guo**. En plus d'endosser le rôle de « gentils motivateurs », ils sont, pour les doctorants, la preuve vivante qu'il est possible d'écrire et de soutenir une thèse ! En plus de les remercier, je tiens à exprimer tout mes vœux de réussites aux futurs docteurs de l'équipe : **Anandi Srinivasan**, **Antoine Robert**, **Dumitru Samohvalov**, **Elena Darbinean**, **Evangelia Koumousi**, **Marli Ferreira**, **Mihail Secu**, **Petru Apostol** et **Vladimir Bulicanu**.

Je remercie aussi tout ceux dont j'ai pu partager le bureau ces quelques années : **Preeti Galkwad**, **Sribharani Sekar**, **Natacha Kinadjian** et **Jad Rouhana**. Je pense qu'ils se souviendront longtemps des passages de Claude dans le bureau ! Je remercie aussi tous les doctorants (pour certains docteurs à l'heure où j'écris ces lignes) que j'ai cotoyé aussi bien au CRPP que dans d'autres laboratoires. En particulier, je tiens à remercier **Pascaline Patureau**, **Martin Depardieu**, **Rémi Petuya, Lise Edembe, Marine cadet** et **Manuel Mercé**.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'enseigner à l'Université de Bordeaux. J'ai toujours eu affaire à des gens impliqués qui ont fait de ma mission d'enseignement une expérience riche et j'espère déterminante pour la suite de ma carrière. A ce titre je remercie particulièrement **Claude Coulon**, **Cécile Zakri**, **Serge Ravaine**, **Frederic Nallet**, **Renal Backov**, **Jean-Christophe Loudet**, **Cédric Crespos**, **Olivier Mondain-Monval**, **Olivier Toulemonde** et **Manuel Gaudon**.

Plus généralement, je remercie l'ensemble des personnes travaillant au sein du CRPP. En particulier je souhaite remercier les services d'informatique, de gestion, de direction et de bibliothèque. Ces différents services ont su répondre à toutes mes demandes, toujours avec le sourire !

A quelques pas du laboratoire, je voudrais remercier les personnes qui m'ont accompagnés durant mon cursus universitaire. Je pense particulièrement à **Arnaud Desmedt** et **Fredéric Castet** qui m'ont encadré lors de mon tout premier stage universitaire, **Alain Fritsch** et **Jean-Luc Pozzo** pour leurs conseils ainsi que **Philippe Aurel** et **Jean-Christophe Soetens** pour m'avoir appris les rudiments du langage FORTRAN.

Et puis il y a tous ceux qui ne font pas partie de ce milieu scientifique mais qui le vivent tout de même à mes côtés ! Je pense en particulier à **mes amis** et à **ma famille** qui m'ont toujours apporté leur soutien et qui se sont sincèrement intéressés à mes travaux.

C'est enfin avec beaucoup d'émotion que je remercie tout particulièrement ma femme **Marion Pianet**. Ta patience, tes encouragements, ton aide et ton amour n'ont cessé de me porter depuis notre rencontre.

Merci à tous.

Vivien Pianet

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre I – Les chaines aimants : le contexte, leurs propriétés statiques et dynamiques **5**

I.1. Description et modélisation de la chaîne aimant Mn_2Fe **11**

I.2. Propriétés statiques de la chaîne ferromagnétique **15**

I.2.1. Modèle d'Ising 15

I.2.1.1. En l'absence de champ magnétique 15

I.2.1.2. En présence d'un champ magnétique 18

I.2.2. Modèle d'Heisenberg Anisotrope 20

I.2.2.1. En l'absence de champ magnétique 20

I.2.2.2. Détermination de l'anisotropie magnétique en présence d'un champ magnétique transverse 22

I.3. Propriétés dynamiques de la chaîne ferromagnétique d'Ising **25**

I.3.1. Approche stochastique de la dynamique de relaxation 25

I.3.1.1. Modèle de Glauber 27

I.3.1.2. Modèle de Suzuki-Kubo 27

I.3.1.3. Modèle d'Arrhénius 28

I.3.2. Propriétés dynamiques en l'absence de champ magnétique 28

I.3.2.1. Aspects théoriques 28

I.3.2.2. Interprétation des données dynamiques expérimentales 31

I.3.3. Propriétés dynamiques en présence d'un champ magnétique 33

I.3.3.1. Le modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local 33

I.3.3.2. Le modèle d'Arrhénius à l'approximation d'équilibre local 36

I.3.3.3. Le modèle de Suzuki-Kubo par l'approche de cinétique de cluster 36

I.3.3.4. Interprétation des données dynamiques expérimentales dans la limite champ faible 37

I.4. Conclusions et motivations du travail de thèse **40**

I.5. Annexes **41**

I.5.1. Théorème de fluctuation-dissipation 41

I.5.2. Calcul de l'aimantation et des fonctions de corrélations à deux spins de la chaîne de spins d'Ising (d'après Marsh) 42

I.5.3. Caractérisation expérimentale du temps de relaxation de l'aimantation 44

I.5.4. Calcul du temps de relaxation dans le régime de taille finie 46

I.5.5. Linéarisation de l'équation différentielle sous champ dans le cadre du modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local 49

I.6. Bibliographie **50**

Chapitre II – Propriétés statiques des parois 53

II.1. La chaîne ferromagnétique régulière 57
II.1.1. Approche analytique 57
II.1.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 58
II.1.1.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 59
II.1.1.3. Profil de paroi entre les deux limites 60
II.1.2. Approche numérique 61
II.1.2.1. Méthode numérique 61
II.1.2.2. Résultats numériques 63
II.1.3. Au voisinage du seuil 64
II.2. Chaîne ferrimagnétique mixte 67
II.2.1. Limite paroi étroite, $DS \gg Js$ 69
II.2.2. Limite paroi large, $DS \ll Js$ 70
II.2.3. Résultats numériques 71
II.3. La chaîne cantée 73
II.3.1. Le cas d'un angle de canting modéré 75
II.3.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 75
II.3.1.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 77
II.3.1.3. Détermination de la fonction d'essai 79
II.3.1.4. Résultats numériques 80
II.3.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45° 82
II.3.2.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 84
II.3.2.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 85
II.3.2.3. Résultats numériques 86
II.3.3. Cas d'un angle de canting voisin de 45° 89
II.3.3.1. Limite paroi étroite, $D > J$ 89
II.3.3.2. Limite paroi large, $D < J$ 92
II.3.3.3. Diagramme de phases dans le plan $(\alpha, D/J)$ 98
II.3.4. Energie de paroi 100
II.4. Conclusions 102
II.5. Annexes 104
II.5.1. Développement limité de l'énergie de paroi dans la limite $D \gg J$ 104
II.5.1.1. Cas d'un angle de canting modéré 104
II.5.1.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45° 105
II.5.2. Calculs dans la limite paroi large 106
II.5.2.1. Limite continue de l'énergie de paroi et profil de la paroi large 106
II.5.2.2. Calcul de l'énergie de paroi pour un angle de canting modéré 109
II.5.2.3. Le cas $\alpha = 45°$: profil et énergie de paroi large 110
II.5.2.4. Profil des deux types de parois quelque soit l'angle de canting 112
II.5.2.5. Calcul de l'énergie des deux types de paroi quelque soit l'angle de canting 113
II.5.3. Comparaisons de la stabilité des parois de type $p = 0$ et $p = 2$ 114
II.6. Bibliographie 119

Chapitre III – Propriétés dynamiques des chaînes aimants 121

III.1. Eléments de dynamique stochastique 126
III.1.1. En l'absence de champ magnétique 126
III.1.1.1. Généralisation de la probabilité de transition 126
III.1.1.2. Système des équations dynamiques 128
III.1.2. En présence d'un champ magnétique 129
III.1.2.1. Probabilités de transition 130
III.1.2.2. Système des équations dynamiques 132
III.2. Méthodes numériques 134
III.2.1. Résolution du système des équations dynamiques 134
III.2.2. Simulations Monte Carlo 136
III.3. Chaîne de spins infinie 139
III.3.1. En l'absence de champ magnétique 139
III.3.2. En présence d'un champ magnétique positif 142
III.3.2.1. Limite champ faible 144
III.3.2.2. Limite champ positif fort 145
III.3.3. Conclusions sur la chaîne de spins infinie 147
III.4. Anneau de spins 149
III.4.1. En l'absence de champ magnétique 149
III.4.2. Limite champ faible 151
III.4.2.1. Régime de taille finie 152
III.4.2.2. Correction à l'approximation d'équilibre local 154
III.4.3. Champ positif quelconque 157
III.4.3.1. Approche numérique 157
III.4.3.2. Limite champ positif fort 160
III.4.4. Conclusions sur l'anneau de spins 165
III.5. Chaîne de spins ouverte 166
III.5.1. En l'absence de champ magnétique 166
III.5.1.1. Régime de taille finie pour le modèle généralisé 167
III.5.1.2. Comparaison aux résultats numériques 169
III.5.2. Limite champ faible 170
III.5.3. Champ positif quelconque 173
III.5.3.1. Approche numérique 173
III.5.3.2. Limite champ positif fort 176
III.5.4. Champ négatif quelconque 180
III.5.4.1. Approche numérique 180
III.5.4.2. Limite champ négatif fort 185
III.5.5. Conclusions sur la chaîne de spins ouverte 188
III.6. Conclusions 190
III.7. Annexes 192
III.7.1. Méthodes numériques 192
III.7.1.1. Construction de la matrice des équations dynamiques 192
III.7.1.2. Calcul de l'aimantation à l'équilibre d'un anneau de spins 194

III.7.2. Chaîne infinie 195
III.7.2.1. Approximation d'équilibre local en champ nul 195
III.7.2.2. Modèle dynamique particulier en champ nul 196
III.7.2.3. Approximation d'équilibre local en présence d'un champ magnétique 196
III.7.3. Anneau de spins 198
III.7.3.1. Approximation d'équilibre local en champ faible : effet de taille finie 198
III.7.3.2. Correction de l'approximation d'équilibre local : généralisation à N grand 200
III.7.3.3. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius 204
III.7.4. Chaîne de spins ouverte 204
III.7.4.1. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius 204
III.7.4.2. Modèle de cinétiques en parallèle 205
III.8. Bibliographie 207

Conclusions générales et perspectives 209

Introduction générale

Dans le domaine du stockage de l'information, les aimants sont couramment utilisés pour leur propriété de bistabilité magnétique à température ambiante. A titre d'exemple, les disques durs classiques de nos ordinateurs sont constitués de couches magnétiques permettant d'écrire, d'effacer et de stocker l'information durant plusieurs années. Par ailleurs, le développement des technologies informatiques a en partie été rendu possible grâce à la miniaturisation de l'unité magnétique contenant l'information. Actuellement, dans le cas des disques durs classiques, l'information est enregistrée sur des grains de nanoparticules monodomaines. Ces nanoparticules sont dotées d'une forte anisotropie magnétique uni-axiale définissant une direction particulière selon laquelle leur aimantation s'oriente de manière privilégiée. Les deux orientations possibles de l'aimantation le long de cette direction permettent alors d'encoder directement l'information de manière binaire.

Toutefois, la miniaturisation de ces nanoparticules est limitée par le fait que l'anisotropie magnétique s'affaiblit lorsque le volume de la particule diminue[1]. De ce fait, lorsque l'anisotropie magnétique devient du même ordre de grandeur que l'énergie thermique environnante, l'aimantation de la nanoparticule monodomaine se retourne aléatoirement sous l'effet de la température. Ce comportement superparamagnétique définit donc une taille minimum en deçà de laquelle la nanoparticule monodomaine perd ses propriétés d'aimant à température ambiante.

De ce point de vue, la découverte de matériaux moléculaires présentant des propriétés d'aimant comparables à celles des aimants classiques constitue une grande avancée dans la miniaturisation des unités magnétiques[2]. Les nombreux efforts de la communauté scientifique dans cette voie ont permis de réduire la taille de ces aimants moléculaires jusqu'à l'obtention et la caractérisation, au début des années 1990, de la première molécule aimant présentant des propriétés de relaxation lente de son aimantation[3, 4]. Cette découverte a suscité l'espoir de pouvoir un jour stocker l'information à l'échelle de la molécule unique. D'un point de vue plus fondamental, cette réalisation a permis de démontrer que la présence d'un ordre magnétique à longue distance n'est pas une condition *sine qua none* à l'obtention d'un matériau possédant des propriétés d'aimant. Toutefois, dans le cas de la molécule aimant, ces propriétés ne prennent place qu'à très basse température. De ce fait, l'utilisation de ce type de matériau dans les technologies actuelles semble peu probable.

Afin de porter ces propriétés d'aimants à plus haute température, les chimistes se sont orientés vers le développement de réseaux de coordination au sein desquelles les molécules aimants interagissent magnétiquement entre elles. C'est ainsi que dès le début des années 2000, les premiers aimants moléculaires unidimensionnels[5], désignés sous le terme de chaînes aimants[6], ont pu être synthétisés et caractérisés. Au delà des améliorations qu'elles apportent aux propriétés magnétiques des molécules aimants, les chaînes aimants constituent un prototype idéal de chaîne de spins, un objet théorique dont les propriétés de relaxation lente de l'aimantation ont été prédites pour la première fois par Glauber en 1963[7].

Le groupe «Matériaux Moléculaires et Magnétisme » (M^3) du Centre de Recherche Paul Pascal est l'un des pionniers dans le domaine des chaînes aimants. L'implication de cette équipe dans ce champ de recherche couvre aussi bien la synthèse et la caractérisation des chaînes aimants que la modélisation de leurs propriétés magnétiques. Sur ce dernier point, le nombre de groupes de recherches participant au développement de modèles théoriques pour la description des chaînes aimants reste

malheureusement limité. Parmi les contributions qu'elle a apporté à ce domaine, l'équipe M^3 s'est attachée à définir les éléments clés permettant de déterminer sans ambigüité si un matériau présente ou non le caractère de chaîne aimant[8, 9]. Une autre de ces contributions importantes concerne l'étude de l'effet du champ magnétique sur la relaxation de l'aimantation[10]. Ces travaux récents ont par exemple permis de différencier les matériaux purement unidimensionnels de matériaux constitués d'un grand nombre de chaînes ordonnées magnétiquement[11].

Dans ce contexte, mon travail de thèse au sein de l'équipe M^3 a consisté à poursuivre la description des propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants, aussi bien à l'aide de calculs et de simulations numériques que par l'étude approfondie de modèles analytiques. Ce manuscrit résume les résultats obtenus durant ce travail de thèse sous la forme de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, après un bref rappel du contexte dans lequel les chaînes aimants sont étudiées, nous décrirons les propriétés statiques et dynamiques de la chaîne de spins ferromagnétique. Ces éléments théoriques seront illustrés par l'étude expérimentale d'un composé caractérisé en partie au sein de l'équipe M^3.

Le second chapitre sera dédié aux propriétés statiques des parois dans les chaînes de spins. Nous nous intéresserons en particulier à la forme et à l'énergie de ces parois qui jouent un rôle important dans les propriétés de relaxation lente de l'aimantation des chaînes de spins. Au cours de ce chapitre, nous discuterons trois topologies magnétiques de chaînes de spins parmi celles existant dans la grande variété de chaînes aimants synthétisées à ce jour.

Dans le troisième chapitre, nous reviendrons sur le cas de la chaîne ferromagnétique régulière dont nous déterminerons les propriétés dynamiques dans le cadre de trois modèles de la littérature. En particulier, nous chercherons à distinguer des comportements dynamiques universels de ceux spécifiques à chaque modèle considéré. Ce travail nous conduira à détailler l'effet d'un champ magnétique d'intensité quelconque sur la relaxation de l'aimantation pour chacun des modèles dynamiques étudiés.

Nous présenterons ensuite nos conclusions quant à ce travail de thèse ainsi que les perspectives théoriques et expérimentales associées aux résultats obtenus.

Bibliographie

(1) L. Neel, *Adv. Phys.* **4**, 191 (1955).

(2) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard et J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 782 (1988).

(3) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel et M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5873 (1991).

(4) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi et M. A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).

(5) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini et M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1760 (2001).

(6) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita et C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002).

(7) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).

(8) C. Coulon, H. Miyasaka et R. Clerac, *Struct. Bond.* **122**, 163 (2006).

(9) C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta et R. Clérac, *Struct. Bond.* (2014) [Livre à paraître. Ce chapitre est disponible en ligne].

(10) C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa et H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **76**, 214422 (2007).

(11) C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin et H. Miyasaka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167204 (2009).

Chapitre I

Les chaînes aimants : le contexte, leurs propriétés statiques et dynamiques

Table des matières

I.1. Description et modélisation de la chaîne aimant Mn_2Fe 11
I.2. Propriétés statiques de la chaîne ferromagnétique 15
I.2.1. Modèle d'Ising 15
I.2.1.1. En l'absence de champ magnétique 15
I.2.1.2. En présence d'un champ magnétique 18
I.2.2. Modèle d'Heisenberg Anisotrope 20
I.2.2.1. En l'absence de champ magnétique 20
I.2.2.2. Détermination de l'anisotropie magnétique en présence d'un champ magnétique transverse 22
I.3. Propriétés dynamiques de la chaîne ferromagnétique d'Ising 25
I.3.1. Approche stochastique de la dynamique de relaxation 25
I.3.1.1. Modèle de Glauber 27
I.3.1.2. Modèle de Suzuki-Kubo 27
I.3.1.3. Modèle d'Arrhénius 28
I.3.2. Propriétés dynamiques en l'absence de champ magnétique 28
I.3.2.1. Aspects théoriques 28
I.3.2.2. Interprétation des données dynamiques expérimentales 31
I.3.3. Propriétés dynamiques en présence d'un champ magnétique 33
I.3.3.1. Le modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local 33
I.3.3.2. Le modèle d'Arrhénius à l'approximation d'équilibre local 36
I.3.3.3. Le modèle de Suzuki-Kubo par l'approche de cinétique de cluster 36
I.3.3.4. Interprétation des données dynamiques expérimentales dans la limite champ faible 37
I.4. Conclusions et motivations du travail de thèse 40
I.5. Annexes 41
I.5.1. Théorème de fluctuation-dissipation 41
I.5.2. Calcul de l'aimantation et des fonctions de corrélations à deux spins de la chaîne de spins d'Ising (d'après Marsh[46]) 42
I.5.3. Caractérisation expérimentale du temps de relaxation de l'aimantation 44
I.5.4. Calcul du temps de relaxation dans le régime de taille finie 46
I.5.5. Linéarisation de l'équation différentielle sous champ dans le cadre du modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local 49
I.6. Bibliographie 50

L'un des événements les plus marquants dans la miniaturisation des objets présentant des propriétés d'aimant tient dans la découverte de la première molécule aimant[1-6]. C'est alors la première fois qu'une molécule isolée présente des propriétés de bistabilité à basse température pouvant être comparées à celles des aimants classiques. Ces propriétés, dans le cas des molécules aimants, sont dues à la très forte anisotropie magnétique de ces dernières. De ce fait, le spin total de la molécule aimant s'oriente selon une ou plusieurs direction(s) préférentielle(s). Dans le cas d'une anisotropie uni-axiale, il existe deux orientations de plus basse énergie pour le spin total le long de l'axe d'anisotropie. Le retournement spontané du spin d'une orientation vers l'autre est alors freinée par l'énergie d'anisotropie qui rend défavorable tout écartement à la direction préférentielle du spin. A basse température, cette énergie d'anisotropie peut être vue comme une barrière grande devant l'énergie thermique. Dans ces conditions, l'aimantation macroscopique du matériau, composé d'un grand nombre de molécules aimants, relaxe lentement. En somme, il est important de garder à l'esprit que cette propriété de relaxation lente est uniquement due à la dynamique de molécules isolées magnétiquement les unes des autres.

Une dizaine d'années après la découverte des molécules aimants, les premiers systèmes moléculaires unidimensionnels présentant une relaxation lente de leur aimantation ont été synthétisés[7, 8]. Cette nouvelle classe de matériaux est alors désignée par le terme de « chaîne aimant »[8]. Ces chaînes sont composées d'unités magnétiques anisotropes (par exemple, des molécules aimants[9]) généralement liées entre elles via des ponts moléculaires (ces liens peuvent également être générés à l'aide de radicaux[10] ou encore par des interactions intermoléculaires[11]). Quelque soit le type de lien existant entre les unités anisotropes, celui-ci doit permettre d'établir des interactions magnétiques à courte portée le long de la chaîne. D'autre part, afin d'éviter l'émergence d'un ordre magnétique à longue portée dans le matériau, les chaînes aimants doivent être isolées magnétiquement les unes des autres. Cette isolation peut être obtenue par un choix judicieux des ligands organiques de l'unité magnétique et/ou par les éventuelles molécules de solvant et contre-ions insérés dans la structure du matériau. Dans ces conditions, les chaînes aimants sont purement unidimensionnelles et leur diagramme de phases (T, H) se résume à un point critique à température et champ magnétique nuls. De ce fait, les chaînes aimants sont toujours paramagnétiques et il est possible, par l'application d'un champ magnétique, de préparer celles-ci dans un état où leur aimantation est saturée. Une fois ce même champ retiré, l'état saturé devient métastable. Celui-ci retourne lentement à l'équilibre en relaxant son aimantation avec un temps caractéristique activé :

$$\tau \propto \exp\left(\frac{\Delta_\tau}{k_B T}\right) \tag{I.1}$$

Contrairement au cas des molécules aimants, l'énergie d'activation du temps de relaxation Δ_τ ne provient pas uniquement de l'anisotropie individuelle des unités magnétiques composant les chaînes aimants. En effet, les interactions entre les unités magnétiques permettent le développement des corrélations magnétiques dans la chaîne au voisinage du point critique. Ces corrélations ralentissent d'autant plus la dynamique de relaxation de l'aimantation que les interactions magnétiques sont fortes. Cette dernière contribution joue alors le rôle d'un paramètre supplémentaire sur lequel travailler lors de la conception d'une chaîne aimant. L'espoir est, via l'optimisation des interactions, de porter les propriétés de relaxation lente de l'aimantation à des températures supérieures à celles associées aux molécules aimants. Pour cette raison,

beaucoup d'efforts ont été engagés durant les quinze dernières années dans l'élaboration raisonnée de nouvelles chaînes aimant. S'il n'est pas judicieux de faire ici l'inventaire de ces systèmes, plusieurs articles de revues couvrent un large nombre d'entre eux[12-18].

Conjointement à la synthèse des chaînes aimants, la description de leur propriétés statiques et dynamiques suscitent un intérêt grandissant[14, 15, 19, 20]. En effet, en plus des applications potentielles de ces matériaux pour le stockage de l'information à haute densité, les chaînes aimants sont également d'excellent prototypes pour l'étude fondamentale des chaînes de spins. A ce titre, le modèle le plus simple pour décrire les propriétés des chaînes aimant est la chaîne de spins d'Ising en interaction ferromagnétique **(Figure I.1)**.

Dans ce modèle, l'anisotropie magnétique de chaque spin est uni-axiale et de valeur infinie. Il existe alors une direction particulière dans le système, nommée axe de facile aimantation, avec laquelle tout les spins de la chaîne sont alignés. Il n'y a donc que deux orientations possibles pour ces spins, décrites par la variable $\sigma_i = \pm 1$ associée au $i^{ème}$ spin de la chaîne. En considérant que les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, l'Hamiltonien classique décrivant un tel système en l'absence de champ magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \sigma_{i+1} \qquad \text{(I.2)}$$

Avec J l'intégrale d'échange décrivant les interactions magnétiques (on adoptera la convention $J > 0$ pour le cas d'interactions ferromagnétiques) et S la valeur du spin dans son état fondamental (S est supposé grand de manière à conserver une description classique du problème). On notera l'utilisation de la convention $2J$ généralement adoptée par la communauté des chimistes dans la description de tels systèmes.

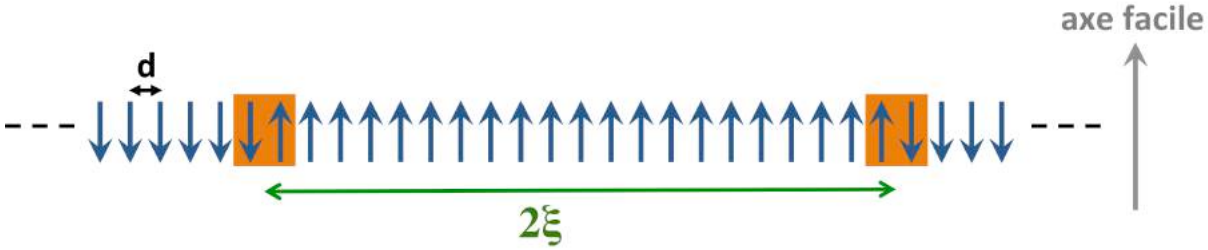

Figure I.1 Représentation de la chaîne ferromagnétique de spins d'Ising. d est le paramètre de maille de la chaîne et 2ξ définit la taille d'un domaine avec ξ la longueur de corrélation des interactions magnétiques. Les rectangles orange marquent la position des parois séparant les différents domaines.

A température finie, la chaîne ferromagnétique de spins d'Ising est divisée en plusieurs domaines d'aimantation opposée et de longueur 2ξ où ξ est la longueur de corrélation des interactions magnétiques. Deux domaines adjacents sont alors séparés par une paroi comprenant deux spins antiparallèles. A partir de la formulation simple (I.2) du problème de la chaîne de spins d'Ising, Glauber a proposé d'étudier la dynamique de relaxation de l'aimantation dans les chaînes de spins de manière stochastique[21]. Il est ainsi parvenu à montrer que l'aimantation d'une chaîne infinie de spins d'Ising relaxe lentement à basse température et en l'absence de champ magnétique. Cette propriétés est alors uniquement due au développement des corrélations magnétiques le long de la chaîne. Ce phénomène peut être caractérisé par

un temps de relaxation normalisé τ/τ_0 activé avec une énergie proportionnelle à $\Delta_\xi = 4JS^2$, l'énergie nécessaire à la création d'une paroi dans la chaîne d'Ising infinie* :

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{2}\exp\left(\frac{2\Delta_\xi}{k_B T}\right) \tag{I.3}$$

Avec τ_0 le temps de relaxation d'un spin en l'absence d'interaction avec ses voisins.

C'est seulement une quarantaine d'années plus tard que les premières chaînes aimants, des systèmes magnétiques proches de celui imaginé par Glauber, ont pu être synthétisées[7, 8] et que la propriété de relaxation lente de leur aimantation fut expérimentalement caractérisée. Depuis, le modèle de Glauber est largement utilisé pour décrire les propriétés dynamiques des chaînes aimants. Il est important de préciser dès maintenant que le modèle de Glauber n'est pas le seul choix possible pour décrire la dynamique de relaxation d'une chaîne de spins. Il n'est donc pas exclu que d'autres modèles dynamiques puissent également décrire ce phénomène de relaxation lente. Dans la suite, nous présenterons en particulier deux autres modèles dynamiques de la littérature : le modèle de Suzuki-Kubo, couramment employé à décrire des phénomènes de transition « helix-coil » dans les biopolymères[22-25] et le modèle d'Arrhénius utilisé dans la description des propriétés de relaxation du phénomène de conversion de spin dans des matériaux moléculaires[26-28].

De manière générale, les chaînes aimants ont une anisotropie magnétique limitée qui doit être prise en compte dans la détermination de leurs propriétés statiques et dynamiques. Du point de vue statique, lorsque l'anisotropie magnétique est faible devant les interactions, l'orientation des spins de la chaîne n'est plus strictement confinée à la direction de l'axe facile. Les parois séparant deux domaines d'aimantation opposée peuvent alors s'élargir sur plusieurs sites (impliquant ainsi de nombreux spins) de manière à minimiser leur énergie[29, 30] (*cf.* §I.2.2). Du point de vue dynamique, l'espoir est, dans la limite basse température, que l'approche développée par Glauber pour décrire la relaxation de l'aimantation soit également valide[14, 20]. Sur ce point, des travaux récents[31] suggèrent que, lorsque l'anisotropie magnétique est faible, le temps de relaxation de l'aimantation reste activé. Cependant, pour les températures étudiées, l'énergie d'activation associée semble différente de celle prédite dans le cadre du modèle de Glauber. L'origine de cette différence est attribuée aux interactions entre les parois et les ondes de spins, dont les énergies sont comparables aux températures considérées[31, 32]. Lorsque l'anisotropie magnétique est grande devant les interactions, les parois de types Ising redeviennent les solutions d'énergie minimum[29, 30]. Dans ces conditions, où l'énergie de paroi est largement inférieure à celle des ondes de spins[31, 32], l'approche de la dynamique de relaxation proposée par Glauber est donc adaptée à l'étude des chaînes aimants.

Tout comme dans le cas des molécules aimants, l'anisotropie des unités magnétiques des chaînes aimants participe à l'énergie d'activation du temps de relaxation Δ_τ. Puisque celle-ci est une propriété individuelle des unités magnétiques, elle peut être incluse dans le modèle de Glauber, via la constante τ_0, comme une contribution au temps de relaxation activée avec l'énergie Δ_A :

$$\tau_0 = \tau_i \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \tag{I.4}$$

* L'énergie de création de paroi est définie comme la différence d'énergie entre la configuration sans paroi " ↑↑ " ($E_{\uparrow\uparrow} = -2JS^2$) et la configuration d'une paroi " ↑↓ " ($E_{\uparrow\downarrow} = 2JS^2$) soit : $\Delta_\xi = E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow} = 4JS^2$.

Avec τ_i le temps caractéristique de la dynamique d'un spin isotrope soumis uniquement aux fluctuations thermiques. En remplaçant cette relation dans l'équation (I.3), nous obtenons, dans le cadre du modèle de Glauber, l'expression du temps de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins infinie possédant une anisotropie finie :

$$\tau = \frac{\tau_i}{2}\exp\left(\frac{2\Delta_\xi + \Delta_A}{k_B T}\right) \tag{I.5}$$

Cette relation permet de définir la loi d'échelle qui est usuellement comparée aux résultats expérimentaux de dynamique de relaxation de l'aimantation :

$$\Delta_\tau = 2\Delta_\xi + \Delta_A \tag{I.6}$$

Où les énergies Δ_ξ et Δ_A peuvent être indépendamment déterminées par l'étude des propriétés statiques de la chaîne aimant.

Aujourd'hui, les propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants sont couramment déterminées en l'absence de champ magnétique. Cependant, l'effet du champ sur celles-ci est très largement inexploré, au moins expérimentalement. Toutefois, de nombreux travaux analytiques ont été menés sur la dynamique du modèle d'Ising sous champ et ce malgré l'absence de modèle exactement soluble[19, 20, 22-28, 33-37].

Suite à ce bref historique sur le contexte dans lequel les chaînes aimants sont étudiées aujourd'hui, nous allons détailler les propriétés statiques et dynamiques de la chaîne ferromagnétique que nous illustrerons à l'aide d'un exemple expérimental : la chaîne aimant $(NEt_4)[Mn_2(5\text{-MeOsalen})_2Fe(CN)_6]$; (5-MeOsalen^{2-} : *N,N'*-ethylenebis(5-methoxysalicylideneiminate)) qui sera désignée ensuite par le terme « chaîne Mn_2Fe »[38]. Dans un premier temps, nous décrirons la chaîne Mn_2Fe et nous introduirons la méthode couramment utilisée pour modéliser les chaînes aimants expérimentales par un simple modèle de chaîne de spins. Dans un deuxième temps, nous décrirons les propriétés statiques de la chaîne de spins infinie dans la limite d'Ising (anisotropie magnétique infinie) puis nous généraliserons celles-ci au cas du modèle d'Heisenberg Anisotrope (anisotropie magnétique finie). Nous discuterons également de ce que deviennent ces propriétés dans le cas d'une chaîne de spins de taille finie. Dans un troisième temps, nous nous intéresserons aux propriétés de relaxation lente de l'aimantation d'une chaîne de spins d'Ising. Nous introduirons l'approche stochastique développée par Glauber ainsi que les trois modèles dynamiques que nous étudierons dans la chapitre III. Nous discuterons ensuite les propriétés dynamiques de la chaîne de spins d'Ising en l'absence de champ magnétique dans les régimes de chaîne infinie et de taille finie. Nous terminerons cette partie en discutant les résultats analytiques et expérimentaux traitant de l'effet du champ magnétique sur la dynamique de relaxation de l'aimantation de la chaîne de spins.

I.1. Description et modélisation de la chaîne aimant Mn_2Fe

Dans l'introduction de cette partie, nous avons donné les ingrédients clés pour la conception d'une chaîne aimant. L'un d'entre eux réside dans le choix d'une unité magnétique fortement anisotrope offrant des propriétés de coordination adaptées afin de pouvoir être assemblée au sein d'un réseau unidimensionnel. Il a alors été proposé de choisir des molécules aimants pour remplir ce rôle[8, 9, 39]. Cette approche à été suivie pour concevoir une chaîne aimant à partir de la molécule aimant $(NEt_4)[Mn_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe(CN)_6]$[38, 40] en tirant profit du fait que les complexes terminaux de Manganèse ont une forte tendance à dimériser une fois les molécules de solvants (MeOH) éliminées. Cette stratégie a abouti à la synthèse du composé unidimensionnel $(NEt_4)[Mn_2(5\text{-MeOsalen})_2Fe(CN)_6]$[38] ; (5-MeOsalen^{2-} : *N,N'*-ethylenebis(5-methoxysalicylideneiminate)), nommé dans la suite : « chaîne Mn_2Fe ». La structure cristalline de cette chaîne ainsi que l'arrangement d'un ensemble de chaînes dans le cristal sont présentés dans la figure suivante :

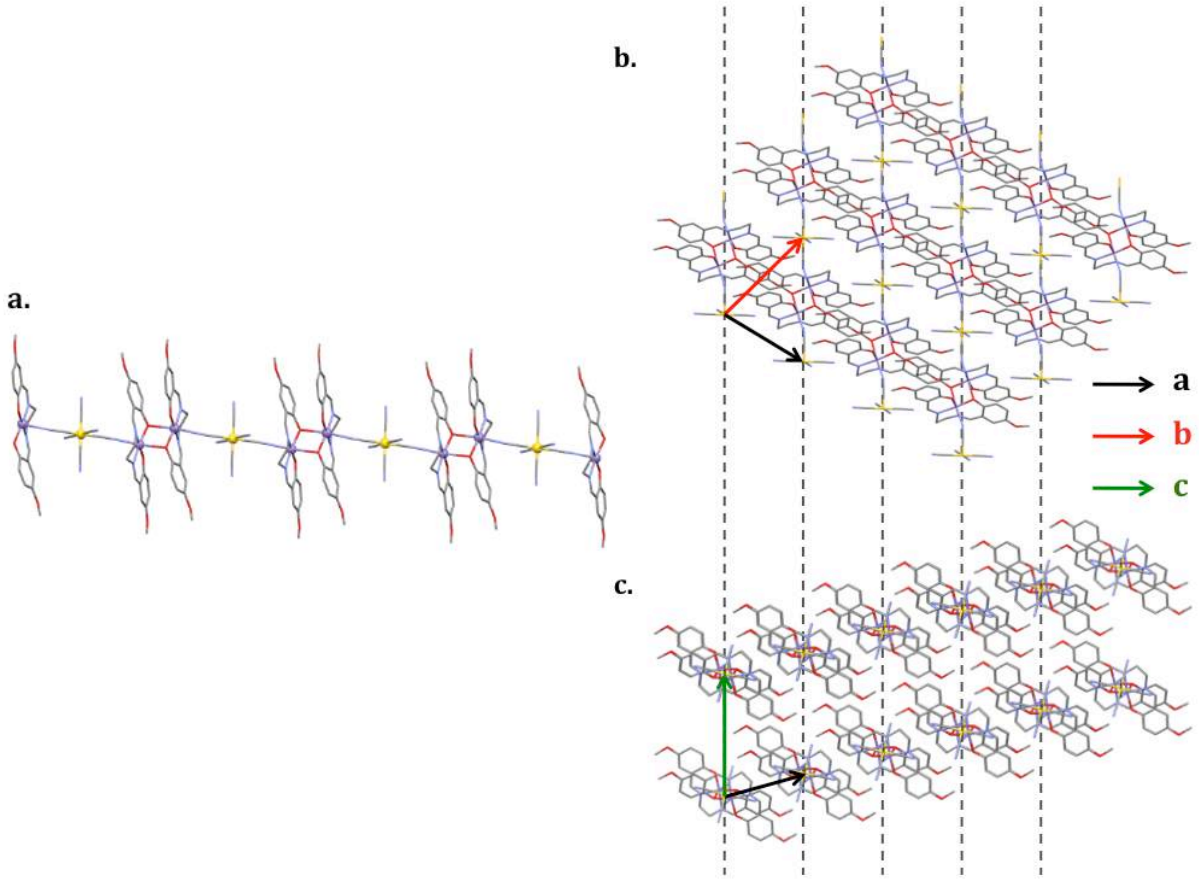

Figure I.2 Structure cristalline de la chaîne Mn_2Fe **(a)** et arrangement des chaînes au sein du cristal (projection le long de l'axe cristallographique *c* **(b)** et projection le long de l'axe des chaînes **(c)**[38] (violet : Mn, jaune : Fe, rouge : O, bleu : N, gris : C). Dans la figure **(b)**, la direction des chaînes est parallèle aux droites en tirets gris. Les atomes d'hydrogènes ainsi que le contre anion NEt_4^+ ne sont pas représentés.

La chaîne est composée d'unités $[Mn_2(5\text{-MeOsalen})_2]^{2+}$ reliées entre elles par l'unité $[Fe(CN)_6]^{3-}$. La charge totale négative de la chaîne ainsi formée est équilibrée par la présence dans la structure de contre cations NEt_4^+. L'organisation dans l'espace de chaînes voisines au sein de cristal **(Figure I.2 b et c)** montre que celles-ci sont isolées

les unes des autres* réduisant ainsi le risque que les éventuelles interactions inter chaines puissent conduire, à basse température, à l'instauration d'un ordre magnétique à longue distance. La géométrie de coordination (bipyramide base carrée) des ions Mn^{3+} présente une distorsion de type Jahn-Teller. Celle-ci est caractérisée par une élongation de la géométrie de coordination le long d'un axe particulier nommé « axe Jahn-Teller » coïncidant avec la direction principale de la chaîne.

Afin d'étudier les propriétés statiques de la chaîne Mn_2Fe, la susceptibilité magnétique de celle-ci a été mesurée sur poudre en présence d'un champ appliqué de 0,1 T :

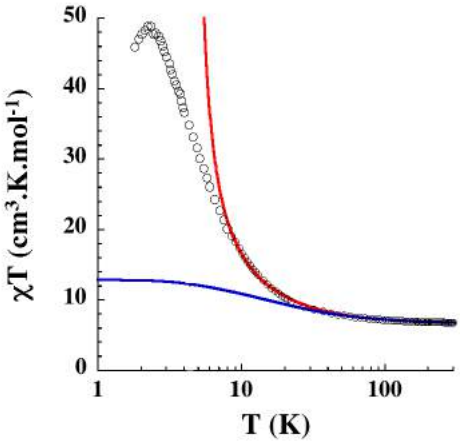

Figure I.3 Paramétrage du produit χT à haute température par un modèle d'Heisenberg d'unités [Mn-Fe-Mn] sans interaction (ligne bleue) et par un modèle champ moyen d'unités [Mn-Fe-Mn] en interaction (ligne rouge). La susceptibilité a été mesurée en présence d'un champ magnétique de 0,1 T. Les propriétés statiques déterminées par les deux paramétrages sont discutées dans le texte.[38]

A haute température, il a été observé que le produit χT sature en accord avec une loi de type Curie-Weiss attendue dans le cas d'un composé paramagnétique†. La valeur de la constante de Curie déterminée expérimentalement ($C_{Curie} = 6{,}63\ cm^3.K.mol^{-1}$) est proche de la valeur théorique attendue ($C_{th} = 6{,}38\ cm^3.K.mol^{-1}$) pour deux spins $S_{Mn^{III}} = 2$ et un spin $S_{Fe^{III}} = 1/2$ en considérant $g = g_{Mn} = g_{Fe} = 2$‡. A plus basse température, le produit χT augmente progressivement pour atteindre une valeur maximum d'environ 49 $cm^3.K.mol^{-1}$ pour une température de 2,3 K. Une telle variation du produit χT est la signature de la présence d'interactions ferromagnétiques dans la chaîne Mn_2Fe.

Afin de déterminer ces interactions, deux approches ont été utilisées pour interpréter les données magnétiques. La première consiste à établir un modèle d'Heisenberg décrivant une assemblée d'unités $[Mn - Fe - Mn]$ isolées les unes des autres[38]. Ce modèle dépend alors du facteur de Landé g et du paramètre d'interaction J_{Mn-Fe} intervenant dans les unités. Le paramétrage des données magnétiques par ce modèle (ligne bleue, **Figure I.3**) conduit à une valeur de g proche de 2 ($g = 2{,}03$) et permet d'estimer la valeur du paramètre d'interaction $J_{Mn-Fe}/k_B = 8{,}5\ K$ et d'ainsi vérifier son caractère ferromagnétique. Toutefois, cette approche ne permet pas d'interpréter l'évolution du produit χT à basse température pour une température

* La distance métal-métal la plus courte entre deux chaînes adjacentes est supérieure à 11 Å.

† Loi de Curie-Weiss : $\chi = C_{Curie}/(T - \theta)$

‡ La constante de Curie de ce système se calcule par la relation :

$C_{Curie} = \left(g^2 N\mu_B{}^2/3k_B\right)\left[2S_{Mn^{III}}(S_{Mn^{III}} + 1) + S_{Fe^{III}}(S_{Fe^{III}} + 1)\right]$

avec $N\mu_B{}^2/k_B = 0{,}375\ \mathrm{cm^3.K.mol^{-1}}$.

inférieure à 30 K. En effet, dans ce domaine, le modèle prédit une saturation du produit χT à la valeur 12,78 $cm^3.K.mol^{-1}$, loin du comportement observé expérimentalement*.

Afin d'interpréter la forte augmentation du produit χT à plus basse température, une seconde approche a été employée. Celle-ci consiste à compléter le modèle précédent en tenant compte de la présence d'une interaction magnétique entre les unités $[Mn - Fe - Mn]$ traitée à l'approximation de champ moyen. Le paramétrage des données magnétiques par ce second modèle (ligne rouge, **Figure I.3**) décrit de manière satisfaisante l'évolution du produit χT pour les températures supérieures à 10 K. En outre, ce paramétrage conduit à une nouvelle estimation du paramètre d'interaction $J_{Mn-Fe}/k_B = J'/k_B = 6{,}5\ K$ ainsi qu'à celle du paramètre d'interaction champ moyen $J/k_B = 0{,}07\ K$†. Ces deux interactions sont donc ferromagnétiques et d'intensités très différentes ($J_{Mn-Fe} \gg J$).

Ces deux approches permettent alors de proposer un modèle de chaîne de spins représentatif de la chaîne Mn_2Fe à basse température :

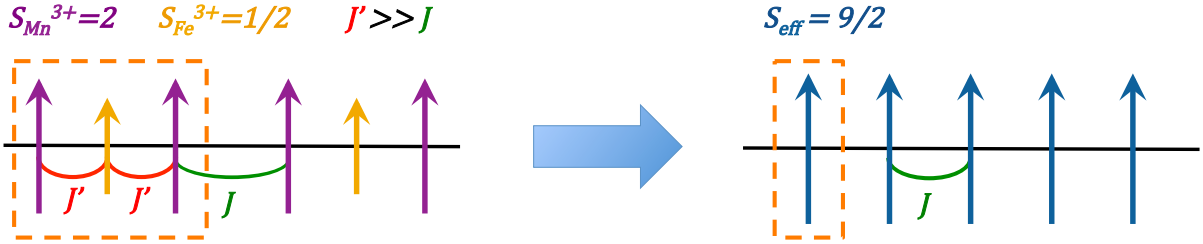

Figure I.4 Modélisation de la chaîne Mn_2Fe à l'approximation de spin effectif. J' représente l'interaction J_{Mn-Fe} et J le paramètre d'interaction en champ moyen déterminé précédemment.

La structure magnétique de la chaîne Mn_2Fe peut ainsi être représentée par une chaîne de spins dont la maille est définie par le motif $[S_{Mn} - S_{Fe} - S_{Mn}]$. Les spins du motif sont liés par l'interaction ferromagnétique J' tandis que les motifs sont liés entre eux de manière ferromagnétique par l'interaction J. La comparaison des deux interactions ($J' \gg J$) permet d'introduire à basse température une approximation de spin effectif. Ceci revient à considérer que les trois spins du motif se comportent comme un macrospin de valeur $S_{eff} = 9/2$. Cette approximation permet de ramener le modèle de chaîne de spins précédent à celui d'une chaîne de spin effectif $S = 9/2$ en interaction ferromagnétique (définie par le même paramètre J que précedemment).

Cependant, ces ingrédients ne suffisent pas encore à prouver le caractère d'aimant moléculaire de la chaîne Mn_2Fe. Il faut pour cela que les spins effectifs possèdent une anisotropie magnétique unidimensionnelle suffisante pour contraindre leur orientation le long d'un axe de facile aimantation. Cette propriété se traduit par l'existence d'une barrière d'énergie qui sépare les deux orientations possibles pour le spin. Cette barrière s'oppose au retournement des spins et retarde ainsi la relaxation de l'aimantation de la chaîne. Expérimentalement, la présence de cette anisotropie magnétique est révélée lorsque l'évolution de l'aimantation du composé en fonction du champ magnétique décrit des cycles d'hystérèse‡ **(Figure I.5 a)**. La relaxation lente de

* Cette valeur à saturation est cohérente avec la constante de Curie attendue ($C_{th} = 12{,}38\ \mathrm{cm}^3.\mathrm{K.mol}^{-1}$) pour un spin effectif de valeur $S = 9/2$ ($g = 2$). L'approximation de spin effectif est discutée dans la suite du texte.

† La valeur paramétrée du facteur de Landé reste identique au cas précédent : $g = 2{,}03$.

‡ L'observation de cycles d'hystérèses nécessite que le temps de balayage du champ magnétique soit plus court que le temps de relaxation du système étudié.

l'aimantation étant à l'origine de la bi-stabilité magnétique du composé, son observation est également une indication du caractère anisotrope de la structure magnétique de la chaîne **(Figure I.5 b)**. Dans le cas de la chaîne Mn_2Fe ces propriétés ont été observées à basse température en mesurant l'aimantation d'un monocristal à l'aide d'un réseau de µ-SQUIDs développé à l'Institut Louis Néel à Grenoble[41] :

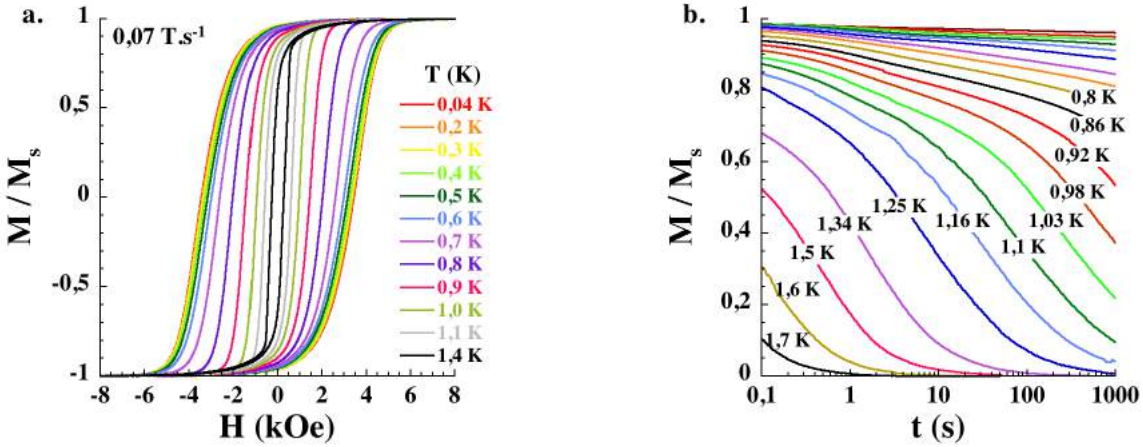

Figure I.5 Dépendance en champ de l'aimantation normalisée à saturation M/M_s d'un monocristal de la chaîne Mn_2Fe mesurée dans la direction de l'axe de facile aimantation à température fixée **(a)**. Relaxation de l'aimantation normalisée à saturation M/M_s du même monocristal à différentes températures **(b)**. M_s est l'aimantation à saturation du monocristal.[38]

Ces observations **(Figure I.5)** confirment le caractère d'aimant moléculaire pour la chaîne Mn_2Fe. Afin de savoir s'il s'agit d'une chaîne aimant ou bien d'un système de dimension supérieure, la limite basse température des propriétés magnétiques doit également être étudiée et comparée aux modèles théoriques. Du point de vue des propriétés statiques, il s'agira de vérifier que le produit χT (proportionnel à la longueur de corrélation ξ) est une quantité activée à basse température. Du point de vue dynamique, c'est cette fois l'activation du temps de relaxation de l'aimantation qui doit être mise en évidence. La détermination de ces deux propriétés en l'absence de champ magnétique fait désormais partie intégrante des méthodes expérimentales servant à caractériser une chaîne aimant. Cependant, il faut en toute rigueur étudier la dépendance en champ de ces mêmes propriétés avant de conclure sur le caractère purement chaîne aimant d'un composé. En effet, il a été montré récemment que les propriétés magnétiques des chaînes aimants peuvent être conservées dans un matériau ordonné magnétiquement[20, 42-44]. Lorsque cette situation se présente, le système étudié ne peut plus être modélisé par une approche purement unidimensionnelle.

Dans les parties suivantes, nous détaillerons les propriétés statiques et dynamiques mentionnées dans le paragraphe précédent. Pour ce faire, nous nous appuierons sur le modèle de chaîne ferromagnétique **(Figure I.4)** que nous continuerons d'illustrer avec l'exemple de la chaîne Mn_2Fe.

I.2. Propriétés statiques de la chaîne ferromagnétique

Dans cette partie, nous discuterons les propriétés statiques de la chaîne ferromagnétique dans le cadre des modèles d'Ising et d'Heisenberg Anisotrope. Si le premier modèle permet de définir les caractéristiques principales d'une chaîne de spins d'anisotropie infinie, le second est plus adapté à la description des chaînes aimants expérimentales dans lesquelles l'anisotropie est limitée. Dans les deux modèles, nous montrerons que ces propriétés statiques sont intimement liées à l'énergie de création de parois dans la chaîne ferromagnétique.

I.2.1. Modèle d'Ising

Le modèle d'Ising d'une chaîne de spins infinie en présence d'un champ magnétique et dont les interactions sont limitées aux premiers voisins est représenté par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \sigma_{i+1} - g\mu_B SH \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \qquad \text{(I.7)}$$

Avec H le champ magnétique appliqué dans la direction de l'axe de facile aimantation. Dans la suite nous utiliserons la notation $\mu = g\mu_B S$ par souci de simplicité. Par ailleurs, il est utile de définir les variables réduites associées aux énergies d'échange et magnétique (Zeeman) lorsqu'elles sont comparées à l'énergie thermique :

$$K = \frac{2JS^2}{k_B T} \qquad \text{et} \qquad h = \frac{g\mu_B SH}{k_B T} = \frac{\mu H}{k_B T} \qquad \text{(I.8)}$$

Dans cette partie, nous distinguerons les propriétés statiques en champ nul de celles qui relèvent de l'application d'un champ magnétique. Dans le premier paragraphe, nous aborderons la limite basse température de la longueur de corrélation et de la susceptibilité magnétique en l'absence de champ magnétique dans le cas des chaînes de spins infinie et de taille finie. Dans le second paragraphe, nous discuterons de l'apparition d'une aimantation en présence d'un champ magnétique ainsi que de l'effet de ce dernier sur la susceptibilité magnétique. Nous soulignerons en particulier la dépendance en champ de cette dernière au voisinage du point critique ($T = 0, H = 0$), *i.e.* lorsque le champ magnétique appliqué est faible.

I.2.1.1. En l'absence de champ magnétique

- Longueur de corrélation ξ :

Comme l'illustre la **Figure I.1**, la chaîne de spins d'Ising infinie se compose de domaines d'aimantation opposée de taille 2ξ. Ces domaines sont séparés par des parois d'énergie $E = 4JS^2$. A basse température, ces parois sont très éloignées les unes de autres de telle sorte qu'elles n'interagissent pas. Dans ces conditions, les parois peuvent être décrites comme des particules sans interaction à la manière d'un gaz parfait. Cet argument simple permet de relier la longueur de corrélation aux paramètres microscopiques de la chaîne.

Si une paroi est placée dans la chaîne tout les n sites ($n = 2\xi/d$), l'énergie libre d'une paroi s'écrit :

$$F = E - k_B T \ln(n) = 4JS^2 - k_B T \ln\left(\frac{2\xi}{d}\right) \tag{I.9}$$

Avec d le paramètre de maille séparant deux sites successifs le long de la chaîne. En annulant l'énergie libre, il est possible d'obtenir une expression de la longueur de corrélation en fonction de l'énergie des parois :

$$\xi = \frac{d}{2}\exp\left(\frac{4JS^2}{k_B T}\right) = \frac{d}{2}\exp\left(\frac{\Delta_\xi}{k_B T}\right) \tag{I.10}$$

Avec $\Delta_\xi = E = 4JS^2$. La longueur de corrélation est donc une quantité activée avec l'énergie $\Delta_\xi = 4JS^2$ ce qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer une paroi dans la chaîne. Dans la suite, l'expression (I.10) permettra de mettre en évidence le rôle de la longueur de corrélation dans la plupart des propriétés statiques et dynamiques de la chaîne de spins d'Ising.

- <u>Susceptibilité magnétique $\chi_{//}$ en l'absence de champ magnétique :</u>

Il est nécessaire de pouvoir relier la susceptibilité magnétique, mesurée expérimentalement, aux paramètres microscopiques de la chaîne de spins. La susceptibilité magnétique peut être considérée comme le résultat d'une perturbation du système lors de l'application d'un champ magnétique faible. Dans ces conditions, le théorème de fluctuation-dissipation (*cf.* annexe I.5.1) permet d'exprimer la susceptibilité magnétique de la chaîne infinie comme une somme sur les fonctions de corrélations à deux spins[45] :

$$\frac{\chi_{//}T}{C_{Curie}} = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \langle \sigma_i \sigma_{i+n} \rangle_{H=0} \tag{I.11}$$

Il peut être souligné que cette relation est valable pour tout modèle classique de chaîne de spins. Parmi eux, le modèle d'Ising permet de calculer exactement les expressions de ces fonctions de corrélations, quelque soit le champ appliqué, grâce à la méthode de la matrice de transfert[46] (*cf.* annexe I.5.2). Dans la limite perturbative, les fonctions de corrélation à deux spins sont reliées entre elles de manière simple :

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+n} \rangle_{H=0} = \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_{H=0}{}^{|n|} = \varepsilon^{|n|} \tag{I.12}$$

En remplaçant ce résultat dans l'expression de la susceptibilité magnétique, cette dernière peut être calculée comme la somme d'une suite géométrique* :

$$\frac{\chi_{//}T}{C_{Curie}} = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \varepsilon^{|n|} = \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \tag{I.13}$$

Dans la limite basse température, la susceptibilité magnétique en champ nul est alors une quantité activée† :

* $\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \varepsilon^{|n|} = 2\left(\sum_{n=0}^{n=+\infty} \varepsilon^{|n|}\right) - 1 = \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}$

† En l'absence de champ magnétique : $\varepsilon = u = \tanh(K)$. Dans la limite basse température, cette expression se simplifie : $\varepsilon \approx 1 - e^{-2K}$.

$$\frac{\chi_{//}T}{C_{Curie}} \approx \exp(2K) \approx \exp\left(\frac{4JS^2}{k_BT}\right) \approx \exp\left(\frac{\Delta_\xi}{k_BT}\right) \quad \text{(I.14)}$$

Nous retrouvons dans cette expression l'énergie d'activation $\Delta_\xi = 4JS^2$, définie lors du calcul de la longueur de corrélation. A partir de l'équation (I.10), il est donc possible de relier la susceptibilité magnétique en champ nul à la longueur de corrélation :

$$\frac{\chi_{//}T}{C_{Curie}} = \frac{2\xi}{d} \quad \text{(I.15)}$$

Au-delà du modèle d'Ising, ce résultat est général à tout modèle classique de chaîne de spins[14, 45].

Le comportement activé du produit $\chi_{//}T$ peut être illustré expérimentalement par les mesures effectuées sur la chaîne Mn_2Fe. Le tracé semi-logarithmique du produit $\chi_{//}T$ en fonction de $1/T$ met en évidence la divergence exponentielle de celui-ci :

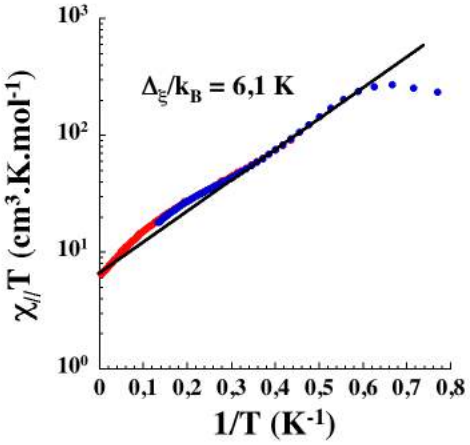

Figure I.6 Tracé semi-logarithmique du produit $\chi_{//}T$ en fonction de $1/T$ de la chaîne Mn_2Fe[38] mesuré sur poudre (en rouge) et sur monocristal (bleu). La droite noire souligne le caractère activé du produit $\chi_{//}T$ dans le régime de chaîne infinie.

Ces résultats expérimentaux vérifient la dépendance exponentielle du produit $\chi_{//}T$ en $1/T$. L'énergie d'activation mesurée est $\Delta_\xi/k_B = 6{,}1\,K$ ce qui permet d'estimer le paramètre d'interaction entre les unités magnétiques : $J/k_B = 0{,}08$ K (cette valeur est proche de celle déterminée par la modélisation du produit $\chi_{//}T$ à haute température : $J/k_B = 0{,}07$ K). Par ailleurs, on retrouve à température infinie la valeur de la constante de Curie. A haute température, la déviation du produit $\chi_{//}T$ par rapport à la loi exponentielle peut être interprétée comme la limite de l'approximation de spin effectif.

A très basse température, le produit $\chi_{//}T$ semble saturer. Ce résultat à été expliqué en tenant compte de la taille finie des chaînes dans le composé Mn_2Fe. En effet, dans le matériau, la présence inévitable de défauts le long des chaînes limite le développement des corrélations magnétiques. Dans ces conditions, deux régimes peuvent être définis pour décrire les propriétés statiques des chaînes aimants. Le premier est le régime infini **(Figure I.7 a)** pour lequel la longueur de corrélation est inférieure à la distance moyenne L entre deux défauts ($2\xi < L$). Dans ce régime, les propriétés décrites précédemment sont valides comme le montre les résultats expérimentaux de la chaîne Mn_2Fe entre 2,9 K et 1,7K.

Le second régime, nommé régime de taille finie, correspond au cas $2\xi > L$ **(Figure I.7 b)**. Dans cette situation, il n'existe qu'un seul domaine d'aimantation entre

deux défauts de la chaîne. Celui-ci se comporte donc comme un macrospin de valeur LS/d (ou encore NS avec N le nombre de spins dans la chaîne) dont le produit $\chi_{//}T$, indépendant de la température, peut être modélisé par une loi de Curie :

$$\frac{\chi_{//}T}{C_{Curie}} = \frac{L}{d} = N \tag{I.16}$$

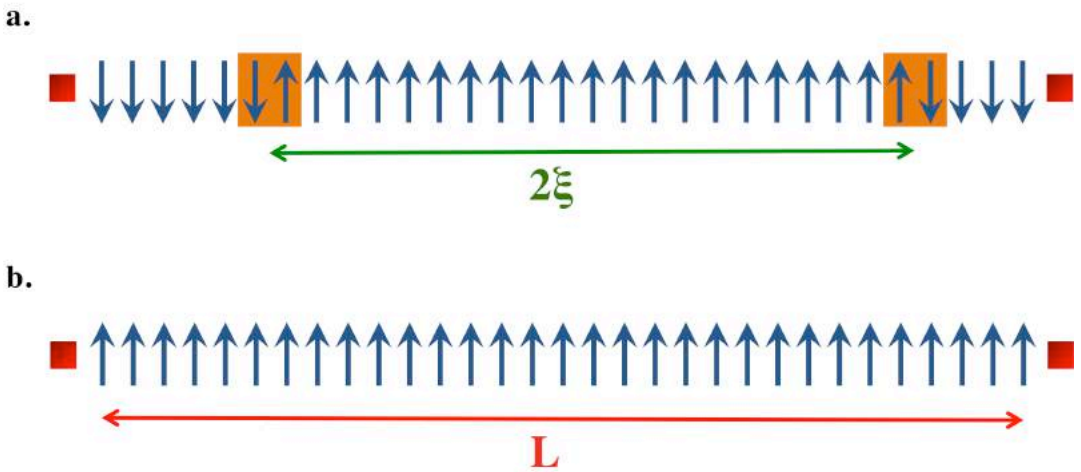

Figure I.7 Représentation de la chaîne ferromagnétique de spins d'Ising dans le régime infini ($2\xi < L$) **(a)** et de taille finie ($2\xi > L$) **(b)**. Les carrés rouges symbolisent des défauts de nature à limiter les interactions magnétiques dans la chaîne. Les rectangles orange marquent la position des parois séparant les différents domaines. L est la distance moyenne entre deux défauts dans la chaîne.

Cette relation est donc compatible avec la saturation du produit $\chi_{//}T$ observée expérimentalement. Elle permet également d'obtenir une estimation du nombre d'unités magnétiques dans la chaîne à partir de la valeur du produit $\chi_{//}T$ à saturation. Toutefois, ce nombre d'unités est spécifique à l'échantillon mesuré et peut varier d'un lot à un autre. A titre d'exemple, cette analyse appliquée à l'échantillon de chaîne Mn_2Fe étudié dans la **Figure I.6** indique que celles-ci sont composées d'en moyenne 44 unités $[Mn - Fe - Mn]$. Par ailleurs, la dépendance de la valeur de saturation du produit $\chi_{//}T$ en fonction de la taille de la chaîne à été mise en évidence par l'étude de chaînes aimants dopées[47]. Dans ces systèmes, l'introduction de zinc dans la structure des chaînes aimant joue le rôle d'impuretés diamagnétiques. Celles-ci limitent le développement des corrélations magnétiques, réduisant artificiellement la taille des chaînes.

I.2.1.2. En présence d'un champ magnétique

- Aimantation normalisée à saturation M/M_s

Le calcul de Marsh[46] détaillé en annexe I.5.2 permet de déterminer l'expression de l'aimantation normalisée à saturation pour une chaîne de N spins* dans le régime infini :

$$(2\xi < L) \quad \frac{M}{M_s} = \frac{\sinh(\mu H/k_B T)}{\sqrt{\sinh^2(\mu H/k_B T) + \exp(-8JS^2/k_B T)}} \quad \text{avec} \quad M_s = N\mu \tag{I.17}$$

Dans le régime de taille finie, il n'existe que deux configurations possibles pour l'unique domaine d'aimantation de la chaîne. De plus, les défauts sont de nature à limiter

* Il s'agit ici d'une chaîne ayant des conditions aux limites périodiques (*i.e.* un anneau de spins). Dans le régime infini, l'influence des conditions aux limites de la chaîne de spins est négligeable.

les corrélations magnétiques entre les domaines. Ceux-ci peuvent alors être assimilés à des macrospins de valeur NS sans interaction puis étudiés via une statistique de Boltzmann (avec N le nombre de spins dans le domaine). L'Hamiltonien d'une chaîne de N spins d'Ising dans le régime de taille finie se déduit de l'équation (I.7) :

$$(2\xi > L) \qquad \mathcal{H} = -2JS^2N\sigma^2 - \mu HN\sigma \qquad \text{(I.18)}$$

Avec $\sigma = \pm 1$. L'aimantation de la chaîne pour chaque état s'écrit : $m_\sigma = \sigma N\mu = \sigma M_s$. La valeur moyenne de l'aimantation peut alors être calculée par la relation suivante :

$$(2\xi > L) \qquad \langle M \rangle = \sum_{\sigma=\pm 1} m_\sigma e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}} \Big/ \sum_{\sigma=\pm 1} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}} = M_s \tanh(Nh) \qquad \text{(I.19)}$$

L'aimantation normalisée à saturation obtenue s'écrit :

$$(2\xi > L) \qquad \frac{M}{M_s} = \tanh\left(\frac{N\mu H}{k_BT}\right) \qquad \text{(I.20)}$$

Le passage entre les limites $(2\xi < L)$ et $(2\xi > L)$ peut également être obtenu analytiquement[47] mais ne sera pas détaillé dans ce chapitre.

- <u>Dépendance en champ de la susceptibilité magnétique $\chi_{//}$</u>

La dépendance en champ de la susceptibilité magnétique est déterminée à partir des expressions de l'aimantation normalisée à saturation M/M_s (I.17) et (I.20) :

$$(2\xi < L) \qquad \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{k_BT} \frac{\cosh(\mu H/k_BT)\exp(-8JS^2/k_BT)}{(\sinh^2(\mu H/k_BT) + \exp(-8JS^2/k_BT))^{3/2}} \qquad \text{(I.21)}$$

$$(2\xi > L) \qquad \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N^2\mu^2}{k_BT}(1 - \tanh^2(N\mu H/k_BT)) \qquad \text{(I.22)}$$

Dans la limite champ faible, ces expressions se simplifient :

$$(2\xi < L) \qquad \chi \approx \frac{N\mu^2}{k_BT} \frac{\exp(4JS^2/k_BT)}{(1 + (\mu H/k_BT)^2 \exp(8JS^2/k_BT))^{3/2}} \qquad \text{(I.23)}$$

$$(2\xi > L) \qquad \chi \approx \frac{N^2\mu^2}{k_BT}(1 - N^2(\mu H/k_BT)^2) \qquad \text{(I.24)}$$

En identifiant la susceptibilité magnétique en champ nul (équations (I.15) et (I.16)) dans les expressions précédentes, il est possible de mettre en évidence la dépendance en champ de la susceptibilité magnétique dans le régime critique[20] :

$$(2\xi < L) \qquad \chi \approx \frac{\chi(H = 0)}{(1 + x^2)^{3/2}} \qquad \text{(I.25)}$$

$$(2\xi > L) \qquad \chi \approx \chi(H = 0)\left(1 - x'^2\right) \qquad \text{(I.26)}$$

Ces deux équations montrent qu'en champ faible, les propriétés statiques sont toujours dépendantes de la longueur de corrélation dans le régime infini ($x = 2\xi\mu H/ak_BT$)* et de la taille de la chaîne dans le régime de taille finie ($x' = N\mu H/k_BT$). D'autre part, la susceptibilité magnétique est maximum en champ nul dans les deux régimes.

L'importance de ce dernier résultat a récemment été mise en avant dans la caractérisation des chaînes aimants[20, 42-44]. En effet, il a été montré que certains

* $x = \exp(4JS^2/k_BT)\,(\mu H/k_BT) = 2\xi\mu H/ak_BT$

matériaux, formés de chaînes aimants, pouvait être magnétiquement ordonnés à basse température sans pour autant perdre les propriétés individuelles des chaînes. Il en résulte que les propriétés magnétiques du matériau en l'absence de champ magnétique sont tout à fait compatibles avec les résultats présentés précédemment. En revanche, l'ordre magnétique de tels matériaux peut être mis en évidence en s'intéressant à la dépendance en champ de la susceptibilité magnétique. En effet, la présence d'un ordre magnétique établit un champ interne dans le composé. Dans cette situation, le maximum de la susceptibilité magnétique sera décalé à la valeur du champ appliqué qui compense le champ interne. Cet exemple souligne l'importance d'étudier expérimentalement l'effet du champ magnétique sur les propriétés statiques des chaînes aimants afin de les caractériser sans aucune ambiguïté.

Le modèle d'Ising permet donc de retrouver une grande partie des propriétés statiques caractérisant les chaînes aimants expérimentales. Cependant, ces dernières possèdent en général une anisotropie magnétique finie qui doit être prise en compte dans le modèle de chaîne de spins. Dans la partie suivante, nous suivrons cette approche en présentant le modèle d'Heisenberg Anisotrope.

I.2.2. Modèle d'Heisenberg Anisotrope

Le modèle d'Heisenberg Anisotrope pour une chaîne de spins infinie en l'absence de champ magnétique est représenté par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{HA} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{u}_i . \vec{u}_{i+1} - DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} {u_{i,z}}^2 \qquad \text{(I.27)}$$

Avec D le paramètre d'anisotropie magnétique et $\vec{u}_i$ le vecteur unitaire décrivant l'orientation du $i^{ème}$ spin de la chaîne. Dans la convention choisie pour l'Hamiltonien (I.27), une valeur positive du paramètre D décrit le cas d'un axe de facile aimantation.

Dans cette partie, nous discuterons de ce que deviennent les propriétés statiques de la chaîne ferromagnétique lorsque l'anisotropie magnétique est finie. Nous commencerons par souligner le fait que la diminution de l'anisotropie dans la chaîne de spins permet aux parois de s'élargir, réduisant ainsi leur énergie. Nous montrerons ensuite que ce phénomène a des répercussions sur les limites basse température de la longueur de corrélation et de la susceptibilité magnétique en champ nul. En présence d'un champ magnétique orienté dans la direction de l'axe de facile aimantation, il n'y a, à notre connaissance, pas d'expression simple de la dépendance en champ de l'aimantation (et donc de la susceptibilité magnétique) valide sur tout le domaine de température et de champ appliqué. Nous nous intéresserons toutefois au cas ou le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation. Dans cette situation particulière, il est possible d'obtenir une estimation satisfaisante du paramètre d'anisotropie magnétique.

I.2.2.1. En l'absence de champ magnétique

- Forme et énergie des parois

Dans le cas d'une anisotropie magnétique finie, l'orientation des spins dans la chaîne n'est plus contrainte à la direction de l'axe de facile aimantation. En introduisant θ_i, l'angle entre la direction du $i^{ème}$ spin de la chaîne et l'axe de facile aimantation, l'énergie de la chaîne infinie en fonction des angles θ_i peut être déduite de l'Hamiltonien (I.27) [29, 30]:

$$E_{chaîne} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \cos\,(\theta_i - \theta_{i+1}) + DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\theta_i) \qquad \text{(I.28)}$$

S'il existe toujours des domaines d'aimantation dans lesquels tous les spins ont la même orientation, la forme et l'énergie des parois qui relient ses domaines sont maintenant le résultat d'une compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie. Dans ce contexte, les parois peuvent s'écarter de celles décrites dans le cadre du modèle d'Ising. A température nulle, ces parois ont été étudiées par Barbara[29, 30] en fonction de l'anisotropie magnétique de la chaîne*. En minimisant l'énergie (I.28) par rapport aux angles θ_i, celui-ci est parvenu à obtenir le profil des parois (*i.e.* l'ensemble des θ_i) par des méthodes numériques. En particulier, il a montré que plus l'anisotropie est faible, plus les parois sont larges (*i.e.* plus elles s'étendront sur un grand nombre de sites), comme le montre la **Figure I.8** :

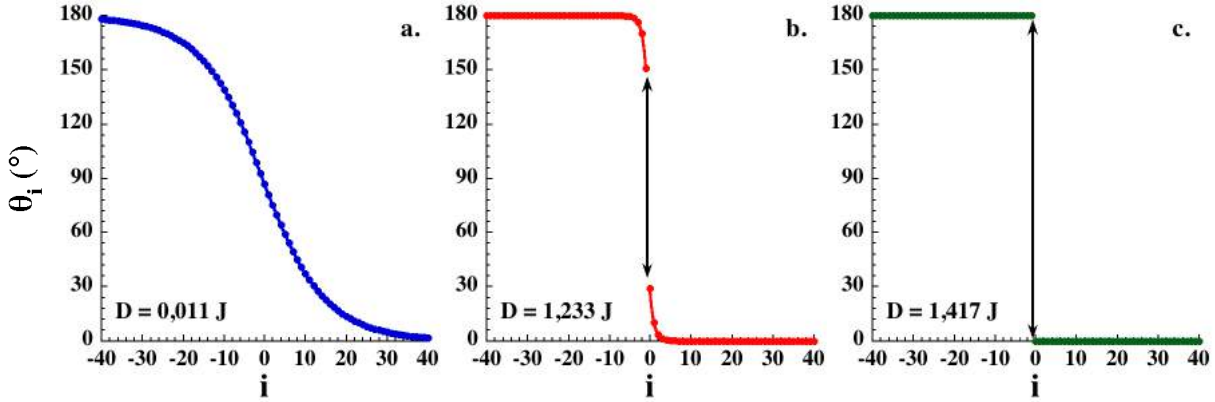

Figure I.8 Profils de paroi définis par les angles θ_i des spins de la chaîne dans le cas d'une anisotropie magnétique faible **(a)**, proche de la valeur seuil **(b)** et supérieure à la valeur seuil **(c)**. Les flèches indiquent la présence d'une discontinuité angulaire au centre de la paroi apparaissant pour des valeurs de l'anisotropie proches ou supérieures à la valeur seuil. Les lignes continues sont le résultat du paramétrage par la fonction d'essai de Barbara des profils obtenus numériquement (*cf.* Chapitre II §II.1.1.3)

Par ailleurs après avoir obtenu une expression analytique de ces profils dans les limites $D \gg J$ et $D \ll J$, Barbara a été en mesure de proposer une fonction d'essai permettant de décrire le profil quelque soit le rapport D/J **(Figure I.8)**. Ces résultats seront discutés plus en détail dans la première partie du Chapitre II de ce manuscrit.

L'un des résultats les plus marquants de ce travail est l'existence d'une valeur seuil de l'anisotropie ($D = 4J/3$) au-delà de laquelle les parois retrouvent la forme simple ainsi que l'énergie décrites dans le cadre du modèle d'Ising **(Figure I.8 c)**. Ce phénomène de seuil est particulièrement évident sur l'évolution de l'énergie de paroi qui diminue en $\sqrt{D/J}$ dès lors que $D < 4J/3$:

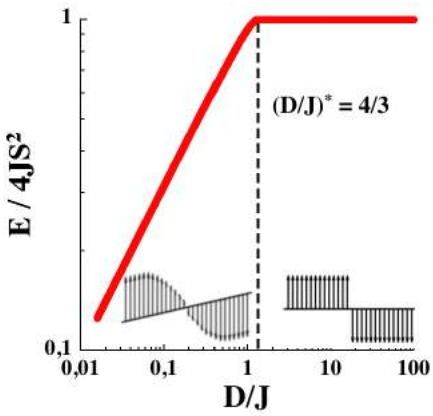

Figure I.9 Energie de paroi normalisé à la valeur $4JS^2$ du modèle d'Ising. Les encarts représentent le type de paroi (large ou étroite) de chaque côté du seuil.

* Nos paramètres J et D correspondent respectivement aux paramètres W et K des références 29 et 30.

Les limites asymptotiques de l'énergie de paroi dans les deux limites s'écrivent :

Limite paroi étroite :
$(D > 4J/3)$

$$E_{étroite} = 4JS^2 \tag{I.29}$$

Limite paroi large :
$(D < 4J/3)$

$$E_{large} = 4JS^2\sqrt{\frac{D}{J}} \tag{I.30}$$

A température nulle, lorsque $D > 4J/3$ le problème revient à celui d'une chaîne d'Ising dont les propriétés statiques ont été décrites précédemment. Dans l'autre limite, $D < 4J/3$, ces propriétés dépendent désormais de l'anisotropie magnétique de la chaîne.

- Longueur de corrélation et susceptibilité en champ nul

La détermination des propriétés statiques du modèle d'Heisenberg Anisotrope s'avère plus complexe que dans le cas Ising. En effet, l'infinité d'orientations pouvant être adoptée par les spins ne permet plus de se limiter à un modèle à deux états. Cependant, le problème peut toujours être résolu grâce à une version continue de la méthode de la matrice de transfert. Par cette approche, il a tout d'abord été montré numériquement que $\xi_{//}$, la longueur de corrélation parallèle (*i.e.* à la direction de l'axe de facile aimantation), diverge à basse température[48, 49]. En accord avec le fait que la relation (I.15) est valide quelque soit le modèle classique considéré, il a été trouvé que $\chi_{//}$, la susceptibilité magnétique parallèle, diverge également à basse température. Plus tard, ces résultats ont put être confirmés par l'obtention des expressions analytiques de ces grandeurs dans les limites paroi large et basse température[50, 51]. Ces expressions montrent en particulier que ces grandeurs sont activées avec l'énergie de paroi* :

$$\xi_{//} \propto \exp\left(\frac{4JS^2\sqrt{D/J}}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{E_{large}}{k_BT}\right) \tag{I.31}$$

$$\frac{\chi_{//}\mathrm{T}}{C_{Curie}} \propto \exp\left(\frac{4JS^2\sqrt{D/J}}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{E_{large}}{k_BT}\right) \tag{I.32}$$

Ces résultats permettent d'affirmer que les parois, qu'elles soient larges ou étroites, sont à l'origine des propriétés statiques particulières des chaînes de spins, au moins dans la limite basse température. Pour des températures plus élevées, des calculs récents ont montré que l'énergie d'activation de la longueur de corrélation pouvait être inférieure à l'énergie de parois. L'origine de cette différence a été attribuée à la présence d'une excitation supplémentaire, associée aux ondes de spins, dont l'énergie est comparable à celle d'une paroi dans ce domaine de température[31, 32].

I.2.2.2. Détermination de l'anisotropie magnétique en présence d'un champ magnétique transverse

Les résultats précédents montrent que la détermination expérimentale de l'anisotropie magnétique de la chaîne est essentielle dans la caractérisation de ses propriétés statiques. Ce paramètre est généralement obtenu en mesurant, sur un monocristal, la dépendance en champ de l'aimantation lorsque celui-ci est appliqué

* La concordance des ces expressions avec celles des références 50 et 51 est retrouvée pour $J' = 2J$ et $B = D$.

perpendiculairement à la direction de l'axe de facile aimantation (champ transverse). Dans cette configuration, la dépendance en champ de l'aimantation peut être obtenue analytiquement à partir de la somme de l'énergie magnétique (Zeeman) et de l'énergie d'anisotropie :

$$\frac{E}{N} = DS^2 \sin^2(\theta) - \mu H \sin(\theta) \qquad \text{(I.33)}$$

Avec E/N l'énergie normalisée par site et θ l'angle entre la direction d'un spin et l'axe de facile aimantation. La minimisation de cette énergie par rapport à l'angle θ conduit à la relation suivante :

$$2DS^2 \sin(\theta) = \mu H \qquad \text{(I.34)}$$

L'aimantation dans la direction perpendiculaire à l'axe de facile aimantation est directement déduite de ce résultat :

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\mu}{2DS^2} H \qquad \text{avec} \qquad \frac{M}{M_s} = sin(\theta) \qquad \text{(I.35)}$$

Dans cette configuration, l'aimantation est donc supposée varier linéairement avec le champ appliqué. Il existe une valeur du champ appliqué H_{sat} à partir de laquelle l'aimantation est saturée. Dans cette limite, l'équation (I.35) donne une relation directe entre le champ H_{sat} et l'anisotropie magnétique D de la chaîne de spins :

$$D = \frac{\mu H_{sat}}{2S^2} = \frac{g\mu_B H_{sat}}{2S} \qquad \text{(I.36)}$$

L'application de ce type de mesure à la chaîne Mn_2Fe a permis d'obtenir une très bonne estimation du paramètre D **(Figure I.10)** :

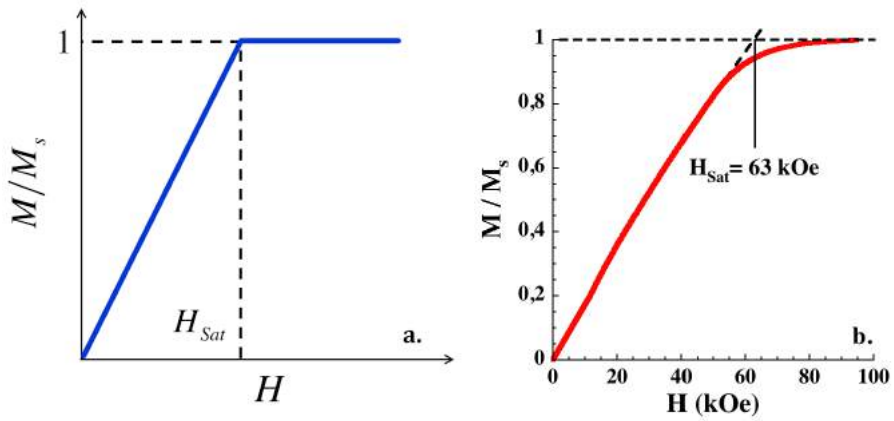

Figure I.10 Variation de l'aimantation normalisé M/M_s en présence d'un champ magnétique transverse décrite par l'équation (I.35) **(a)** et mesurée expérimentalement pour la chaîne Mn_2Fe[38] **(b)**. Le champ H_{Sat} caractérise la saturation de l'aimantation dans cette configuration.

En accord avec les développements analytiques précédents, l'aimantation de la chaîne Mn_2Fe varie linéairement à bas champ avant de dévier vers sa valeur de saturation. Le cross-over entre le régime linéaire et le régime saturé a lieu pour un champ caractéristique transverse $H_{Sat} = 63\ kOe$. La relation (I.36) permet alors d'obtenir une estimation du paramètre d'anisotropie magnétique : $D/k_B = 0{,}94\ K$. Comme dans le cas des molécules aimants, cette anisotropie se traduit par l'existence d'une barrière d'énergie s'opposant au retournement spontané des spins : $\Delta_A = DS^2/k_B \approx 19K$.

Par ailleurs, la valeur de D peut être comparée à celle du paramètre d'échange liant les unités magnétiques ($J/k_B = 0{,}07$ K) de la chaîne Mn_2Fe afin de déterminer le

modèle le plus adapté à sa description. La condition $D > 4J/3$ étant largement vérifiée, la chaîne Mn_2Fe peut être modélisée, dans la limite basse température, comme une chaîne de spins d'Ising dont les propriétés statiques sont activées avec l'énergie de paroi $\Delta_\xi = 4JS^2$.

En résumé, nous avons vu que les propriétés statiques des chaînes aimants sont intimement liées à leur énergie de création de paroi aussi bien dans le modèle d'Ising que dans celui d'Heisenberg Anisotrope. D'autre part, nous avons souligné l'existence d'une valeur seuil de l'anisotropie au delà de laquelle la chaîne aimant peut être décrite comme une chaîne de spins d'Ising au moins à basse température. Dans la suite, nous discuterons les propriétés dynamiques de la chaîne d'Ising dans le formalisme introduit par Glauber en 1963.

I.3. Propriétés dynamiques de la chaîne ferromagnétique d'Ising

Nous avons vu dans les parties précédentes qu'en présence d'un champ magnétique, les chaînes aimants possède une aimantation finie. Une fois le champ magnétique retiré, cette aimantation relaxe lentement à basse température, freinée par l'anisotropie des unités magnétiques qui composent la chaîne aimant ainsi que par les corrélations magnétiques résultant des interactions entre ces unités. Dans le cas général d'une anisotropie finie, les nombreux degrés de libertés des spins dans la chaîne rend ce processus de relaxation difficile à modéliser[31]. Dans la limite ou l'anisotropie de la chaîne est grande devant les interactions d'échange ($D > 4J/3$) et que la température est suffisamment faible, les degrés de liberté des spins sont limités aux deux orientations parallèles à l'axe de facile aimantation. Dans cette situation, la chaîne aimant peut être vue comme une chaîne de spins d'Ising dont la dynamique peut être modélisée de manière stochastique comme l'a montré Glauber[21] en 1963. Dans la suite, nous nous placerons dans cette limite pour décrire les propriétés dynamiques des chaînes de spins que nous relierons aux résultats expérimentaux de la chaîne Mn_2Fe[38].

Dans un premier temps, nous introduirons le principe de l'approche stochastique de la dynamique et nous montrerons qu'il existe une infinité de modèles dynamiques d'Ising. Parmi eux, nous décrirons les modèles de Glauber, Suzuki-Kubo et Arrhénius que nous étudierons dans le Chapitre III. Nous discuterons dans un second temps les propriétés dynamiques de la chaîne de spins d'Ising infinie en l'absence de champ magnétique dans le cadre des modèles de Glauber et d'Arrhénius. La dynamique déduite de ces modèles sera ensuite comparée aux résultats expérimentaux de la chaîne Mn_2Fe. Cette comparaison nous conduira à souligner l'importance des effets de taille finie dans la relaxation de l'aimantation et à discuter de leur prise en compte dans le modèle analytique. Dans un troisième temps, nous aborderons l'effet du champ sur la relaxation de l'aimantation. D'un point de vue analytique, nous montrerons que cet effet peut être décrit dans le cadre du modèle de Glauber par le biais de l'approximation d'équilibre local. Nous aborderons également quelques propriétés dynamiques des modèles de Suzuki-Kubo et d'Arrhénius qui seront ensuite discutées au cours du chapitre III de ce manuscrit. Les comportements dynamiques déduits analytiquement dans les limites champ faible et basse température seront ensuite comparés aux résultats expérimentaux de la chaîne Mn_2Fe.

I.3.1. Approche stochastique de la dynamique de relaxation

La dynamique de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins dans la limite d'Ising ($D > 4J/3$) peut être décrite de manière stochastique[21, 52, 53] **(Figure I.11)**. Cette approche revient à considérer la dynamique de relaxation comme une suite d'étapes élémentaires correspondant chacune à une configuration particulière de la chaîne de spins :

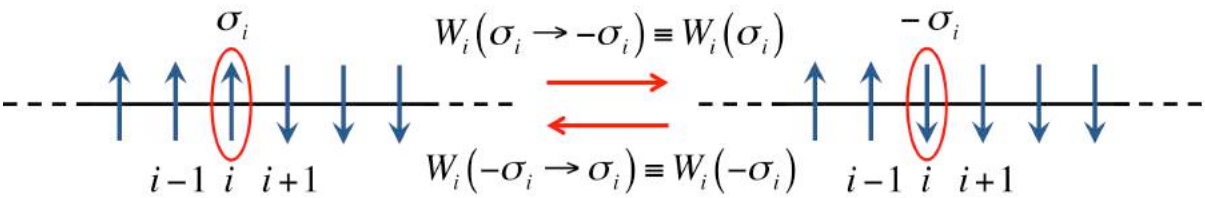

Figure I.11 Représentation d'une étape de la dynamique stochastique et des probabilités associées au retournement du $i^{ème}$ spin de la chaîne.

La première approche proposée par Glauber décrit la situation où le passage d'une étape à la suivante se fait par le retournement d'un spin de la chaîne associé à la probabilité de transition $W_i(\sigma_i)$ **(Figure I.11)**. En introduisant la probabilité $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$ que la chaîne de N spins soit dans la configuration $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$, la description stochastique se résume à une équation maitresse :

$$\frac{d}{dt}p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t) = -\sum_i W_i(\sigma_i)p(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N, t) + \sum_i W_i(-\sigma_i)p(\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N, t) \quad \text{(I.37)}$$

A ce stade, l'expression de la probabilité de transition n'a pas été spécifiée. Si celle-ci dépend du modèle microscopique considéré, elle doit également satisfaire la condition de bilan détaillé microscopique obtenue en prenant l'équation maitresse à l'équilibre :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{p_{eq}(\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N)}{p_{eq}(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)} \quad \text{(I.38)}$$

Avec $p_{eq}(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)$ la probabilité que la chaîne de N spins soit dans la configuration $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ à l'équilibre. Ces probabilités étant connues en thermodynamique (distribution de Gibbs-Boltzmann), la condition de bilan détaillé peut être reliée aux paramètres microscopiques de la chaîne :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp(-\sigma_i \beta E_i)}{\exp(\sigma_i \beta E_i)} \qquad \text{avec} \qquad E_i = 2JS^2(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + g\mu_B SH \quad \text{(I.39)}$$

Avec $\beta = 1/k_B T$ et E_i le champ local ressenti par le $i^{ème}$ spin de la chaine, défini par l'Hamiltonien (I.7), pour des interactions limitées aux premiers voisins. Dans ces conditions, la probabilité de transition dépend à la fois de l'orientation du spin à retourner, de celle de ses plus proches voisins ainsi que de la température et du champ magnétique appliqué. La condition (I.39) peut être ré exprimée sous deux formes équivalentes à l'aide des variables réduite de température $K = 2\beta JS^2$ et de champ $h = \beta\mu H$:

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) - h\sigma_i)}{\exp(K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + h\sigma_i)} \quad \text{(I.40)}$$

ou

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp\big(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\exp(-h\sigma_i)}{\exp\big(K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\exp(h\sigma_i)} \quad \text{(I.41)}$$

En pratique, ces relations ne permettent pas de déterminer exactement la probabilité de transition du modèle d'Ising. Il existe en réalité une infinité de probabilité de transition satisfaisant la condition de bilan détaillé (I.39). Dans cette approche, il faut donc obligatoirement choisir une expression de la probabilité de transition pour étudier la dynamique du modèle d'Ising. Chacun de ces choix est un modèle particulier de la dynamique d'une chaîne de spins d'Ising. Parmi toutes ces possibilités, nous présenterons ici trois choix pour la probabilité de transition qui seront par la suite étudiés dans le Chapitre III de ce manuscrit.

I.3.1.1. Modèle de Glauber

Nous commençons naturellement par le modèle historique de Glauber[21]. Dans celui-ci, le choix de la probabilité de transition est guidé par la volonté d'obtenir un modèle exactement soluble en l'absence de champ magnétique. En premier lieu, une expression équivalente de la condition de bilan détaillé (I.41) est obtenue en tirant partie du fait que $\sigma_i = \pm 1$* :

$$\begin{aligned}\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} &= \frac{\exp\big(-K\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big)\exp(-h\sigma_i)}{\exp\big(K\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big)\exp(h\sigma_i)} \\ &\equiv \frac{\big[1-\sigma_i\tanh\big(K(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big)\big](1-\sigma_i\tanh(h))}{\big[1+\sigma_i\tanh\big(K(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big)\big](1+\sigma_i\tanh(h))}\end{aligned} \tag{I.42}$$

L'expression de la probabilité de transition en l'absence de champ magnétique est alors choisie comme étant le numérateur de l'équation (I.42) puis simplifiée par le fait que $\sigma_i = \pm 1$†

$$\underset{(H=0)}{Glauber} \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2}\alpha\left[1-\frac{\gamma}{2}\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\right] \tag{I.43}$$

Avec $\gamma = \tanh(2K)$ et α la fréquence caractéristique de retournement d'un spin en l'absence d'interaction. Le facteur $\alpha/2$ introduit par Glauber permet de retrouver τ_0 ($\tau_0 = 1/\alpha$) le temps de relaxation d'un spin isolé lorsque le champ local est nul ($\sigma_{i-1} = -\sigma_{i+1}$). Dans la suite nous exprimerons les probabilités de transition ainsi que les équations dynamiques qui leur sont associées en fonction du paramètre $1/\tau_0$ (plutot que d'utiliser le paramètre α). Nous verrons dans la section suivante de quelle manière la probabilité de transition (I.43) permet d'obtenir exactement la relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins infinie en champ nul dans le cadre du modèle de Glauber.

D'autre part, Glauber s'est également intéressé à décrire l'effet d'un champ magnétique infinitésimal sur la relaxation. Comme précédemment, l'expression de la probabilité de transition est choisie comme le numérateur de l'équation (I.43) :

$$\underset{(H\neq 0)}{Glauber} \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}(1-C\sigma_i)\left[1-\frac{\gamma}{2}\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\right] \tag{I.44}$$

Avec $C = \tanh(h)$. A ce stade, il peut être remarqué qu'en présence d'un champ magnétique, la probabilité de transition (I.44) choisie par Glauber ne dépend plus directement du champ local E_i. Ainsi, cette expression n'étant plus une fonction simple de E_i, il n'est pas certain qu'elle soit cohérente en présence d'un champ magnétique fort.

I.3.1.2. Modèle de Suzuki-Kubo

Dans la description du modèle de Glauber, nous avons mentionné le fait que son choix de probabilité de transition n'est plus cohérent en présence d'un champ magnétique fort. Afin d'y remédier, Suzuki et Kubo[37] ont proposé une expression alternative de la probabilité de transition sous champ conservant les contributions dues

* Lorsque $\sigma_i = \pm 1$, les équivalences suivantes sont vérifiées : $\exp(\pm x\sigma_i) \equiv \cosh(x) \pm \sigma_i \sinh(x)$

† $\tanh\big(K(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big)$ n'a que trois valeurs en fonction des valeurs de σ_{i-1} et σ_{i+1} : $-\tanh(2K)$, 0 et $\tanh(2K)$. Il est alors possible d'écrire l'équivalence : $\tanh\big(K(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\big) \equiv \frac{\tanh(2K)}{2}(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})$

à l'échange et au champ magnétique dans la même fonction du champ local. Pour ce faire, ils ont donné une expression équivalente de la condition de bilan détaillé (I.40) en tirant partie du fait que $\sigma_i = \pm 1$:

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) - h\sigma_i)}{\exp(K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + h\sigma_i)} \equiv \frac{1 - \sigma_i \tanh(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + h)}{1 + \sigma_i \tanh(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + h)} \quad \text{(I.45)}$$

L'expression de la probabilité de transition est alors directement choisie comme le numérateur de l'équation (I.45) :

$$\underset{(H \neq 0)}{Suzuki - Kubo} \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}\left[1 - \sigma_i \tanh\big(h + K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\right] \quad \text{(I.46)}$$

Cette fois, la probabilité de transition dépend explicitement du champ local E_i et reste cohérente en présence d'un champ magnétique fort. Il peut être remarqué que ce modèle et celui de Glauber sont parfaitement identiques en l'absence de champ magnétique.

I.3.1.3. Modèle d'Arrhénius

Le dernier modèle dynamique présenté ici est celui d'Arrhénius[26-28, 34, 54]. Dans celui-ci, l'expression de la probabilité de transition choisie est directement égale au facteur de Gibbs-Boltzmann de la condition (I.39) :

$$\underset{(H = 0)}{Arrhénius} \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}\exp\big(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big) \quad \text{(I.47)}$$

$$\underset{(H \neq 0)}{Arrhénius} \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}\exp(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) - h\sigma_i) \quad \text{(I.48)}$$

Dans la partie suivante, nous montrerons que le problème dynamique d'Ising peut se résumer à un système d'équations dynamiques dont la forme dépend de la loi de probabilité (*i.e.* du modèle dynamique) choisie au préalable. En décrivant successivement les modèles de Glauber et d'Arrhénius, nous discuterons l'effet de la loi de probabilité sur les propriétés des chaînes de spins d'Ising en l'absence de champ magnétique.

I.3.2. Propriétés dynamiques en l'absence de champ magnétique

I.3.2.1. Aspects théoriques

A partir des probabilités de transitions discutées précédemment, plusieurs approches sont possibles pour décrire le problème dynamique. En l'absence de champ magnétique, le modèle de Glauber est exactement soluble. La plupart des autres choix de probabilité de transition nécessitent l'utilisation d'approximation pour décrire la relaxation de l'aimantation. Dans cette partie nous décrirons essentiellement l'approche développée par Glauber et nous donnerons le temps de relaxation de l'aimantation dans les régimes infini et de taille finie. Les résultats associés au modèle d'Arrhénius d'une chaîne infinie, résolu en champ nul dans le cas dans l'approximation « quasi chimique », seront également mentionnés.

- Modèle de Glauber (d'après la référence 21)

Il a été démontré par Glauber que le problème dynamique de la chaîne de spins d'Ising peut être ramené à un système d'équations différentielles portant sur les valeurs moyennes des fonctions de corrélations $\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_r \rangle$. Quelque soit la probabilité de transition choisie, l'équation génératrice de ce système s'écrit :

$$\frac{d\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_r \rangle}{dt} = -2\,\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_r \left(W_i(\sigma_i) + W_j(\sigma_j) + \dots + W_r(\sigma_r) \right) \rangle \qquad \text{(I.49)}$$

Pour une chaîne de N spins, le système est composé de $(2^N - 1)$ équations dynamiques généralement couplées entre elles. Dans le cas particulier du modèle de Glauber, la probabilité de transition (I.43) conduit au système d'équations suivant* :

$$(Gl) \qquad \begin{cases} \tau_0 \dfrac{d\langle \sigma_i \rangle}{dt} + (1-\gamma)\langle \sigma_i \rangle = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle}{dt} - 2\gamma\langle \sigma_i \rangle + 3\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle - \gamma\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2} \rangle = 0 \\ \dots \end{cases} \qquad \text{(I.50)}$$

Avec $\langle \sigma_i \rangle$ correspondant à l'aimantation normalisée par site m de la chaîne de spins infinie. $\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle$ et $\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2} \rangle$ sont des variables dynamiques à 3 spins. Dans ce modèle, l'équation différentielle de l'aimantation est découplée du reste du système. La résolution de cette équation permet de décrire la relaxation de l'aimantation :

$$(Gl) \qquad m(t) = m_0 * \exp\left(-(1-\gamma)\frac{t}{\tau_0}\right) \qquad \text{(I.51)}$$

Avec $m_0 = m(t=0)$, l'aimantation normalisée initiale de la chaîne de spins. Cette solution montre que l'aimantation relaxe de manière mono-exponentielle avec un temps caractéristique normalisé τ/τ_0 :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1-\gamma} \qquad \text{(I.52)}$$

Dans la limite basse température, ce temps de relaxation normalisé est activé avec une énergie pouvant être reliée à l'énergie de création de paroi $\Delta_\xi = 4JS^2$:

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp(4K)}{2} \approx \frac{\exp(8JS^2/k_BT)}{2} \approx \frac{\exp\left(2\Delta_\xi/k_BT\right)}{2} \qquad \text{(I.53)}$$

Le modèle de Glauber prédit donc que l'aimantation d'une chaîne de spins d'Ising relaxe lentement à basse température et en l'absence de champ magnétique.

- Modèle d'Arrhénius

Dans le cas du modèle d'Arrhénius, le système des équations dynamiques est construit en introduisant la probabilité de transition (I.47) dans l'équation génératrice (I.49). Contrairement au cas Glauber, l'équation différentielle en $\langle \sigma_i \rangle$ n'est plus découplée du reste du système[20] (*cf.* Chapitre III §III.1.1.2) :

$$(Ar) \qquad \tau_0(1-u^2)\frac{d\langle \sigma_i \rangle}{dt} + \left(1 - \gamma(1+u^2)\right)\langle \sigma_i \rangle + u^2\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle = 0 \qquad \text{(I.54)}$$

Avec $u = \tanh(K)$.

* La cohérence avec les travaux de Glauber est retrouvée pour $\alpha = 1/\tau_0$.

Cette équation montre que l'aimantation normalisée est couplée à la variable dynamique à trois spins $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$. Cette dernière variable étant elle même couplée à des termes d'ordre supérieur, il n'est plus possible de résoudre exactement l'équation différentielle donnant l'aimantation de la chaîne infinie.

Toutefois, la relaxation de l'aimantation du modèle d'Arrhénius a été décrite de manière approximative par Saito et Kubo à l'aide d'une méthode de type Bethe-Peierls[54]. A cette approximation, il a été montré que l'aimantation, initialement saturée, d'une chaîne de spins relaxe de manière non-linéaire. Cependant, les équations dynamiques de cette approche peuvent être linéarisées pour en déduire le temps de relaxation linéaire. En se ramenant aux notations utilisées dans ce chapitre, ce temps de relaxation normalisé linéaire est donné par l'expression suivante* :

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\cosh^2(K)}{e^{-2K}} \qquad \text{(I.55)}$$

La limite basse température de ce temps de relaxation normalisé permet de relier son énergie d'activation à l'énergie de création de paroi $\Delta_\xi = 4JS^2$:

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp(4K)}{4} \approx \frac{\exp(8JS^2/k_BT)}{4} \approx \frac{\exp\left(2\Delta_\xi/k_BT\right)}{4} \qquad \text{(I.56)}$$

A l'approximation choisie, le temps de relaxation normalisé du modèle d'Arrhénius en champ nul possède la même énergie d'activation que celle déterminée exactement dans le cas Glauber. Ce résultat montre que la dynamique de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins d'Ising dépend peu de la loi de probabilité choisie en l'absence de champ magnétique. Cette observation met en avant l'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique $(T = 0, H = 0)$. Dans le paragraphe suivant, nous ferons le lien entre les propriétés statiques et dynamiques de la chaîne de spins d'Ising et nous comparerons les résultats précédents aux mesures expérimentales du temps de relaxation de la chaîne Mn_2Fe.

- <u>Relation entre la longueur de corrélation et le temps de relaxation de l'aimantation</u>

La relaxation lente de l'aimantation de la chaîne de spins d'Ising est couramment mise en relation avec la divergence de la longueur de corrélation ξ à basse température. Ce point de vue suppose que le temps de relaxation est proportionel au temps nécessaire pour qu'une paroi se déplace d'une longueur ξ le long de la chaîne[55, 56] Dans ce formalisme, la définition du temps de relaxation inclus la présence d'un exposant dynamique critique z :

$$\frac{\tau}{\tau_0} \propto \xi^z \qquad \text{(I.57)}$$

En pratique, la valeur de z dépend du détail du modèle dynamique choisi[55]. En ce qui concerne les deux modèles présentés dans cette partie, les résultats (I.53) et (I.56) conduisent à l'exposant critique $z = 2$:

* Les correspondances avec les notations de la référence 54 sont : $\tau_s = \tau, \tau = 2\tau_0, z = 2$ et $K_C = +\infty$.

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp\left(2\Delta_\xi / k_B T\right)}{2} \propto \xi^2 \qquad \text{(I.58)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp\left(2\Delta_\xi / k_B T\right)}{4} \propto \xi^2 \qquad \text{(I.59)}$$

Dans le paragraphe suivant nous comparerons les résultats analytiques développés ici aux résultats expérimentaux de la chaîne Mn_2Fe.

I.3.2.2. Interprétation des données dynamiques expérimentales

Du point de vue expérimental, deux méthodes sont généralement utilisées pour étudier la dynamique de relaxation de l'aimantation dans les chaînes aimants. Ces méthodes, introduites en annexe I.5.3, permettent de sonder le temps de relaxation de l'aimantation à différentes échelles. Pour les temps les plus courts, la méthode « *ac* », qui permet de suivre la réponse de la susceptibilité magnétique d'un matériau soumis à un champ faible alternatif, est généralement privilégiée. Pour les temps de relaxation les plus longs, la méthode « *dc* » permet de suivre directement la relaxation de l'aimantation en fonction du temps à champ magnétique fixé.

Dans le cas de la chaîne Mn_2Fe, ces deux méthodes ont été utilisées pour suivre l'évolution du temps de relaxation en champ nul en fonction de la température **(Figure I.12)**. Entre 2,4 K et 1,8 K, le temps de relaxation a été déterminé sur poudre par mesure *ac*. Pour les températures inférieures 1,8 K, la relaxation a été directement observée (*dc*) sur monocristal. La complémentarité des deux méthodes permet, dans ce cas, de déterminer des temps de relaxations de l'ordre de 10^{-4} à 10^5 s :

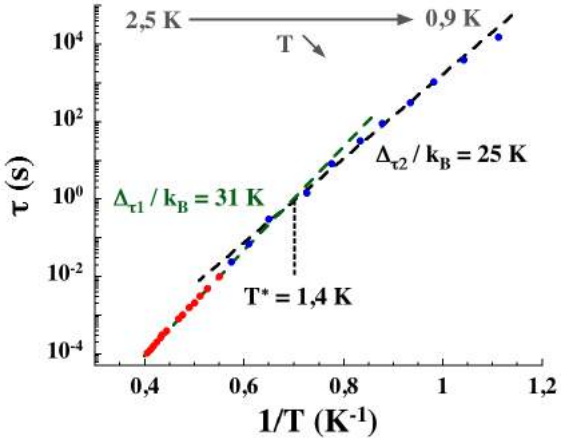

Figure I.12 Temps de relaxation de l'aimantation en l'absence de champ magnétique pour la chaîne Mn_2Fe. Le temps de relaxation est déduit des mesures *ac* sur poudre (en rouge) et *dc* sur monocristal (en bleu). Les tirets symbolisent les deux régimes activés de la dynamique de relaxation. T^* est la température de cross-over entre les régimes infini et de taille finie. [38]

Ces résultats montrent l'existence de deux régimes dynamiques distincts en température. Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement au régime de chaîne infinie associé au domaine haute température. L'interprétation de ce régime nécessite de prendre en compte l'anisotropie finie du système via le paramètre τ_0 comme nous l'avons mentionné en introduction de cette partie. Les équations (I.58) ou (I.59) donnent alors l'énergie d'activation du temps de relaxation comme la somme des contributions dues aux corrélations magnétiques et à l'anisotropie magnétique :

$$\Delta_\tau = 2\Delta_\xi + \Delta_A \qquad \text{(I.60)}$$

Cette équation est générale aux modèles de Glauber et d'Arrhénius en champ nul car, dans les deux cas, l'énergie d'activation associée aux corrélations magnétiques est égale à $2\Delta_\xi$. L'énergie d'activation totale du temps de relaxation peut alors être estimée à partir des propriétés statiques déterminées précédemment: $\Delta_\tau/k_B = (8JS^2 + DS^2)/k_B \approx 32\ K$ (avec $J/k_B = 0{,}08\ K, D/k_B = 0{,}94\ K$, *cf.* §I.2). Cette estimation étant très proche de la valeur obtenue expérimentalement ($\Delta_{\tau 1}/k_B = 31\ K$, **Figure I.12**), elle confirme les prédictions théoriques contenues dans les modèles de Glauber et d'Arrhénius pour la chaîne infinie, lorsque ceux-ci sont adaptés pour prendre en compte l'anisotropie magnétique finie de la chaîne. En particulier, ces résultats expérimentaux confirment la valeur $z = 2$ pour l'exposant critique de la longueur de corrélation dans le cas des chaînes aimants.

Le second régime dynamique prend place à plus basse température et son énergie d'activation ($\Delta_{\tau 2}/k_B = 25\ K$, **Figure I.12**) est inférieur à celle du cas précédent. Comme dans le cas des propriétés statiques, l'origine de ce second régime est attribuée à la taille finie du système qui prend effet lorsque la longueur de corrélation excède la distance moyenne L ($L = Nd$) entre deux défauts dans la chaîne.

L'effet de taille finie sur la dynamique de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins a été étudié analytiquement dans le cadre du modèle de Glauber[57, 58]. Le calcul de Luscombe[57] pour une chaîne de spins ouverte (une version simple de ce calcul[59] est détaillée en annexe I.5.4) montre l'existence de deux limites simples de la dynamique en fonction du rapport L/ξ. Lorsque $L \gg \xi$, la dynamique de relaxation de l'aimantation correspond au régime infini discuté précédemment. Au contraire, lorsque $L \ll \xi$, le calcul décrit un régime de taille finie pour lequel le temps de relaxation normalisé dépend de la taille de la chaîne et dont l'énergie d'activation est deux fois plus faible que dans le régime infini :

$$(Gl, L \ll \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{N}{2}\exp(2K) \approx \frac{N}{2}\exp(4JS^2/k_BT) \approx \frac{N}{2}\exp\left(\Delta_\xi/k_BT\right) \qquad \text{(I.61)}$$

D'autre part, Luscombe a également calculé la fonction de cross-over permettant de passer d'un régime à l'autre. L'étude de cette fonction permet de déterminer la température de cross-over T^* (ou encore la taille de la chaîne N) :

$$(Gl) \qquad T^* \approx \frac{4JS^2}{k_B \ln(N)} \qquad \text{(I.62)}$$

Pour revenir à l'interprétation de la dynamique de relaxation de la chaîne Mn_2Fe, il faut en premier lieu déterminer la nouvelle équation donnant le temps de relaxation dans le régime de taille finie à partir de la relation (I.61). Lorsque l'anisotropie finie de la chaîne aimant est prise en compte via le paramètre τ_0, cette équation s'écrit :

$$(Gl, L \ll \xi) \qquad \tau = \frac{\tau_i\, N}{2}\exp\left(\frac{\Delta_\xi + \Delta_A}{k_BT}\right) \qquad \text{(I.63)}$$

A partir de cette équation, nous pouvons estimer l'énergie d'activation du temps de relaxation dans le régime de taille finie : $\Delta_\tau/k_B = (4JS^2 + DS^2)/k_B \approx 25\ K$ (avec $J/k_B = 0{,}08\ K, D/k_B = 0{,}94\ K$, *cf.* §I.2). Cette estimation est en très bon accord avec le résultat expérimental, validant ainsi l'approche théorique de Luscombe dans le régime de taille finie. Dans cette limite la relation entre la longueur de corrélation et le temps de relaxation normalisé devient :

$$(Gl, L \ll \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \propto N\xi \qquad \text{(I.64)}$$

Par ailleurs, la dépendance du temps de relaxation avec la taille de la chaîne a été vérifiée expérimentalement dans le cas de chaînes aimants dopées[60, 61]. Cette étude dynamique, faite dans le régime de taille finie, a montré que le temps de relaxation diminue à mesure que la taille de la chaîne est artificiellement réduite par l'introduction d'impuretés diamagnétiques.

La température de cross-over peut également être estimée à partir du nombre moyen d'unités magnétique par chaîne obtenu par l'analyse de la saturation du produit χT à basse température. Dans le cas de la chaîne Mn_2Fe, la température de cross over est estimée à 1,6 K grâce à la relation (I.62). Cette estimation est proche de la température déterminée expérimentalement ($T^* = 1{,}4\ K$) par les mesures de temps de relaxation en champ nul **(Figure I.12)**.

I.3.3. Propriétés dynamiques en présence d'un champ magnétique

En ce qui concerne les chaînes aimants, l'effet d'un champ magnétique sur la dynamique de relaxation est à ce jour peu étudié, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement[35, 36]. Ce n'est cependant pas le cas du modèle d'Ising, dont les propriétés dynamiques sous champ ont été plus largement explorées pour l'interprétation de phénomènes de relaxation dans des biopolymères unidimensionnels. Ces travaux, généralement menés au voisinage du point critique ($T = 0, H = 0$), ont permis d'établir des méthodes de calculs adaptées à l'étude de l'effet du champ sur la dynamique de relaxation de l'aimantation des chaînes aimants. Parmi ces méthodes, nous discuterons plus particulièrement l'approximation d'équilibre local qui permet de déterminer les propriétés dynamiques d'une chaîne de spins en présence d'un champ magnétique faible. Il est également important de souligner le fait que la plupart des résultats présentés ici ont été obtenus dans le cadre du modèle de Glauber. Toutefois, quelques résultats concernant les modèles de Suzuki-Kubo et d'Arrhénius, discutés par la suite dans le chapitre III de ce manuscrit, seront également abordés. Nous terminerons cette partie en comparant les limites analytiques obtenues au voisinage du point critique aux résultats expérimentaux mesurés dans le cas de la chaîne aimant Mn_2Fe.

I.3.3.1. Le modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local

Du point de vue analytique, la description du problème dynamique devient plus complexe en présence d'un champ magnétique. Cette complexité se traduit par l'apparition de variables $\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_r \rangle$ d'un nombre pair de spins dans le système des équations dynamiques. A titre d'exemple, dans le cas Glauber, l'équation différentielle relative à l'aimantation normalisée par site $m = \langle \sigma_i \rangle$ d'une chaîne infinie en présence d'un champ magnétique s'écrit :

$$(Gl) \qquad \tau_0 \frac{dm}{dt} + (1-\gamma)m + \gamma C \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle - C = 0 \qquad \text{(I.65)}$$

Avec pour rappel $C = \tanh(h) = \tanh(\mu H / k_B T)$. L'aimantation de la chaîne infinie est désormais couplée à la variable dynamique de deux spins $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$. Cette dernière étant également couplée à des termes d'ordres supérieurs, l'équation (I.65) n'est donc plus exactement soluble.

Afin de retrouver une équation différentielle qui ne dépend que de la variable $\langle\sigma_i\rangle$, Huang a introduit l'approximation d'équilibre local. Cette approximation est basée sur l'hypothèse que la relation liant les variables $\langle\sigma_i\rangle$ et $\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$ à l'équilibre est également valide à chaque instant de la relaxation. La première étape de ce calcul revient donc à déterminer cette relation d'équilibre. Pour cela, l'équation (I.65) est ré exprimée dans la limite $t \to \infty$:

$$\left(1-\gamma\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\right) = (1-\gamma)\frac{m_{eq}}{C} \tag{I.66}$$

L'expression de l'aimantation à l'équilibre d'une chaîne de spins d'Ising infinie, discutée précédemment dans la section I.2.1, peut être écrite en fonction du paramètre C (I.67) puis inversée (I.68) :

$$m_{eq} = \frac{\sinh(h)}{\sqrt{\sinh^2(h)+e^{-4K}}} = \frac{C}{\sqrt{C^2+(1-C^2)e^{-4K}}} \tag{I.67}$$

$$C = \frac{m_{eq}}{\sqrt{{m_{eq}}^2+\left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}}} \tag{I.68}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (I.66), la relation d'équilibre devient :

$$\left(1-\gamma\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\right) = (1-\gamma)\sqrt{{m_{eq}}^2+\left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}} \tag{I.69}$$

L'approximation d'équilibre local peut désormais être mise en œuvre en introduisant dans l'équation différentielle (I.65) la relation d'équilibre précédente, considérée comme valide à chaque instant de la relaxation :

$$(Gl) \qquad \tau_0\frac{dm}{dt} = (1-\gamma)\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)e^{4K}}-m\right] \tag{I.70}$$

A cette approximation, Huang a montré que l'équation différentielle obtenue est intégrable grâce au changement de variable $\sin(\theta) = m\sqrt{1-e^{-4K}}$. Ce calcul aboutit à une expression analytique donnant le temps en fonction de l'aimantation. La forme de ce résultat n'apportant pas plus d'information sur le temps de relaxation de l'aimantation, il ne sera pas discuté dans ce chapitre. Toutefois, l'expression du temps de relaxation normalisé associé à ce modèle peut être facilement obtenu, à l'approximation d'équilibre local, en linéarisant l'équation différentielle (I.70) au premier ordre en $\delta m(t) = m(t) - m_{eq}$ [35] (*cf.* annexe I.5.5) :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1-\gamma+2\gamma C^2} \tag{I.71}$$

Dans la suite, nous discuterons ce résultat dans les limites champ faible et champ fort.

- <u>Limite champ faible dans le régime infini</u>

La limite basse température et champ faible* du temps de relaxation normalisé (I.71) de la chaîne infinie dans le régime linéaire s'écrit:

$$(Gl, L \gg \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}/2}{1+e^{4K}h^2} \qquad \text{soit} \qquad \tau(H) \approx \frac{\tau(H=0)}{1+x^2} \tag{I.72}$$

* $C = \tanh(h) \approx h$ et $e^{2K}h \ll 1$

Ce résultat montre que le temps de relaxation normalisé est maximum en l'absence de champ magnétique. Tout en restant activé, celui-ci va décroitre très rapidement sous l'effet du champ appliqué. Ces conclusions sont identiques à celles formulées à propos de la dépendance en champ de la susceptibilité magnétique (*cf.* §I.2.1.2). Il peut également être remarqué que, dans le régime critique, l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du champ dans le régime infini ($L \gg \xi$) est décrite par la même variable réduite $x = 2\xi\mu H/dk_BT$ *. Cette remarque met en évidence le rôle de la longueur de corrélation dans l'effet du champ magnétique sur le temps de relaxation normalisé.

Comme dans le cas de la dépendance en champ de la susceptibilité magnétique, l'importance du résultat (I.72) pour la caractérisation complète des chaînes aimants à récemment été mise en avant[20, 42, 44]. Il a été montré que les propriétés dynamiques en champ nul d'un matériau composé de chaînes aimants et ordonné magnétiquement sont similaires à celle d'un matériau purement unidimensionnel. Cependant la détermination du temps de relaxation sous champ permet de mettre en évidence la présence d'un ordre magnétique dans le matériau si le maximum de ce temps est obtenu pour une valeur non nulle du champ appliqué.

- <u>Limite champ faible dans le régime de taille finie</u>

Dans le régime de taille finie, le calcul analytique, par l'approximation d'équilibre local, de la limite champ faible du temps de relaxation normalisé du modèle de Glauber est absent de la littérature. Ce calcul sera présenté dans le Chapitre III de ce manuscrit dans le cas d'un anneau de spins. Toutefois, cette limite a été étudiée numériquement grâce à l'approximation d'équilibre local[35]. Ces calculs ont permis de proposer l'expression suivante pour décrire le temps de relaxation du régime de taille finie dans la limite basse température et champ faible :

$$(Gl, L \ll \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{Ne^{2K}/2}{1 + 2N^2h^2/3} \qquad \text{soit} \qquad \tau(H) \approx \frac{\tau(H=0)}{1 + 2x'^2/3} \qquad \text{(I.73)}$$

Comme dans le cas précédent, le temps de relaxation normalisé est alors maximum en champ nul et décroit rapidement sous champ tout en restant activé. De nouveau, la variable réduite décrivant l'effet d'un champ faible sur la relaxation dans le régime de taille finie est identique à celle identifiée dans le cas de la susceptibilité magnétique : $x' = N\mu H/k_BT$. Ce résultat montre encore une fois que ce n'est plus la longueur de corrélation mais bien la taille de la chaîne qui détermine la limite bas champ du temps de relaxation normalisée dans le régime de taille finie.

- <u>Limite champ fort dans le régime infini</u>

A l'approximation d'équilibre local, le temps de relaxation du modèle de Glauber dans la limite champ fort et basse température est directement obtenu en introduisant la condition $C \to 1$ dans l'équation linéarisée (I.71) :

$$(Gl, C \to 1) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{1}{1+\gamma} \approx \frac{1}{2} \qquad \text{(I.74)}$$

* $x = \exp(2K)\, h = \exp(4JS^2/k_BT)\,(\mu H/k_BT) = 2\xi\mu H/dk_BT$

Dans cette limite, le temps de relaxation normalisé est indépendant du champ et de la température dans le régime linéaire. Dans le cadre du modèle de Glauber, l'approximation d'équilibre local prédit donc que la dynamique sature en présence d'un fort champ magnétique, conduisant ainsi à une relaxation très rapide de l'aimantation.

I.3.3.2. Le modèle d'Arrhénius à l'approximation d'équilibre local

A notre connaissance, la première étude du modèle d'Arrhénius sous champ à été menée par Huang à l'aide de l'approximation d'équilibre local[34]. Suivant la méthode qu'il avait introduit précédemment dans le cas Glauber[33], il obtient une équation différentielle décrivant la relaxation de l'aimantation.

Par la suite, ce résultat a été repris pour l'étude de chaînes de molécules présentant des propriétés de conversion de spin[26, 28]. La modélisation de tels systèmes est généralement faite en considérant la présence de forte interactions à courte portée ainsi que de faibles interactions à plus longue portée. L'équation différentielle de l'aimantation a été obtenue en tenant compte de ces deux types d'interactions.

La situation où les interactions sont strictement limitées aux premiers voisins, qui est celle qui nous intéresse dans ce chapitre, a également été discutée. Dans ces conditions, il a été rapporté que le temps de relaxation normalisé du modèle d'Arrhénius devient indépendant de la température lorsque celle-ci tend vers $0K$ [26].

I.3.3.3. Le modèle de Suzuki-Kubo par l'approche de cinétique de cluster

Le modèle de Suzuki-Kubo a été régulièrement utilisé dans la description théorique de la dynamique de transition « helix-coil » des chaînes de biopolymères[22-25]. Cependant, les méthodes stochastiques utilisées pour l'étude de la transition diffèrent de celle employée par Glauber. Dans ce paragraphe, nous introduirons brièvement l'approche stochastique de type « cinétique de cluster » décrite par Baumgärtner et Binder[24, 25] qui sera ensuite réutilisée dans le Chapitre III de ce manuscrit. Nous soulignerons également quelques résultats obtenus par ces auteurs et par d'autres dans la limite champ faible du modèle de Suzuki-Kubo.

- Principes de l'approche « cinétique de cluster »

Il s'agit ici d'étudier l'évolution au cours du temps de la variable n_l^σ définissant la concentration en cluster (i.e. de domaine magnétique) de taille l et de signe $\sigma = (+)$ $(\cdots \uparrow\uparrow\uparrow \cdots)$ ou $\sigma = (-)$ $(\cdots \downarrow\downarrow\downarrow \cdots)$. Cette méthode s'appuie sur une description générale des probabilités des six transitions possibles au sein de la chaîne infinie. Il n'est donc pas nécessaire, dans un premier temps, de préciser le détail du modèle dynamique choisi :

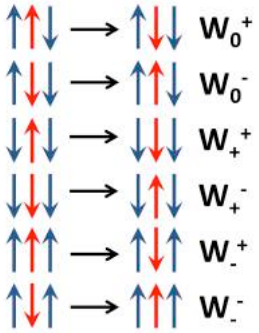

Figure I.13 Détail des transitions possibles au sein de la chaîne de spins.

La dynamique de la chaîne de spins peut alors être formalisée comme un système d'équations différentielles portant sur les variables n_l^σ. Dans une description cinétique, ces équations sont écrites en sommant les contributions visant à étendre ou à réduire la taille des clusters (transitions de types ${W_0}^+$ et ${W_0}^-$) et de celles permettant la création ou l'annihilation de clusters (transitions de types ${W_+}^+$, ${W_+}^-$, ${W_-}^+$ et ${W_-}^-$). Dans ce formalisme, les temps de relaxation linéaire et non linéaire peuvent être exactement calculés quelques soit les valeurs du champ magnétique et de la température considérées[24]. Les temps de relaxation obtenus restent généraux dans le sens ou les expressions des probabilités de transitions n'ont toujours pas été spécifiées à ce stade du calcul. Par la suite, cette approche a été appliquée au cas du modèle de Suzuki-Kubo*. Nous décrivons ci-après la limite champ faible dans les régimes infini et de taille finie qui sera ensuite discutée dans le Chapitre III de ce manuscrit.

- Limite champ faible

Dans le cas d'une chaîne de spins dans le régime infini, Baumgärtner et Binder[25] ainsi que Schwarz[22] trouvent par deux approches différentes la même expression du temps de relaxation linéaire. Dans la limite champ faible et basse température, cette expression devient :

$$(SK, L \gg \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}/2}{1+e^{4K}h^2} \qquad \text{soit} \qquad \tau(H) \approx \frac{\tau(H=0)}{1+x^2} \qquad \text{(I.75)}$$

Ce résultat est identique à celui trouvé par l'approximation d'équilibre local dans le cas du modèle de Glauber. Comme en l'absence de champ magnétique, cette observation met en avant l'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique $(T=0, H=0)$.

Dans le régime de taille finie, Schwarz[23] obtient une relation permettant de calculer le temps de relaxation linéaire en présence d'un champ magnétique. Le développement à bas champ et basse température de cette expression conduit à la relation suivante[35] :

$$(SK, L \ll \xi) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{Ne^{2K}/2}{1+2N^2h^2/3} \qquad \text{soit} \qquad \tau(H) \approx \frac{\tau(H=0)}{1+2x'^2/3} \qquad \text{(I.76)}$$

Comme dans l'autre régime, la limite champ faible et basse température du modèle de Suzuki-Kubo est identique à celle déterminée numériquement dans le cas Glauber. Ceci illustre de nouveau l'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique.

I.3.3.4. Interprétation des données dynamiques expérimentales dans la limite champ faible

Les deux régimes dynamiques à champ faible ont été explorés dans le cas de la chaîne Mn_2Fe[35] **(Figure I.14 et I.15)**. Dans la suite, nous comparons ces données expérimentales aux modèles théoriques introduits précédemment.

* Dans les références 24 et 25, les auteurs affirment étudier le cas du modèle de Glauber. Cependant, les probabilités de transitions utilisées sont celles du modèle de Suzuki-Kubo (A titre d'exemple, les équations (6) de la référence 24 correspondent exactement à l'équation (I.46) de ce chapitre).

Dans le cas du régime infini, des mesures de susceptibilité *ac* ont été menées sur poudre à des températures supérieures à celle du cross-over en champ nul ($T^* \approx 1{,}4K$ *cf.* **Figure I.12**). Le régime de taille finie a également été étudié à plus basse température à l'aide de mesures d'aimantation *dc* :

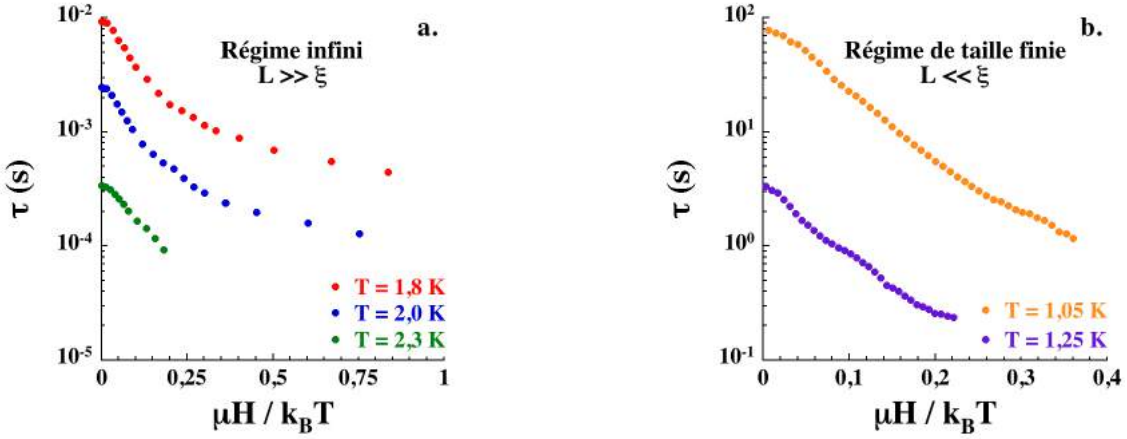

Figure I.14 Dépendance en champ du temps de relaxation de l'aimantation de la chaîne Mn_2Fe déterminée par mesures de susceptibilité *ac* dans le régime infini **(a)** et d'aimantation *dc* dans le régime de taille finie **(b)**.*

Ces résultats expérimentaux permettent de confirmer que le temps de relaxation est maximum en champ nul et qu'il décroit rapidement en présence d'un champ magnétique. Afin de caractériser expérimentalement les limites bas champ des régimes infini et de taille finie, il est utile d'introduire la fréquence normalisée en champ nul $\nu_n = \tau(H=0)/\tau(h)$. Celle-ci permet de ré exprimer les résultats (I.72) et (I.73) en terme de lois d'échelle en $(\mu H/k_B T)^2$:

$$(Gl, L \gg \xi) \qquad \nu_n \approx 1 + \exp\left(2\Delta_\xi/k_B T\right)(\mu H/k_B T)^2 \qquad \text{(I.77)}$$

$$(Gl, L \ll \xi) \qquad \nu_n \approx 1 + (2N^2/3)(\mu H/k_B T)^2 \qquad \text{(I.78)}$$

Grâce à cette nouvelle observable, les lois d'échelles peuvent aisément être mises en évidence par un tracé en fonction du paramètre $(\mu H/k_B T)^2$:

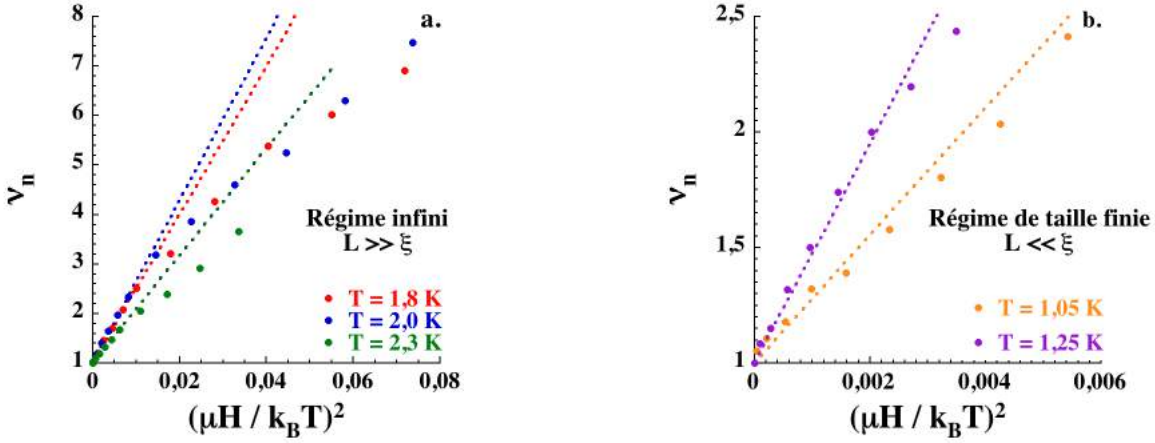

Figure I.15 Dépendance en champ de la fréquence normalisée en champ nul ν_n de la chaîne Mn_2Fe dans les régimes infini **(a)** et de taille finie **(b)**[35].†

* Ces données ont été mises à disposition par les auteurs de la référence 35.

† La dépendance en champ du temps de relaxation à la température $T = 1{,}8\ K$ est incorrecte dans la référence 35 à cause d'une erreur de calcul dans le paramètre $\mu H/k_B T$. La **Figure I.15** présentée ici tient compte de la correction à apporter sur ce paramètre.

A champ très faible ($H < 500\ Oe$), la fréquence normalisée varie linéairement en $(\mu H/k_B T)^2$ vérifiant ainsi les lois d'échelles des relations (I.77) et (I.78). Le paramétrage de ces résultats dans le régime infini* permet d'obtenir une estimation de l'énergie de création de paroi (Δ_ξ/k_B de l'ordre de 5,5 K) proche de celle déterminée par le comportement activé du produit χT en champ nul ($\Delta_\xi/k_B = 6{,}1\ K$, **Figure I.6**). Dans le régime de taille finie, la fréquence normalisée obtenue dépend toujours de la température, contrairement à ce qui est prédit par la relation (I.78). Toutefois, le paramétrage des données à $T = 1{,}05\ K$ et $T = 1{,}25\ K$ par cette même relation permet de remonter à des valeurs de N de l'ordre de 20 et 30 unités magnétiques pour l'échantillon étudié. Ces estimations sont inférieures à celle déduite de la saturation du produit χT à basse température ($N \approx 44$, **Figure I.6**) pour le même échantillon. Cet écart à été attribué à de faibles interactions antiferromagnétiques entre les chaînes qui occasionnent, à basse température, une légère décroissance du produit χT au delà de la saturation **(Figure I.6)**.

* Le paramétrage de données obtenues sur poudre est différent de la relation (I.77) donnée dans le texte. En pratique, il faut tenir compte de l'effet de moyenne dû à la distribution aléatoire de l'orientation des axes de facile aimantation dans la poudre. En considérant la projection du champ appliqué sur les différentes orientations, une nouvelle expression de la relation (I.77), valide dans le cas d'une poudre, peut être obtenue [référence 35] : $\nu_n \approx 1 + (3/5)\exp\left(2\Delta_\xi/k_B T\right)(\mu H/k_B T)^2$

I.4. Conclusions et motivations du travail de thèse

Suite à la découverte des premières molécules aimants, le domaine du magnétisme moléculaire n'a cessé de s'enrichir de nouveaux composés aux propriétés magnétiques originales. Parmi eux, les chaînes aimants permettent d'améliorer les propriétés de relaxation lente de l'aimantation des molécules aimants par l'introduction d'interactions magnétiques entre les molécules. De ce fait, la synthèse raisonnée de chaînes aimants semble être, à l'heure actuelle, l'une des voies les plus prometteuses pour porter les propriétés de bistabilité des aimants moléculaires à des températures plus élevées. Au cours de ce chapitre, nous avons discuté les principales propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants.

Nous avons débuté la description des propriétés statiques des chaînes aimants en nous intéressant au modèle simple d'Ising. Cependant, une description plus complète de ses composés doit tenir compte de l'anisotropie magnétique finie qu'ils possèdent. Pour répondre à cette condition, nous avons discuté les propriétés statiques du modèle d'Heisenberg Anisotrope. La principale conclusion à apporter à cette partie est le fait que ces propriétés statiques sont généralement activées avec l'énergie de création de paroi, indépendamment de la forme de celle-ci. Cette énergie de paroi étant également au cœur des propriétés dynamiques des chaînes aimants, il nous semble important de savoir la déterminer dans les différents types de chaînes pouvant être synthétisées. Dans ce but, nous proposons d'étudier, au cours du Chapitre II, le calcul à température nulle de la forme et de l'énergie de ces parois pour des chaînes de différentes topologies.

Notre description des propriétés dynamiques des chaînes aimants s'est appuyée sur le modèle d'Ising unidimensionnel. Dans le cadre de ce modèle, la dynamique peut être formalisée simplement de manière stochastique. Cependant, il existe une infinité de choix possibles pour la probabilité de transition gouvernant le retournement d'un spin dans la chaîne. Parmi ces choix, nous avons présentés les modèles de Glauber, de Suzuki-Kubo et d'Arrhénius qui seront étudiés au cours du Chapitre III. En l'absence de champ magnétique, les modèles dynamiques de Glauber et d'Arrhénius décrivent des dynamiques tout à fait similaires. Ce résultat est l'expression de l'universalité de la dynamique de relaxation au voisinage du point critique ($T = 0, H = 0$). En présence d'un champ magnétique faible, le système étudié reste au voisinage du point critique. En conséquence, la même similitude a été mise en évidence entre les dynamiques du modèle de Glauber et de Suzuki-Kubo. Il apparaît cependant évident que les propriétés dynamiques de ces modèles en présence d'un champ magnétique quelconque restent peu connues en dehors d'approximations dont la validité dans ce domaine n'a pas été démontrée. Nous proposons alors, au cours du Chapitre III, d'étudier plus généralement l'effet d'un champ magnétique appliqué sur la dynamique de relaxation de l'aimantation des trois modèles considérés. Au cours de ce travail, nous espérons pouvoir déterminer des dynamiques différentes pour chacun de ces modèles et ainsi ouvrir la voie à une détermination expérimentale de la loi de probabilité la plus adaptée à la description des propriétés dynamiques des chaînes aimants.

I.5. Annexes

I.5.1. Théorème de fluctuation-dissipation

Le théorème de fluctuations-dissipation permet de calculer de manière perturbative la réponse d'un système à l'application d'un champ magnétique. Dans ce calcul, nous appliquerons ce théorème au modèle de chaîne de spins d'Ising. Toutefois, il peut être remarqué que ce calcul est valide pour tout modèle classique de chaîne de spins. Nous repartons de l'Hamiltonien du modèle d'Ising en présence d'un champ magnétique appliqué dans la direction de l'axe de facile aimantation z :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_j \sigma_{j+1} - g\mu_B S H_z \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_j \tag{I.A1}$$

Pour simplifier les écritures dans les calculs suivants, cet Hamiltonien peut être exprimée sous la forme :

$$\mathcal{H}_{Ising} = \mathcal{H}_{H=0} + \mathcal{H}_{H\neq 0} \qquad \text{avec} \qquad \begin{aligned} \mathcal{H}_{H=0} &= -2JS^2 \sum_j \sigma_j \sigma_{j+1} \\ \mathcal{H}_{H\neq 0} &= -g\mu_B S H_z \sum_j \sigma_j \end{aligned} \tag{I.A2}$$

Où la somme de $-\infty$ à $+\infty$ est remplacée par la somme sur l'indice j. L'aimantation normalisée par site $\langle \sigma_i \rangle$ se calcule de la manière suivante :

$$\langle \sigma_i \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \, e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}+\mathcal{H}_{H\neq 0}}{k_B T}} \Bigg/ \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}+\mathcal{H}_{H\neq 0}}{k_B T}} \tag{I.A3}$$

Où la somme sur $\{\sigma\}$ représente la somme sur toutes les configurations possibles de la chaîne de spins. Dans une approche perturbative, le champ magnétique appliqué reste faible. De ce fait, le terme $\exp(-\mathcal{H}_{H\neq 0}/k_B T)$ peut être développé de la manière suivante :

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{H\neq 0}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \sum_j \sigma_j\right) \approx 1 - \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \sum_j \sigma_j \tag{I.A4}$$

Cette relation est ensuite introduite dans le calcul de l'aimantation normalisée par site :

$$\langle \sigma_i \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \, e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}}{k_B T}} \left(1 - \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \sum_j \sigma_j\right) \Bigg/ \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}}{k_B T}} \left(1 - \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \sum_j \sigma_j\right) \tag{I.A5}$$

En l'absence de champ appliqué, l'aimantation normalisée par site est nulle (*cf.* annexe I.5.2). Cette remarque permet de simplifier l'équation précédente en supprimant le terme indépendant du champ :

$$\langle \sigma_i \rangle = \sum_j \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \sigma_j \, \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}}{k_B T}} \Bigg/ \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{\mathcal{H}_{H=0}}{k_B T}} \tag{I.A6}$$

Cette équation donne la valeur moyenne de la fonction de corrélation à deux spins $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \sum_j \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{H=0} \tag{I.A7}$$

La susceptibilité parallèle à l'axe de facile aimantation est alors directement déduite de l'équation précédente :

$$\chi_{//} = \frac{g\mu_B S \, \langle \sigma_i \rangle}{H_z} = \frac{g^2 {\mu_B}^2 S^2}{k_B T} \sum_j \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{H=0} \tag{I.A8}$$

Soit en revenant à une notation en rapport à l'indice i :

$$\frac{\chi_{//} T}{C_{curie}} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \langle \sigma_i \sigma_{i+n} \rangle_{H=0} \tag{I.A9}$$

I.5.2. Calcul de l'aimantation et des fonctions de corrélations à deux spins de la chaîne de spins d'Ising (d'après Marsh[46])

Le calcul de l'aimantation et des fonctions de corrélations dans la chaîne de spins d'Ising à été traité par Marsh à l'aide d'une méthode de matrice de transfert[46]. Ce calcul est appliqué à un anneau de N spins d'Ising en présence d'un champ appliqué.

- <u>Calcul de la fonction de partition</u>

La fonction de partition Z est déduite de l'Hamiltonien d'Ising (I.A1) :

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm1} \exp\left(K \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right) \tag{I.A10}$$

En sortant les sommations de l'exponentielle

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm1} \prod_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \exp\left(K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right) \tag{I.A11}$$

La quantité $T(\sigma_i, \sigma_j)$ est définie telle que:

$$T(\sigma_i, \sigma_j) = \exp\left(K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right) \tag{I.A12}$$

La quantité $T(\sigma_i, \sigma_j)$ possède quatre valeurs en fonction de la combinaison (σ_i, σ_j), ce qui permet de la présenter sous la forme de la matrice de transfert :

$$T = \begin{pmatrix} +1,+1 & +1,-1 \\ -1,+1 & -1,-1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix} \tag{I.A13}$$

La relation suivante permet d'exprimer la fonction de partition de manière très simple :

$$\sum_{\sigma_j=\pm1} T(\sigma_i, \sigma_j) T(\sigma_j, \sigma_k) = (\mathcal{T}^2)_{\sigma_i \sigma_k} \tag{I.A14}$$

Soit :

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} (\mathcal{T}^N)_{\sigma_1\sigma_1} = \mathrm{Tr}(\mathcal{T}^N) \qquad \text{(I.A15)}$$

La matrice de transfert est diagonalisable :

$$\lambda = S^{-1}TS = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \qquad \text{(I.A16)}$$

Avec :

$$\lambda_\pm = \left(\cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}\right) e^K \quad \text{et} \quad \begin{aligned} \cos(2\alpha) &= \frac{\sinh(h)}{\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \\ \sin(2\alpha) &= \frac{e^{-2K}}{\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \end{aligned} \qquad \text{(I.A17)}$$

Ces résultats permettent d'obtenir une expression simple de la fonction de partition :

$$Z = {\lambda_+}^N + {\lambda_-}^N = {\lambda_+}^N(1+\varepsilon) \qquad \text{avec} \qquad \varepsilon = \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N \qquad \text{(I.A18)}$$

Dans la limite N grand, la fonction de partition peut être encore simplifiée :

$$(N\ grand) \qquad Z \approx {\lambda_+}^N \qquad \text{(I.A19)}$$

- <u>Calcul de l'aimantation normalisée</u>

Le calcul de la valeur moyenne de l'aimantation normalisée par site $m = \langle\sigma_i\rangle$ se présente de la manière suivante :

$$m = \langle\sigma_i\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \exp\left(K\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j+1} + h\sum_{i=j}^{N}\sigma_j\right) \qquad \text{(I.A20)}$$

En appliquant la méthode utilisée pour calculer la fonction de partition, l'expression (I.A20) peut être réduite de la manière suivante :

$$m = \frac{1}{Z}Tr(\mathcal{T}^N\hat{\sigma}) \qquad \text{avec} \qquad \hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(I.A21)}$$

Pour résoudre cette équation, Marsh introduit la matrice Σ définie tel que :

$$\Sigma = S\hat{\sigma}S^{-1} = \begin{pmatrix} \cos 2\alpha & -\sin 2\alpha \\ -\sin 2\alpha & -\cos 2\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma_{++} & \Sigma_{+-} \\ \Sigma_{-+} & \Sigma_{--} \end{pmatrix} \qquad \text{(I.A22)}$$

Avec S la matrice diagonalisant la matrice de transfert T (I.A16). L'aimantation normalisée peut alors être calculée en fonction de $\lambda_\pm$, Σ_{++} et Σ_{--}. Dans la limite N grand l'expression obtenue se simplifie à celle de Σ_{++}

$$m = \frac{1}{{\lambda_+}^N}\mathrm{Tr}(\lambda^N\Sigma) = \Sigma_{++} + \Sigma_{--}\varepsilon^N = \Sigma_{++} \qquad \text{(I.A23)}$$

A partir de la définition (I.A22), $\Sigma_{++} = \cos 2\alpha$, et du résultat (I.A17), l'expression de l'aimantation est obtenue en fonction des paramètre microscopiques de la chaîne :

$$m = \frac{\sinh(h)}{\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \qquad \text{(I.A24)}$$

- Calcul des fonctions de corrélations à deux spins

Le calcul des fonctions de corrélations à deux spins $\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle$ se présente de la manière suivante :

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_i\sigma_{i+n}\exp\left(K\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j+1} + h\sum_{i=j}^{N}\sigma_j\right) \qquad \text{(I.A25)}$$

En suivant la méthode précédente, Marsh donne l'équation permettant de calculer $\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle$ en fonction de $\lambda_\pm$, Σ_{++} et Σ_{--}. Dans la limite N grand, cette équation s'écrit :

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle = \frac{1}{{\lambda_+}^N}\mathrm{Tr}(\lambda^{N-n}\Sigma\lambda^n\Sigma) = {\Sigma_{++}}^2 + {\Sigma_{+-}}^2\varepsilon^N \qquad \text{(I.A26)}$$

Ce résultat peut être relié à l'aimantation de la chaîne infinie calculée précédemment grâce aux relations $\Sigma_{++} = m$ et ${\Sigma_{+-}}^2 = 1 - m^2$ *:

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle = m^2 + (1 - m^2)\varepsilon^n \qquad \text{(I.A27)}$$

En l'absence de champ appliqué, l'aimantation de la chaîne est nulle, permettant d'obtenir une relation simple entre les fonctions $\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle_{H=0}$ et la fonction de corrélation de deux spins voisins $\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{H=0}$:

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle_{H=0} = {\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{H=0}}^{|n|} = \varepsilon^{|n|} \qquad \text{(I.A28)}$$

I.5.3. Caractérisation expérimentale du temps de relaxation de l'aimantation

- Mesures de susceptibilité *ac*

Cette méthode, la plus couramment utilisée, consiste à étudier la relaxation de l'aimantation de manière fréquentielle. Dans cette approche, le composé est soumis à un champ magnétique faible alternatif (mesures *ac*). En réponse, la susceptibilité magnétique du système varie avec la fréquence du champ appliqué, décrivant un mode lorsque la fréquence d'oscillation correspond au temps caractéristique de relaxation lente de l'aimantation ($2\pi\nu\tau = 1$) :

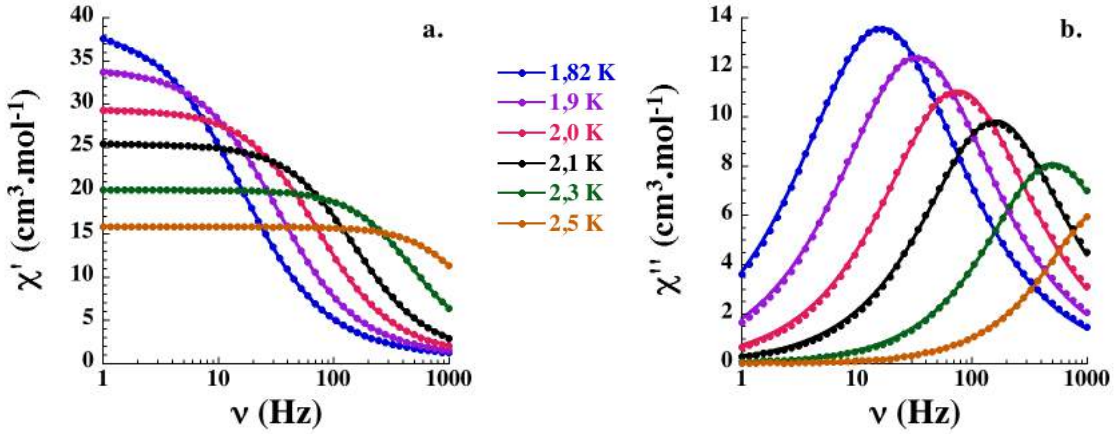

Figure I.A.1 Dépendance en fréquence des parties réelle χ' **(a)** et imaginaire χ'' **(b)** de la susceptibilité magnétique en champ nul de la chaîne Mn_2Fe[38]. Les lignes sont les paramétrages des données expérimentales par un modèle de Debye généralisé (équations (I.A31)).

* ${\Sigma_{+-}}^2 = \sin^2(2\alpha) = 1 - \cos^2(2\alpha) = 1 - {\Sigma_{++}}^2 = 1 - m^2$

Dans le cas le plus simple, pour lequel la relaxation est mono-exponentielle, la susceptibilité magnétique décrit un mode unique de Debye. Dans cette approche, les contributions réelles et imaginaires de la susceptibilité magnétique s'écrivent[62] :

$$\chi'(\nu) = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \qquad \chi''(\nu) = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \qquad \text{(I.A29)}$$

La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique est maximum lorsque $2\pi\nu\tau = 1$. Dans ces conditions, la position ν^* du maximum de $\chi''(\nu)$ permet de suivre la dépendance en température du temps de relaxation grâce à la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu^*} \qquad \text{(I.A30)}$$

Cependant, dans la plupart des cas, il faut adopter une version généralisée du modèle précédent afin de paramétrer les résultats expérimentaux de manière satisfaisante. Cette généralisation revient à considérer une distribution de temps de relaxation au lieu d'un temps unique. La largeur de cette distribution est caractérisée par le paramètre α. Dans ce modèle de Debye généralisé, les équations (I.A29) deviennent[62] :

$$\chi'(\nu) = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)\left[1 + (2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\alpha\pi/2\right)\right]}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\alpha\pi/2\right) + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}}$$
$$\chi''(\nu) = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}\cos\left(\alpha\pi/2\right)}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}\sin\left(\alpha\pi/2\right) + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}} \qquad \text{(I.A31)}$$

A titre d'exemple, nous pouvons appliquer cette analyse pour interpréter les données expérimentales mesurées sur poudre pour la chaîne Mn_2Fe **(Figure I.A.1)**. Les paramétrages de $\chi'(\nu)$ et $\chi''(\nu)$ permettent de reproduire les résultats de mesures de manière très satisfaisante tout en tenant compte d'une faible valeur du paramètre α ($\alpha < 0{,}06$). Ce dernier résultat montre que la considération d'un unique temps de relaxation est une approximation valable pour décrire la dynamique de relaxation de l'aimantation en champ nul de la chaîne Mn_2Fe.

Cette méthode est toutefois limitée par la fenêtre de fréquence accessible expérimentalement ($0{,}1Hz$ à $10kHz$ selon le dispositif de mesure utilisé). De ce fait, les temps de relaxation pouvant être déterminés sont généralement inférieurs à la seconde.

- <u>Mesures de relaxation de l'aimantation *dc*</u>

La méthode de mesure consiste à saturer l'aimantation du système à étudier en présence d'un champ fort, puis de suivre directement la variation de l'aimantation en fonction du temps à champ magnétique fixé différent du champ de saturation (mesures *dc*, **Figure I.5 b**).

L'interprétation des mesures est couramment faite en ne considérant l'existence que d'un seul temps de relaxation. Dans cette approche, ce dernier peut être déterminé en relevant la valeur du temps pour laquelle l'aimantation normalisée à saturation vaut $1/e$. Cette méthode est toutefois limitée par le temps d'acquisition nécessaire à la mesure de l'aimantation. Généralement la limite inférieure du temps de relaxation pouvant être mesuré par cette méthode est de l'ordre de $10^{-2}s - 10^{-3}s$.

I.5.4. Calcul du temps de relaxation dans le régime de taille finie

La dynamique de relaxation du modèle de Glauber dans le régime de taille finie a été étudiée par Luscombe[57] dans le cas d'une chaîne de spins ouverte*. Ce calcul est fondé sur la détermination de la fonction de cross-over f_τ décrivant le passage du régime infini au régime de taille finie :

$$f_\tau = \frac{\tau_q}{\tau_\infty} \tag{I.A32}$$

Avec τ_∞ le temps de relaxation dans le régime infini et τ_q le temps à déterminer.

Nous présentons ici une version revisitée du calcul de Luscombe qui tire partie de la symétrie du problème pour simplifier les développements[59] †. Le système étudié est celui d'une chaîne ouverte de $N+1$ spins numérotés de $-N/2$ à $N/2$. Dans la suite nous traiterons séparément le cas d'un spin dans la chaîne de celui d'un spin en bout de chaîne. Nous mettrons ensuite en relation ces deux résultats pour obtenir la fonction de cross-over ainsi que le temps de relaxation de l'aimantation dans le régime de taille finie.

- <u>Cas d'un spin dans la chaîne</u>

Pour rappel la probabilité de transition du modèle de Glauber en champ nul pour un spin à l'intérieur de la chaîne s'écrit :

$$W_p(\sigma_p) = \frac{1}{2\tau_0}\left[1 - \frac{\gamma}{2}\sigma_p(\sigma_{p-1} + \sigma_{p+1})\right] \tag{I.A33}$$

L'indice p est un entier remplaçant l'indice i qui peut prêter à confusion dans la suite du calcul. Dans une chaîne ouverte les variables dynamiques $\langle\sigma_p\rangle$ dépendent du site p du spin considéré. Dans ces conditions, l'équation dynamique en $\langle\sigma_p\rangle$ associée à l'aimantation normalisé par site d'un spin dans la chaîne est obtenue à l'aide de la relation (I.49) :

$$\tau_0 \frac{d\langle\sigma_p\rangle}{dt} + \langle\sigma_p\rangle - \frac{\gamma}{2}\left(\langle\sigma_{p-1}\rangle + \langle\sigma_{p+1}\rangle\right) = 0 \tag{I.A34}$$

La symétrie du problème dynamique permet de trouver des solutions de la forme $\langle\sigma_p\rangle = \cos(pqd)\exp(-t/\tau)$ où q est le vecteur d'onde décrivant l'ensemble des modes de relaxation et d le paramètre de maille de la chaîne de spins. Le temps de relaxation normalisé de l'aimantation est alors déduit de ces solutions‡ :

$$\frac{\tau_q}{\tau_0} = \frac{1}{1 - \gamma\cos(qd)} \tag{I.A35}$$

A partir de cette relation de dispersion, le temps de relaxation du régime infini est retrouvé à vecteur d'onde nul :

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_0} = \frac{1}{1-\gamma} \tag{I.A36}$$

* Luscombe a également étudié le cas particulier d'un anneau de spins. Dans ce système, le temps de relaxation de l'aimantation reste identique à celui déterminé dans le cas de la chaîne infinie à toute température.

† Luscombe numérote les spins de la chaîne de 1 à N. Avec ce choix, les solutions des équations différentielles de l'aimantation sont imaginaires et donc plus difficiles à utiliser dans la suite du calcul.

‡ Avec $\tau_0 \frac{d\langle\sigma_p\rangle}{dt} = -\frac{\tau_0}{\tau_q}\langle\sigma_p\rangle$ et $\langle\sigma_{p-1}\rangle + \langle\sigma_{p+1}\rangle = 2\cos(qd)\langle\sigma_p\rangle$

- Cas d'un spin en bout de chaîne

Le cas d'un spin en bout de chaîne est maintenant considéré. La probabilité de transition du modèle de Glauber en champ nul pour un spin en bout de chaîne s'écrit :

$$W_{N/2}(\sigma_{N/2}) = \frac{1}{2\tau_0}\left[1 - u\,\sigma_{N/2}\sigma_{(N/2)-1}\right] \tag{I.A37}$$

Avec $u = \tanh(K)$. L'équation dynamique en $\langle\sigma_{N/2}\rangle$ associée à l'aimantation normalisé par site d'un spin en bout de chaîne est obtenue à l'aide de la relation (I.49) :

$$\tau_0 \frac{d\langle\sigma_{N/2}\rangle}{dt} + \langle\sigma_{N/2}\rangle - u\langle\sigma_{(N/2)-1}\rangle = 0 \tag{I.A38}$$

L'introduction des solutions $\langle\sigma_p\rangle = \cos(pqd)\exp(-t/\tau)$ dans l'équation précédente permet d'en déterminer la fréquence de relaxation normalisée associée :

$$\frac{\tau_0}{\tau_q} = 1 - u\cos(qd) - u\sin(qd)\tan\left(\frac{Nqd}{2}\right) \tag{I.A39}$$

Ce résultat est développé dans la limite q petit (avec $\omega = Nqd$) :

$$\frac{\tau_0}{\tau_q} \approx 1 - u - u\frac{\omega}{N}\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \tag{I.A40}$$

- Fonction de cross-over

Les deux relations de dispersion obtenues précédemment doivent être compatibles pour décrire la relaxation de la chaîne de spins ouverte. Dans la limite des petits vecteurs d'onde, nous égalisons les relations (I.A36) et (I.A40) :

$$u\frac{\omega}{N}\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \approx (1-u) - (1-\gamma) \tag{I.A41}$$

Dans la limite basse température le terme $(1-\gamma)$ est négligeable devant $(1-u)$* et la fonction de ω peut être reliée à la longueur de corrélation ξ †:

$$\omega\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \approx 2N\exp(-2K) \approx \frac{L}{\xi} = x \tag{I.A42}$$

Pour déterminer la fonction de cross-over, la relation de dispersion (I.A35) est développée au second ordre en q puis factorisée par la fréquence de relaxation normalisée dans le régime infini (I.A36) :

$$\frac{\tau_0}{\tau_q} \approx (1-\gamma)\left[1 + \frac{\gamma}{2(1-\gamma)}q^2d^2\right] \approx \frac{\tau_0}{\tau_\infty}\left[1 + \frac{\gamma}{2(1-\gamma)}\frac{\omega^2}{N^2}\right] \tag{I.A43}$$

La fonction de cross-over peut être introduite à partir de l'équation précédente :

$$f_\tau = \frac{\tau_q}{\tau_\infty} \approx \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{2(1-\gamma)}\frac{\omega^2}{N^2}} \tag{I.A44}$$

* Dans la limite basse température : $1-\gamma = 1-\tanh(2K) \approx 2e^{-4K}$ et $1-u = 1-\tanh(K) \approx 2e^{-2K}$.
† Pour rappel, $\xi/d = \exp(2K)/2$.

Dans la limite basse température, la fonction de cross over possède une expression simple en fonction des paramètres ω et x :

$$f_\tau \approx \frac{1}{1+\frac{\exp(4K)}{4}\frac{\omega^2}{N^2}} \approx \frac{1}{1+\xi^2\frac{\omega^2}{L^2}} \approx \frac{1}{1+\frac{\omega^2}{x^2}} \qquad \text{(I.A45)}$$

- <u>Temps de relaxation normalisé dans le régime de taille finie</u>

Les valeurs de la fonction de cross-over dans les limites $\xi \ll L$ et $\xi \gg L$ permettent de vérifier l'existence de deux lois d'échelle pour la variation en température du temps de relaxation normalisé.

Dans le premier cas ($\xi \ll L$), le paramètre x tends vers l'infini. L'équation (I.A42) montre que lorsque x tends vers l'infini, ω tend vers $\pi/2$. Dans ces conditions, la fonction de cross-over f_τ (I.A45) tend vers 1, conduisant au temps de relaxation normalisée suivant :

$$\frac{\tau_q}{\tau_0} \approx \frac{\tau_\infty}{\tau_0} \qquad \text{(I.A46)}$$

Dans la limite ou la longueur de corrélation est très inférieure à la taille de la chaîne, le temps de relaxation de la chaîne de spins ouverte est donc identique à celui d'une chaîne de spins infinie.

Dans le second cas ($\xi \gg L$), le paramètre x tends vers 0. L'équation (I.A42) montre que lorsque x tends vers 0, ω tend vers $\sqrt{2x}$. Dans ces conditions, la fonction de cross-over f_τ (I.A45) s'écrit :

$$(\xi \gg L) \qquad f_\tau \approx \frac{1}{1+\frac{2}{x}} \qquad \text{(I.A47)}$$

Le temps de relaxation normalisé dans le régime de taille finie ($\xi \gg L$) s'écrit donc :

$$(\xi \gg L) \qquad \frac{\tau_q}{\tau_0} \approx \frac{x}{2}\frac{\tau_\infty}{\tau_0} \approx \frac{L}{2\xi}\frac{\tau_\infty}{\tau_0} \qquad \text{(I.A48)}$$

Soit, avec la limite basse température de τ_∞/τ_0 (I.53) :

$$(\xi \gg L) \qquad \frac{\tau_q}{\tau_0} \approx \frac{N}{2}\exp(2K) \approx \frac{N}{2}\exp(4JS^2/k_BT) \approx \frac{N}{2}\exp\left(\Delta_\xi/k_BT\right) \qquad \text{(I.A49)}$$

I.5.5. Linéarisation de l'équation différentielle sous champ dans le cadre du modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local

Nous repartons de l'équation différentielle de l'aimantation de la chaîne de spins infinie (I.70), obtenue dans le cadre du modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local :

$$(Gl) \qquad \tau_0 \frac{dm}{dt} = (1-\gamma)\left[C\sqrt{m^2 + (1-m^2)e^{4K}} - m\right] \qquad \text{(I.A50)}$$

Cette équation est linéarisée au premier ordre en δm (avec $m(t) = m_{eq} + \delta m(t)$) :

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} &-\frac{\tau_0}{(1-\gamma)\tau}\delta m \\ &\approx -m_{eq} - \delta m + C\sqrt{\left({m_{eq}}^2 + \left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}\right)\left[1 - \frac{2m_{eq}(e^{4K}-1)}{{m_{eq}}^2 + \left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}}\delta m\right]} \end{aligned} \qquad \text{(I.A51)}$$

Nous rappelons l'équation (I.68) liant les paramètres C et m_{eq} :

$$C = \frac{m_{eq}}{\sqrt{{m_{eq}}^2 + \left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}}} \qquad \text{(I.A52)}$$

Celle-ci nous permet de simplifier l'équation linéarisée (I.A51) :

$$(Gl) \qquad -\frac{\tau_0}{(1-\gamma)\tau}\delta m \approx -m_{eq} - \delta m + C\left(\frac{m_{eq}}{C}\right)\sqrt{1 - \frac{2C^2(e^{4K}-1)}{m_{eq}}\delta m} \qquad \text{(I.A53)}$$

La variable δm étant petite, nous développons ensuite le terme en racine :

$$(Gl) \qquad -\frac{\tau_0}{(1-\gamma)\tau}\delta m \approx -m_{eq} - \delta m + m_{eq}\left(1 - \frac{C^2(e^{4K}-1)}{m_{eq}}\delta m\right) \qquad \text{(I.A54)}$$

Soit :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau_0}{\tau} \approx (1-\gamma)[1 + C^2(e^{4K}-1)] \qquad \text{(I.A55)}$$

Cette équation se réarrange simplement sous la forme* :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau_0}{\tau} \approx 1 - \gamma + 2\gamma C^2 \qquad \text{(I.A56)}$$

* Ce réarrangement est dû à la relation $(1-\gamma)(e^{4K}-1) = 2\gamma$, valide quelque soit la température

I.6. Bibliographie

(1) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel et M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5873 (1991).

(2) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi et M. A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).

(3) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson et R. Sessoli, *MRS Bulletin* **25**, 66 (2000).

(4) D. Gatteschi et R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).

(5) G. Aromi et E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **122**, 1 (2006).

(6) K. S. Pedersen, J. Bendix et R. Clerac, *Chem. Commun.* **50**, 4396 (2014).

(7) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini et M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1760 (2001).

(8) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita et C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002).

(9) I. R. Jeon et R. Clerac, *Dalton Trans.* **41**, 9569 (2012).

(10) H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon et R. Clerac, *Chem. Eur. J.* **12**, 7029 (2006).

(11) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y. G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka et R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5045 (2007).

(12) H. Miyasaka et R. Clerac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1725 (2005).

(13) R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret et M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 2691 (2005).

(14) C. Coulon, H. Miyasaka et R. Clerac, *Struct. Bond.* **122**, 163 (2006).

(15) L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli et D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* **18**, 4750 (2008).

(16) H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita et R. Clerac, *Inorg. Chem.* **48**, 3420 (2009).

(17) H. L. Sun, Z. M. Wang et S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1081 (2010).

(18) W. X. Zhang, R. Ishikawa, B. Breedlove et M. Yamashita, *RSC Adv.* **3**, 3772 (2013).

(19) D. Gatteschi et A. Vindigni, "*Molecular Magnets*", 191 (2014)

(20) C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta et R. Clérac, *Struct. Bond.* (2014) [Livre à paraître. Ce chapitre est disponible en ligne. DOI : 10.1007/430_2014_154].

(21) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).

(22) G. Schwarz, *J. Mol. Biol.* **11**, 64 (1965).

(23) G. Schwarz, *Biopolymers* **6**, 873 (1968).

(24) A. Baumgartner et K. Binder, *J. Stat. Phys.* **18**, 423 (1978).

(25) A. Baumgartner et K. Binder, *J. Chem. Phys.* **70**, 429 (1979).

(26) K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering et F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **15**, 317 (2000).

(27) K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo et F. Varret, *Phys. Rev. B* **62**, 14796 (2000).

(28) B. Hoo, K. Boukheddaden et F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **17**, 449 (2000).

(29) B. Barbara, *J. Physique* **34**, 1039 (1973).

(30) B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 79 (1994).

(31) O. V. Billoni, V. Pianet, D. Pescia et A. Vindigni, *Phys. Rev. B* **84**, 064415 (2011).

(32) T. Sakai, M. Matsumoto, K. Asakura et M. Sato, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 308 (2005).

(33) H. W. Huang, *Phys. Rev. A* **8**, 2553 (1973).

(34) H. W. Huang, *Phys. Lett.* **A 48**, 395 (1974).

(35) C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa et H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **76**, 214422 (2007).

(36) M. G. Pini, A. Rettori, L. Bogani, A. Lascialfari, M. Mariani, A. Caneschi et R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **84**, 094444 (2011).

(37) M. Suzuki et R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 51 (1968).

(38) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon et R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3090 (2005).

(39) H. Miyasaka, R. Clerac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer et C. Coulon, *Inorg. Chem.* **42**, 8203 (2003).

(40) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi et C. Floriani, *Inorg. Chem* **37**, 255 (1998).

(41) W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **118**, 99 (2001).

(42) C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin et H. Miyasaka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167204 (2009).

(43) H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita et R. Clerac *Chem. Eur. J.* **16**, 3656 (2010).

(44) I. Bhowmick, E. A. Hillard, P. Dechambenoit, C. Coulon, T. D. Harris et R. Clerac, *Chem. Commun.* **48**, 9717 (2012).

(45) M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **32**, 343 (1964).

(46) J. S. Marsh, *Phys. Rev.* **145**, 251 (1966).

(47) L. Bogani, R. Sessoli, M. G. Pini, A. Rettori, M. A. Novak, P. Rosa, M. Massi, M. E. Fredi, L. Giuntini, A. Caneschi et D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **72**, 064406 (2005).

(48) J. M. Loveluck, S. W. Lovesey et S. Aubry, *J. Phys. C* **8**, 3841 (1975).

(49) A. R. McGurn et D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **11**, 2552 (1975).

(50) K. Nakamura et T. Sasada, *Solid State Commun.* **21**, 891 (1977).

(51) K. Nakamura et T. Sasada, *J. Phys. C* **11**, 331 (1978).

(52) K. Kawasaki, "*Phase Transitions and Critical Phenomena",* Academic Press, London, (1972).

(53) K. Binder, "*Phase Transitions and Critical Phenomena"* **5b**, Academic Press, London, (1976).

(54) Y. Saito et R. Kubo, *J. Stat. Phys.* **15**, 233 (1976).

(55) R. Cordery, S. Sarker et J. Tobochnik, *Phys. Rev. B* **24**, 5402 (1981).

(56) A. Vindigni, *Inorg. Chim. Acta* **361**, 3731 (2008).

(57) J. H. Luscombe, M. Luban et J. P. Reynolds, *Phys. Rev. E* **53**, 5852 (1996).

(58) J. K. Leal Da Silva, A. G. Moreira, M. S. Soares et F. C. Sà Barreto, *Phys. Rev. E* **52**, 4527 (1995).

(59) C. Coulon, Travaux non publiés.

(60) L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M. A. Novak, M. G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli et A. Vindigni, *Phys. Rev. Lett.***92**, 207204 (2004).

(61) A. Vindigni, L. Bogani, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Rettori et M. A. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 297 (2004).

(62) K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).

Chapitre II

Propriétés statiques des parois

Table des matières

II.1. La chaîne ferromagnétique régulière 57
II.1.1. Approche analytique 57
II.1.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 58
II.1.1.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 59
II.1.1.3. Profil de paroi entre les deux limites 60
II.1.2. Approche numérique 61
II.1.2.1. Méthode numérique 61
II.1.2.2. Résultats numériques 63
II.1.3. Au voisinage du seuil 64
II.2. Chaîne ferrimagnétique mixte 67
II.2.1. Limite paroi étroite, $DS \gg Js$ 69
II.2.2. Limite paroi large, $DS \ll Js$ 70
II.2.3. Résultats numériques 71
II.3. La chaîne cantée 73
II.3.1. Le cas d'un angle de canting modéré 75
II.3.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 75
II.3.1.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 77
II.3.1.3. Détermination de la fonction d'essai 79
II.3.1.4. Résultats numériques 80
II.3.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45° 82
II.3.2.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$ 84
II.3.2.2. Limite paroi large, $D \ll J$ 85
II.3.2.3. Résultats numériques 86
II.3.3. Cas d'un angle de canting voisin de 45° 89
II.3.3.1. Limite paroi étroite, $D > J$ 89
II.3.3.2. Limite paroi large, $D < J$ 92
II.3.3.3. Diagramme de phases dans le plan $\alpha, D/J$ 98
II.3.4. Energie de paroi 100
II.4. Conclusions 102
II.5. Annexes 104
II.5.1. Développement limité de l'énergie de paroi dans la limite $D \gg J$ 104
II.5.1.1. Cas d'un angle de canting modéré 104
II.5.1.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45° 105
II.5.2. Calculs dans la limite paroi large 106
II.5.2.1. Limite continue de l'énergie de paroi et profil de la paroi large 106
II.5.2.2. Calcul de l'énergie de paroi pour un angle de canting modéré 109
II.5.2.3. Le cas $\alpha = 45°$: profil et énergie de paroi large 110
II.5.2.4. Profil des deux types de parois quelque soit l'angle de canting 112
II.5.2.5. Calcul de l'énergie des deux types de paroi quelque soit l'angle de canting 113
II.5.3. Comparaisons de la stabilité des parois de type $p = 0$ et $p = 2$ 114
II.6. Bibliographie 119

Dans le chapitre précédent, nous avons souligné le fait que la relaxation lente de l'aimantation dans les chaînes aimants est intimement liée à la présence de parois dans la chaîne. En particulier, il est établi qu'à température et champ magnétique appliqué nuls, une partie de la barrière d'énergie à l'origine de cette dynamique est directement proportionnelle à l'énergie des parois. La détermination de la structure de ces parois est donc un enjeu crucial pour l'interprétation de la dynamique des chaînes aimants. Nous avons également mis en avant le fait que les chaînes aimants possèdent une anisotropie magnétique finie laissant ainsi l'opportunité aux spins de la chaîne de s'écarter de leur axe de facile aimantation. Le modèle d'Ising est alors trop restrictif pour décrire ces matériaux et il convient de généraliser la description du système grâce au modèle d'Heisenberg Anisotrope classique dont nous rappelons l'Hamiltonien en l'absence de champ magnétique :

$$H_{HA} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{u}_n . \vec{u}_{n+1} - DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} {u_{n,z}}^2 \qquad \text{(II.1)}$$

Nous rappelons que les paramètres J et D décrivent respectivement les interactions d'échange entre deux spins premiers voisins et l'anisotropie magnétique que nous choisissons positive pour décrire le cas d'un axe de facile aimantation. Les spins ont pour valeur S et le vecteur unitaire $\overrightarrow{u_n}$ donne la direction du $n^{ème}$ spin de la chaîne.

Ce modèle de chaîne de spins a permis à Barbara[1, 2] de mettre en évidence deux types de configuration de paroi dans les chaînes de spins en fonction du rapport D/J*. Lorsque $D \ll J$, les parois reliant deux domaines d'aimantations opposées sont larges au sens ou elles impliquent un grand nombre de spins. L'énergie de telles parois dans cette limite est exactement calculable et s'écrit $\Delta E = 4JS^2\sqrt{D/J}$. Lorsque $D > J$, il a été montré qu'il existe une valeur seuil $D/J = 4/3$ au delà de laquelle les parois sont strictement étroites (« type Ising »). Dans ces conditions, tout les spins sont alignés le long de l'axe de facile aimantation et l'énergie de paroi, donnée par le modèle d'Ising, vaut $\Delta_\xi = 4JS^2$. Ces résultats montrent, qu'en fonction du rapport D/J, il est important de connaître la forme et l'énergie des parois avant de les inclure dans l'interprétation de la dynamique des chaînes aimants.

Inspirés par la grande variété de chaînes aimants synthétisées à ce jour, nous nous intéresserons dans ce chapitre à des chaînes de spins de différentes topologies magnétiques†. Nous commencerons par reprendre le cas de la chaîne régulière[3, 4] **(Figure II.1 a)** étudiée par Barbara car il s'agit d'un exemple simple permettant d'introduire la méthodologie qui sera employée dans la suite. Nous étudierons ensuite une chaîne ferrimagnétique mixte[5] **(Figure II.1 b)** où alternent spins isotropes et anisotropes. Dans la dernière partie, nous généraliserons la chaîne ferromagnétique au cas de la chaîne cantée[6] **(Figure II.1 c)** qui possède deux types de sites avec des axes de facile aimantation d'orientation différente. En pratique, cette dernière topologie est très répandue expérimentalement. En effet, l'anisotropie magnétique est généralement obtenue dans des structures de basse symétrie. Or, cette condition de basse symétrie ne favorise pas la cristallisation des chaînes. De ce fait, l'introduction de canting entre les unités magnétique est courante lors du processus de cristallisation du matériau.

* Les notations W et K dans les travaux de Barbara correspondent respectivement à nos paramètres J et D.
† Les différentes topologies magnétiques sont illustrées en références à des exemples expérimentaux.

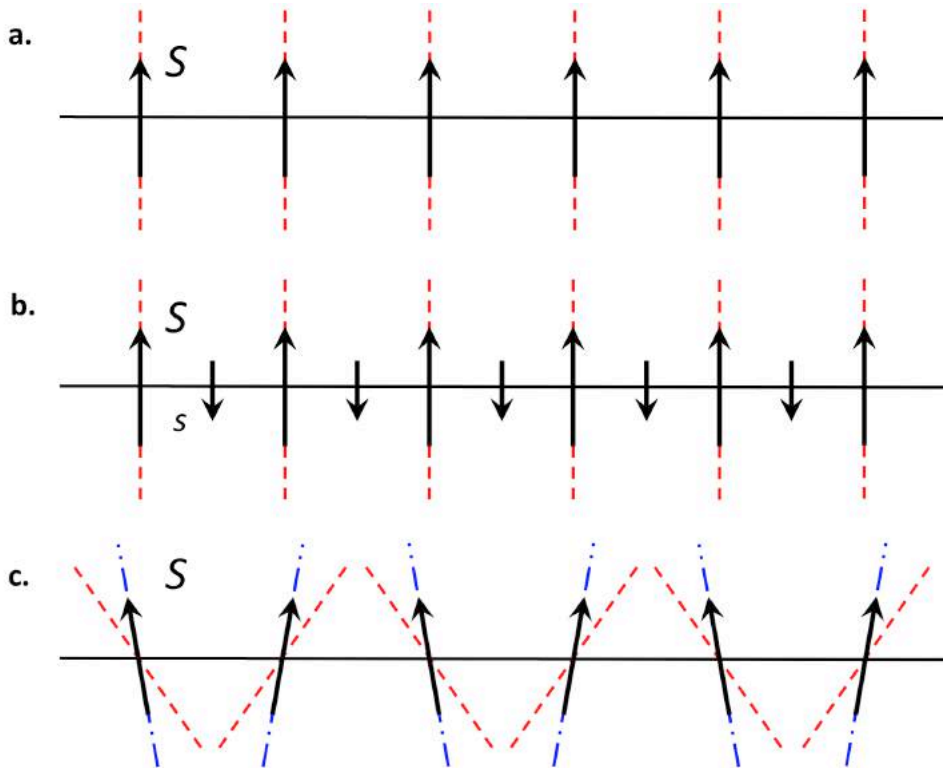

Figure II.1 Représentation des différentes topologies magnétiques étudiées : la chaîne ferromagnétique régulière **(a)**, ferrimagnétique mixte **(b)** et cantée **(c)**. *S* et *s* sont les spins anisotropes et isotropes, les tirets rouges symbolisent les axes de facile aimantation. Dans les cas cantés, les orientations d'équilibre sont représentées par des tirets mixtes bleus

II.1. La chaîne ferromagnétique régulière

Nous décrivons le cas d'une chaîne ferromagnétique régulière possédant un axe de facile aimantation. En accord avec l'Hamiltonien (II.1), l'intégrale d'échange J et l'anisotropie magnétique D sont prises positives pour décrire ce système. La distance entre deux spins définit le paramètre de maille d de la chaîne. Pour calculer l'énergie de la chaîne infinie, nous introduisons l'angle θ_n décrivant dans cette topologie l'écart du $n^{ème}$ spin à la direction de l'axe de facile aimantation **(Figure II.2)** :

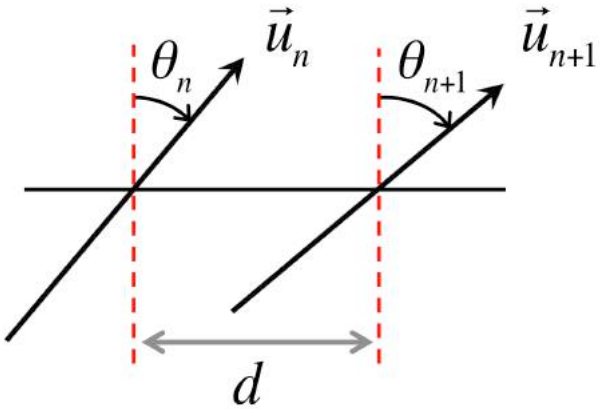

Figure II.2 Définition de l'angle θ_n dans le cas de la chaîne ferromagnétique régulière de paramètre de maille d. Les tirets rouges symbolisent la direction de l'axe de facile aimantation.

L'énergie de la chaîne régulière peut alors être déduite de l'Hamiltonien (II.1) en fonction des variables θ_n :

$$E = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \cos\ (\theta_n - \theta_{n+1}) + DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.2)}$$

Il existe deux solutions d'équilibre correspondants aux minima absolus de cette énergie. Celles-ci décrivent un domaine dans lequel tous les spins sont alignés avec l'axe facile (l'une de ces deux solutions est schématisée dans la **Figure II.1 a**, la deuxième se déduit de la première en retournant tous les spins). Cependant, si nous imposons la présence de deux domaines d'aimantations opposées dans la chaîne, il existe alors une paroi d'énergie finie reliant ceux-ci.

Dans la suite, la détermination des propriétés de paroi dans la chaîne ferromagnétique sera faite à la fois analytiquement et numériquement. L'approche analytique qui sera présentée est celle introduite par Barbara en 1973[1]. Nous confirmerons ensuite les résultats obtenus analytiquement par une approche numérique du problème permettant d'obtenir les propriétés de paroi sans approximation. Enfin, nous discuterons la présence d'une transition de phase du second ordre sur le profil de paroi mise en évidence par l'évolution de l'énergie de paroi en fonction du rapport D/J.

II.1.1. Approche analytique

La détermination du profil et de l'énergie de paroi dans la chaîne ferromagnétique a été introduite par Barbara en 1973[1, 2]. Tout au long de ce chapitre, nous nous servirons de ces travaux comme bases pour l'étude de chaîne de spins de

topologie magnétique complexe. Dans ce contexte, nous commencerons donc par présenter les méthodes qu'il a utilisées ainsi que les principaux résultats qu'il a obtenus.

L'énergie de la paroi est calculée en retranchant l'énergie de la chaîne infinie sans paroi (**Figure II.1 a**) à l'équation (II.2) :

$$\frac{\Delta E}{2JS^2} = \sum_{-\infty}^{+\infty}[1-\cos(\theta_n-\theta_{n+1})] + \frac{D}{2J}\sum_{-\infty}^{+\infty}\sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.3)}$$

Le profil (ou encore la forme) de cette paroi est donné par l'ensemble des θ_n minimisant l'énergie (II.3). Le profil doit donc être une solution du système des équations de minimisation :

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial \theta_n} = \sin(\theta_n-\theta_{n+1}) + \sin(\theta_n-\theta_{n-1}) + \frac{D}{2J}\sin(2\theta_n) = 0 \qquad \text{(II.4)}$$

La paroi d'énergie minimale est symétrique et centrée entre deux spins. Dans la suite, la numérotation des spins est choisie de façon à ce que le premier spin après le centre de la paroi soit le spin « zéro »*. La suite de cette approche analytique est divisée en trois sous-sections. Les deux premières seront consacrées à la détermination du profil et de l'énergie de paroi dans les deux limites du rapport D/J. Dans la dernière sous-section, il sera proposé une fonction d'essai décrivant le profil de paroi pour les valeurs intermédiaires du rapport D/J.

II.1.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$

Dans la limite où l'anisotropie magnétique est forte devant l'échange ($D \gg J$), il est très défavorable pour un spin de s'écarter de l'axe de facile aimantation. Dans ces conditions, les valeurs θ_n sont proches de zéro ce qui permet de linéariser le système des équations angulaires (II.4) :

$$2\left(1+\frac{D}{2J}\right)\theta_n = \theta_{n-1} + \theta_{n+1} \qquad \text{(II.5)}$$

La solution de l'équation (II.5) est un profil exponentiel décroissant caractérisé par le paramètre ψ et l'angle θ_0 :

$$\theta_n = \theta_0 e^{-n\psi} \qquad \text{avec} \qquad \cosh(\psi) = \left(\frac{D}{2J}\right) + 1 \qquad \text{(II.6)}$$

L'équation angulaire au centre de la paroi† devient :

$$(\cosh(\psi)-2)\sin(2\theta_0) + \sin\left(\theta_0\left(1-e^{-\psi}\right)\right) = 0 \qquad \text{(II.7)}$$

L'équation (II.7) possède la solution $\theta_0 = 0°$ quelle que soit la valeur de ψ. En outre, une solution non nulle est obtenue pour certaines valeurs de ψ. Pour l'expliciter, une expression de ${\theta_0}^2$ dans la limite paroi étroite peut être obtenue par le développement à l'ordre 3 de l'équation précédente.

* Dans ces conditions, la relation de symétrie entre les spins de part et d'autre du centre de la paroi s'écrit : $\theta_{-n-1} = \pi - \theta_n$

† Il s'agit ici de l'équation (II.4) prise pour $n = 0$ avec θ_{-1} donné par la relation de symétrie et θ_1 par l'équation du profil (II.6).

$$\theta_0{}^2 = \frac{6\left(e^{\psi} - 3\right)}{8(\cosh(\psi) - 2) + (1 - e^{-\psi})^3} \tag{II.8}$$

Ce développement donne une valeur physique (i.e. positive) de $\theta_0{}^2$ jusqu'à la valeur seuil $\psi^* = \ln(3)$ à partir de laquelle le numérateur change de signe. Grâce à la définition de ψ donnée dans l'équation (II.6), ce seuil peut être calculé en fonction du rapport D/J et vaut $(D/J)^* = 4/3$. Lorsque $D/J > 4/3$, il n'existe qu'une solution pour minimiser l'énergie qui est $\theta_0 = 0°$. Dans ce cas, nous retrouvons les parois strictement étroites d'énergie $\Delta E = 4JS^2$ caractéristiques du modèle d'Ising. Le passage de $\theta_0 \neq 0°$ à $\theta_0 = 0°$ a été décrit par Lajzerowicz[7] comme une transition de phase du second ordre. Nous discuterons cette transition dans la section II.1.3.

II.1.1.2. Limite paroi large, $D \ll J$

Lorsque l'anisotropie magnétique est faible devant l'échange, deux spins consécutifs ont des orientations voisines de manière à diminuer l'énergie d'échange au sein de la paroi. Ceci entraîne donc l'élargissement des parois sur de nombreux sites à mesure que le rapport D/J diminue. Le système des équations angulaires (II.4) peut alors être linéarisé en tenant compte de la faible différence entre les angles associés à deux spins consécutifs :

$$2\theta_n - \theta_{n+1} - \theta_{n-1} + \frac{D}{2J}\sin(2\theta_n) = 0 \tag{II.9}$$

Dans ces conditions, les variables θ_n peuvent être considérées comme continues ce qui permet d'introduire les expressions suivantes pour θ_{n-1} et θ_{n+1} :

$$\theta_{n-1} = \theta_n - \frac{d\theta_n}{du} + \frac{d^2\theta_n}{2du^2} \qquad \theta_{n+1} = \theta_n + \frac{d\theta_n}{du} + \frac{d^2\theta_n}{2du^2} \tag{II.10}$$

Avec u la distance au centre de la paroi en unité du paramètre de maille d. Ces relations conduisent alors à la limite continue de l'équation (II.9) :

$$\frac{d^2\theta}{du^2} = \frac{D}{2J}\sin(2\theta) \tag{II.11}$$

L'équation (II.11) est intégrée une première fois* :

$$\frac{d\theta}{du} = \sqrt{\frac{D}{J}}\sin(\theta) \tag{II.12}$$

La deuxième intégration mène à l'expression du profil de paroi compatible avec les conditions aux limites† lorsque $D \gg J$:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \mathrm{e}^{-u\sqrt{\frac{D}{J}}} \tag{II.13}$$

* Le gradient $\mathrm{d}\theta/\mathrm{du}$ est nul pour $u = \pm\infty$

† Nous choisissons de décrire une paroi variant entre 180° et 0° dans le sens u croissant.

La détermination du profil permet de calculer l'énergie de paroi dans la limite $D \ll J$. La limite continue de cette énergie s'obtient à partir de l'équation (II.3) à l'aide des relations (II.10) et (II.12) :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{2JS^2} = \frac{1}{2}\int \left(\frac{d\theta}{du}\right)^2 du + \frac{D}{2J}\int \sin^2(\theta)\, du = \frac{D}{J}\int \sin^2(\theta)\, du \qquad \text{(II.14)}$$

Cette intégrale dépend de $\sin(\theta)$ dont l'expression se déduit du profil (II.13) :

$$\sin(\theta) = \frac{2\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{1+\tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \left(\cosh\left(u\sqrt{D/J}\right)\right)^{-1} \qquad \text{(II.15)}$$

Avec le changement de variable $x = u\sqrt{D/J}$, l'énergie de paroi s'écrit sous une forme directement intégrable :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{2JS^2} = \sqrt{\frac{D}{J}}\int \frac{dx}{\cosh^2(x)} \qquad \text{(II.16)}$$

Enfin la limite asymptotique de l'énergie de paroi lorsque $D \ll J$ est obtenue* :

$$\frac{\Delta E_{large}}{4JS^2} = \sqrt{\frac{D}{J}} \qquad \text{(II.17)}$$

II.1.1.3. <u>Profil de paroi entre les deux limites</u>

Suite au calcul du profil de paroi dans les limites $D \gg J$ et $D \ll J$, Barbara s'est intéressé à trouver une fonction d'essai représentative du profil quelque soit la valeur du rapport D/J. Il propose alors une fonction dont la forme est compatible avec les deux limites précédentes :

$$\tan\left(\frac{\theta_n}{2}\right) = \mathrm{e}^{-(n\pm n_0)\psi} \qquad \text{(II.18)}$$

Avec le paramètre n_0 qui caractérise la discontinuité au centre de la paroi. Ce paramètre peut être déterminé en remplaçant la fonction précédente dans l'équation angulaire au centre de la paroi. Le profil de paroi est alors complètement déterminé de manière analytique. Dans la suite, nous considérerons une écriture équivalente de cette fonction d'essai faisant intervenir l'angle θ_0 :

$$\tan\left(\frac{\theta_n}{2}\right) = \tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right)\mathrm{e}^{-n\psi} \qquad \text{(II.19)}$$

Il est facile de retrouver le profil (II.6) obtenu dans la limite paroi étroite à partir de cette fonction en la linéarisant pour θ_n petit. Du coté paroi large, le profil (II.13) est également vérifié puisque $\tan(\theta_0/2)$ tend vers 1 et que $\sqrt{D/J}$ est la limite de ψ lorsque D/J est petit†.

* L'intégrale dans l'équation (II.16) est exactement connue grâce à la relation : $1/\cosh^2(x) = d\tanh(x)/dx$

† Ce résultat est obtenu grâce au développement limité à l'ordre deux de $\cosh(\psi)$ dans l'équation (II.6).

Dans la section suivante, nous développerons une méthode numérique permettant de calculer le profil et l'énergie de paroi quelque soit la valeur du rapport D/J. De la même façon que Barbara*, nous pourrons vérifier la validité de notre méthode dans les limites $D \gg J$ et $D \ll J$ grâce aux développements analytiques précédents.

II.1.2. Approche numérique

Afin de faire le lien entre les deux limites analytiques présentées précédemment, nous pouvons nous appuyer sur une résolution numérique du système des équations angulaires (II.4). Nous employons pour cela une méthode itérative de type Newton-Raphson mise en œuvre à l'aide du logiciel libre de calcul numérique Scilab†. Le profil ainsi obtenu nous permet de calculer l'énergie de paroi par le biais de l'équation (II.3). Les résultats obtenus seront alors comparés à ceux déduits de l'approche analytique.

II.1.2.1. Méthode numérique

Nous décrivons ici la méthode numérique nous permettant de calculer le profil et l'énergie de paroi d'une chaîne de spins infinie. Dans le cas d'une chaîne régulière, celle-ci consiste à résoudre le système (II.4) par affinage itératif d'un profil d'essai comprenant $(2N+2)$ spins. Nous définissons le vecteur x_p contenant le profil affiné p fois :

$$x_p = \begin{pmatrix} \theta_{-N-1} \\ \vdots \\ \theta_N \end{pmatrix} \tag{II.20}$$

Nous introduisons également les variables f_n évaluant chacune des $(2N+2)$ équations du système (II.4) :

$$f_n = \sin(\theta_n - \theta_{n+1}) + \sin(\theta_n - \theta_{n-1}) + \frac{D}{2J}\sin(2\theta_n) \tag{II.21}$$

Nous stockons ensuite ces valeurs au sein du vecteur F_p :

$$F_p = \begin{pmatrix} f_{-N-1} \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} \tag{II.22}$$

La suite de la méthode peut être illustrée graphiquement dans le cas d'un raisonnement à une dimension **(Figure II.3)**. Dans ce cas, f est une fonction de la seule variable θ et le problème se résume à en chercher la racine. Le choix d'une première valeur de θ $\left(\theta_{p=0}\right)$ nous permet de calculer la valeur de f associée. Nous traçons alors la tangente de f en ce point et nous en déterminons l'intersection avec l'axe des abscisses. Celle-ci nous définit une nouvelle valeur de θ $\left(\theta_{p=1}\right)$ associée à un autre point de la fonction f à partir duquel nous pouvons réitérer l'opération précédente jusqu'à converger à la racine de f.

* Barbara a par exemple vérifié la validité de sa fonction d'essai en comparant les valeurs des premiers angles du profil obtenues par cette fonction à celles obtenues par une résolution numérique du système des équations angulaires (II.4).

† http://www.scilab.org

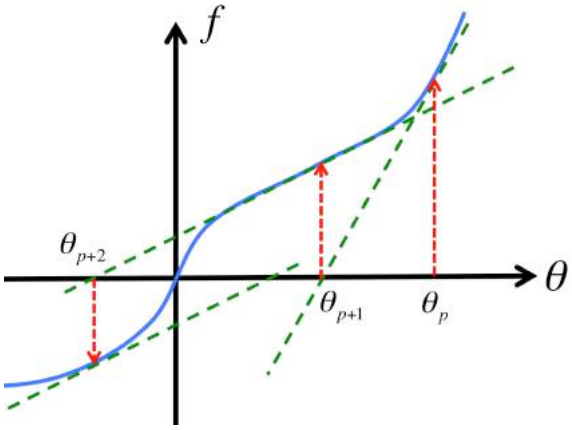

Figure II.3 Illustration du fonctionnement de la méthode de Newton-Raphson à une dimension. Chaque itération du calcul rapproche la valeur affinée de θ de la racine de la fonction f.

Cette méthode se généralise directement à $(2N+2)$ dimensions en écrivant l'équation de la tangente en fonction des vecteurs x_p et F_p :

$$F_{p+1} = F_p + F'_p\left(x_{p+1} - x_p\right) \tag{II.23}$$

Avec F'_p la matrice Jacobienne de l'énergie de la chaîne dont le terme (i,j) est défini par la dérivée partielle $\partial F_p(i)/\partial x_p(j)$. Nous cherchons alors le vecteur $X_p = \left(x_{p+1} - x_p\right)$ tel que le vecteur F_{p+1} soit nul :

$$X_p = \left(F'_p\right)^{-1} F_p \tag{II.24}$$

L'inversion numérique de la Jacobienne peut se révéler très couteuse en terme de temps de calcul et de mémoire nécessaire. Nous préférons alors utiliser l'astuce consistant à résoudre le système linéaire suivant :

$$F'_p X_p = F_p \tag{II.25}$$

Le vecteur X_p nous permet alors de calculer le profil de la paroi affiné $(p+1)$ fois. Nous considérons la convergence du profil atteinte lorsque toutes les composantes du vecteur F_p sont inférieures en valeur absolue à un critère $\varepsilon_F = 1.10^{-4}$. Enfin, nous calculons ΔE_N l'énergie de la paroi comprenant $(2N+2)$ spins en introduisant le profil affiné dans l'équation (II.3). Afin de déterminer la valeur de cette énergie dans le cas d'une chaîne de spin infinie, nous répétons cette méthode en imposant un plus grand nombre de spins dans la paroi. Nous estimons alors que l'énergie de paroi dans la chaîne infinie est obtenue avec une bonne précision lorsque le critère de convergence $\varepsilon_{\Delta E} = |\Delta E_N - \Delta E_{N-1}|/\Delta E_N$ devient inférieur à 1.10^{-3}.

Le choix du profil de départ x_0 peut se révéler délicat pour des valeurs intermédiaires de D/J. Pour y remédier, la méthode consiste à réaliser plusieurs calculs à différentes valeurs du rapport D/J, en partant d'une limite ou le profil est connu analytiquement* ($D \gg J$ ou $D \ll J$), pour atteindre la valeur de D/J recherchée. Lors de chaque calcul, nous utilisons comme profil de départ x_0 le profil affiné à l'étape précédente. Nous tirons ainsi profit de la continuité dans l'évolution du profil de paroi pour des valeurs proches du rapport D/J.

* Le premier profil de départ peut par exemple être donné par la fonction d'essai $\tan(\theta_n/2) = \tan(\theta_0/2)\,\mathrm{e}^{-n\psi}$ en prenant $\theta_0 = \pi/2$ si le calcul débute par les petites les petites valeurs de D/J.

Cette méthode s'appuyant uniquement sur la résolution du système des équations angulaires, nous pouvons donc facilement la généraliser aux différentes topologies abordées dans la suite de ce chapitre.

II.1.2.2. Résultats numériques

La méthode numérique présentée précédemment nous permet de calculer les profils de paroi dans la chaîne ferromagnétique régulière à différentes valeurs du rapport D/J :

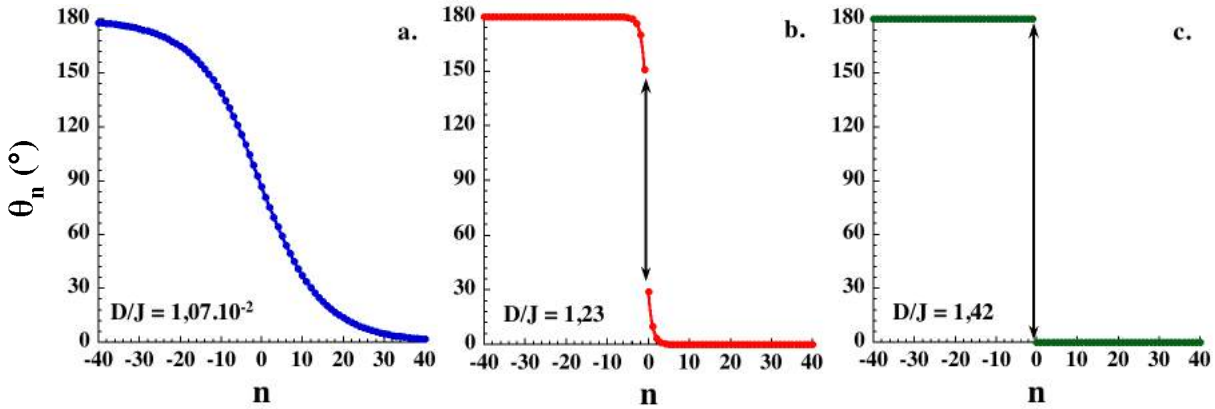

Figure II.4 Profils de paroi obtenus numériquement dans les cas paroi large **(a)**, paroi étroite **(b)** et paroi strictement étroite **(c)**. Les doubles flèches noires montrent l'amplitude du saut angulaire au centre de la paroi dans les cas étroit et strictement étroit. Les profils large et étroit sont paramétrés par la fonction d'essai (II.19).

	$D/J = 1,07.10^{-2}$		$D/J = 1,23$	
	D/J	θ_0 (°)	D/J	θ_0 (°)
Calcul	1,07.10-2	87,0	1,23	29,0
Paramétrage	1,08.10-2	87,0	1,28	29,0

Tableaux II.1 Comparaisons des valeurs obtenues par le calcul numérique aux paramétrages des profils de paroi à l'aide de la fonction d'essai (II.19) **(Figure II.4)**.

Le cas de la paroi large **(Figure II.4 a)** est illustré par un calcul à $D/J = 1{,}07.10^{-2}$ montrant un profil s'étendant sur plus de 80 sites. Le paramétrage de celui-ci par la fonction d'essai (II.19) aboutit à un très bon accord entre les valeurs calculées et paramétrées de D/J et θ_0. Dans le cas de la paroi étroite **(Figure II.4 b)**, illustrée par le calcul à $D/J = 1{,}23$, le profil ne s'étend plus que sur une dizaine de sites et il apparaît une forte discontinuité angulaire au centre de la paroi. Cette discontinuité répond à la nécessité de minimiser la contribution de l'anisotropie dans l'énergie de paroi lorsque $D > J$. Le paramétrage de chaque moitié de la paroi par la fonction d'essai (II.19) converge vers des valeurs de D/J et θ_0 proches de celles calculées. La qualité du paramétrage des deux profils précédents par la fonction d'essai nous permet de confirmer que cette dernière est particulièrement adaptée pour décrire le profil de paroi à toutes valeurs du rapport D/J. Le dernier cas pour lequel $D/J = 1{,}42$ (au dessus de la valeur seuil $(D/J)^* = 4/3$) correspond à la paroi strictement étroite **(Figure II.4 c)**, caractéristique du modèle d'Ising, pour lequel tous les spins sont alignés à l'axe de facile aimantation.

A partir des profils numériques, nous pouvons déterminer la variation de l'angle θ_0 sur l'intégralité du domaine en D/J **(Figure II.5)**.

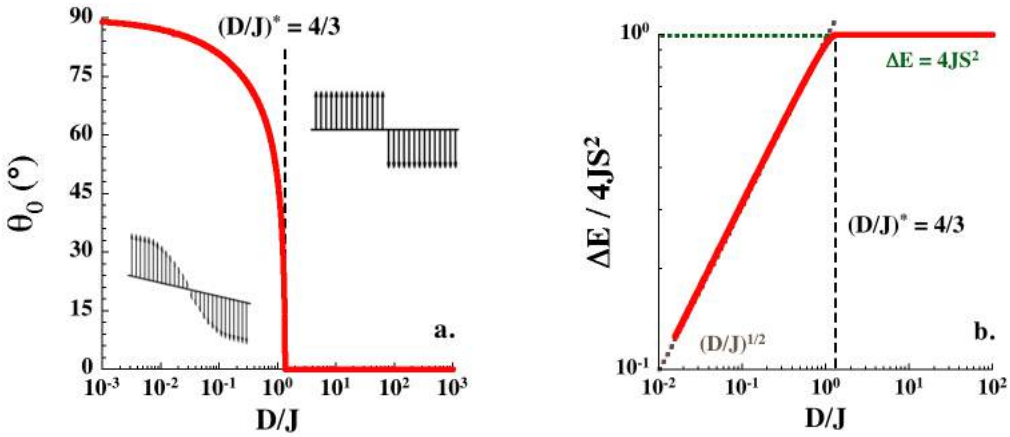

Figure II.5 Evolution de l'angle θ_0 obtenue numériquement en fonction du rapport D/J **(a)**. Les encarts représentent les situations de paroi large et de paroi strictement étroite. Energie de paroi obtenue par le calcul numérique dans le cas de la chaîne ferromagnétique régulière **(b)**. La ligne pointillée donne la dépendance en $\sqrt{D/J}$ attendue par le calcul de la limite asymptotique (II.17). Les tirets noirs indiquent le seuil $(D/J)^* = 4/3$.

Les développements analytiques ont mis en avant la présence d'un seuil pour $D/J = 4/3$ et une évolution singulière de θ_0 au voisinage de celui-ci **(Figure II.5 a)**. Ces résultats numériques confirment ces propriétés en montrant que le paramètre θ_0 devient brusquement nul au delà du seuil. Ce résultat semble proche de l'évolution d'un paramètre d'ordre d'une transition de phase du second ordre s'accompagnant d'une brisure spontanée* de la symétrie du problème. Dans le domaine $D/J > 4/3$, θ_0 est toujours nul, ce qui implique que l'orientation de chaque spin respecte la symétrie suivant l'axe de facile aimantation. Au contraire, lorsque $D/J < 4/3$, θ_0 devient non nul brisant ainsi la symétrie suivant l'axe de facile aimantation par l'introduction d'une composante transverse dans l'orientation des spins. Nous continuerons la discussion en terme de transition de phases dans la section suivante.

Le seuil apparaît également sur l'énergie de paroi qui se divise en deux domaines de part et d'autre de celui-ci **(Figure II.5 b)**. Lorsque $D/J < 4/3$ l'énergie de paroi varie approximativement comme $\sqrt{D/J}$ tandis qu'elle est égale à $4JS^2$ pour $D/J > 4/3$. Ces résultats numériques sont donc en parfait accord à la fois avec la limite asymptotique de l'énergie en paroi large (II.17) et l'énergie d'une paroi de type Ising $\Delta E_{étroit} = 4JS^2$.

Analytiquement, nous pouvons étudier le voisinage du seuil sous la forme d'un développement de Landau[8, 9]. Cette approche est développée dans la section suivante.

II.1.3. Au voisinage du seuil

Dans le paragraphe précédent, nous avons mentionné le fait que θ_0 semble se comporter comme le paramètre d'ordre d'une transition de phases du second ordre. Dans l'esprit d'une théorie de type Landau[8, 9], nous pouvons décrire cette transition grâce au développement de l'énergie de paroi en puissance du paramètre d'ordre. En profitant de la symétrie de la paroi, nous écrivons une expression de l'énergie sommée de 0 à $+\infty$† à partir de l'équation (II.3) :

$$\frac{\Delta E}{4JS^2} = \frac{1+\cos\,(2\theta_0)}{2} + \sum_{0}^{+\infty}[1-\cos(\theta_n-\theta_{n+1})] + \frac{D}{2J}\sum_{0}^{+\infty}\sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.26)}$$

* En l'absence du champ conjugué du paramètre d'ordre

† Le terme d'interaction entre les 1er spins de part et d'autre de la paroi est traité en dehors de la somme

Nous développons ensuite cette expression au second ordre en θ_n:

$$\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = 1 - {\theta_0}^2 + \sum_0^{+\infty} \frac{(\theta_n - \theta_{n+1})^2}{2} + \frac{D}{2J} \sum_0^{+\infty} {\theta_n}^2 \qquad \text{(II.27)}$$

L'introduction dans l'équation (II.27) du profil exponentiel (II.6) met en jeu des sommes de suites géométriques exactement calculables. L'énergie de paroi dans la limite $D > J$ s'écrit alors en fonction du paramètre d'ordre θ_0, de ψ et du coefficient du terme d'ordre 4 inconnu analytiquement mais supposé constant et positif* (cette supposition est vérifiée numériquement dans la suite) :

$$\frac{\Delta E_{étroite}}{4JS^2} = 1 + {\theta_0}^2 \frac{\left(e^{\psi} - 3\right)}{2} + \frac{B}{4} {\theta_0}^4 \qquad \text{(II.28)}$$

Ce développement en puissances paires du paramètre d'ordre est cohérent avec la description d'une transition de phases du second ordre. Nous remarquons également que le coefficient du terme de second ordre change de signe au seuil $(D/J)^* = 4/3$† révélant la présence d'un point critique à cette valeur du rapport D/J. Lorsque $D/J < 4/3$, le terme du second ordre est négatif et la minimisation de l'énergie de paroi donne l'expression de θ_0 en fonction des coefficient d'ordre 2 et 4 :

$$\overline{\theta_0} = \sqrt{\frac{(3 - e^{\psi})}{B}} \qquad \text{(II.29)}$$

Le paramétrage de θ_0 au voisinage du point critique par l'équation précédente **(Figure II.6 a)** permet de vérifier que le coefficient B est positif ($B = 1{,}23.10^{-4}$), confirmant que le seuil observé aussi bien sur l'évolution de θ_0 que sur celle de l'énergie de paroi correspond à un point critique de coordonnée $(D/J)_C = 4/3$‡ :

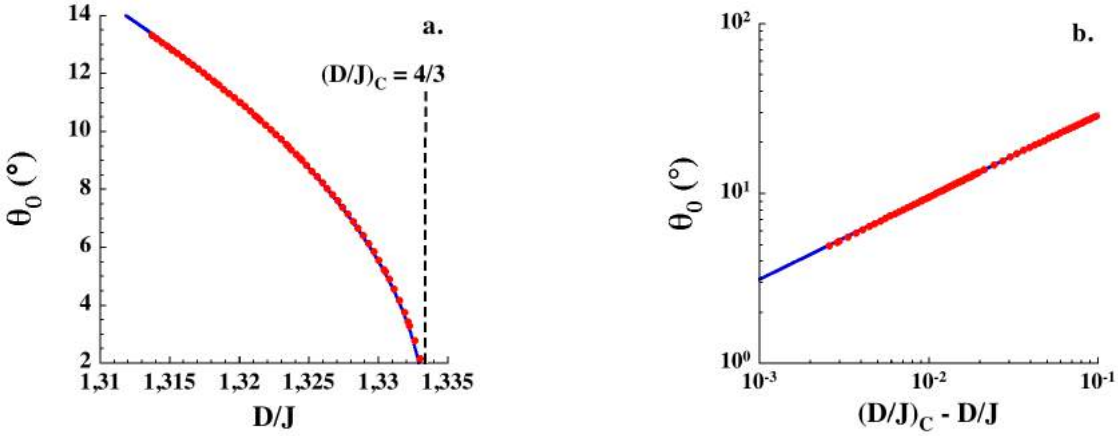

Figure II.6 Paramétrage du coefficient d'ordre 4 en θ_0 par l'équation (II.29) donnant $B = 1{,}23.10^{-4}$ **(a)**. Paramétrage de l'exposant critique de θ_0 par l'expression $a * [(D/J)_C - (D/J)]^{1/2}$ donnant $a = 93{,}6$ **(b).**

Nous vérifions également l'exposant critique de θ_0 en paramétrant celui-ci en $[(D/J)_C - (D/J)]^{1/2}$ **(Figure II.6 b)** ce qui est cohérent avec une approximation de type champ

* Le développement ne peut être poursuivi à l'ordre 4 car le profil de paroi n'est connu qu'à l'ordre 1. Le coefficient B doit cependant être positif pour décrire une transition de phases du second ordre.

† Le terme de second ordre s'annule lorsque $\psi^* = \ln(3)$. A l'aide de l'équation (II.6), nous pouvons montrer que cette valeur correspond exactement à $(D/J)^* = 4/3$.

‡ Un coefficient B négatif aurait rendu nécessaire le développement de l'énergie au moins à l'ordre 6. Ceci peut entrainer un déplacement de la valeur critique de D/J ainsi que l'apparition d'un point tricritique.

moyen. Ce point critique à déjà été mis en évidence par Lajzerowicz[7] dans le cas du modèle « XY » décrivant une chaîne ferromagnétique régulière possédant un plan d'aimantation facile ($D < 0$ dans le formalisme de l'Hamiltonien (II.1)).

Sachant le paramètre B positif, nous pouvons déterminer que lorsque $D/J > 4/3$, $\theta_0 = 0°$ est l'unique solution de la minimisation de l'énergie (II.28) en accord avec les résultats numériques et analytiques précédents. Ce développement de Landau est donc parfaitement adapté à la description de la transition de phases du second ordre sur le profil de paroi de la chaîne ferromagnétique régulière.

Tout au long de cette partie, nous avons introduit les outils nécessaires à l'étude des parois dans les chaînes de spins. Dans la suite du chapitre nous allons appliquer ceux-ci à des chaînes de topologies plus complexes.

II.2. Chaîne ferrimagnétique mixte

La chaîne ferrimagnétique mixte est caractérisée par une alternance de spins anisotropes S et isotropes s. Nous montrerons que ces derniers peuvent indifféremment être considérés comme des spins classiques ou quantiques. Dans une approche classique, nous décrivons l'orientation des différents spins en leur associant les angles θ_n pour les spins anisotropes et κ_n pour les isotropes :

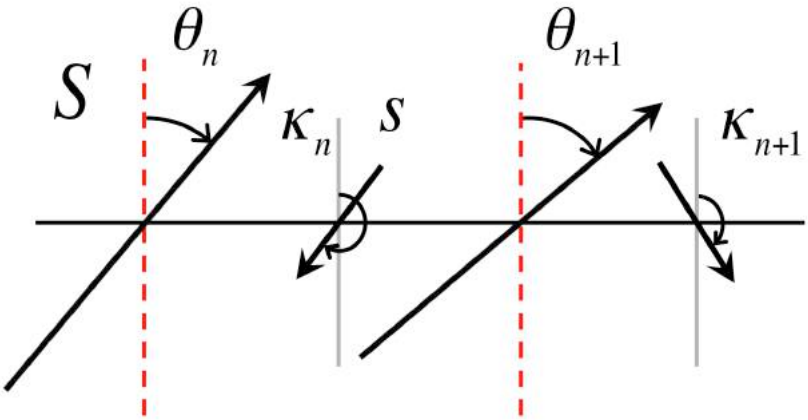

Figure II.7 Définition des angles θ_n décrivant l'orientation des spins anisotropes S mesurés à partir de l'axe facile (tirets rouges). L'orientation des spins isotropes s est donnée par les angles κ_n mesurés à partir de la normale (lignes continues grises) choisie colinéaire à l'axe de facile aimantation.

Dans le cas d'interactions antiferromagnétiques, le paramètre J est négatif. Afin d'éviter toute ambiguïté de signe, nous utiliserons la valeur absolue du paramètre d'échange et nous adapterons les équations pour qu'elles décrivent le cas antiferromagnétique. L'énergie de la chaîne ferrimagnétique mixte infinie se déduit de l'Hamiltonien (II.1) :

$$E = 2|J|Ss\sum_{-\infty}^{+\infty}\cos\,(\theta_n - \kappa_n) + \cos\,(\kappa_n - \theta_{n+1}) + DS^2\sum_{-\infty}^{+\infty}\sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.30)}$$

La contribution des spins isotropes à l'énergie de la chaîne se limite aux interactions d'échanges qu'ils ont avec les spins anisotropes. Les spins isotropes vont alors jouer le rôle de tampon entre les spins anisotropes pour minimiser ces interactions d'échange. Nous déduisons alors la relation liant les angles κ_n et θ_n par la minimisation de l'énergie (II.30) par rapport aux variables κ_n :

$$\kappa_n = \frac{\theta_n + \theta_{n+1}}{2} + \pi \qquad \text{(II.31)}$$

En remplaçant κ_n dans l'équation (II.30), nous obtenons une expression simplifiée de l'énergie de la chaîne ferrimagnétique mixte infinie très proche de celle obtenue dans le cas de la chaîne ferromagnétique régulière :

$$\bar{E} = -4|J|Ss\sum_{-\infty}^{+\infty}\cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right) + DS^2\sum_{-\infty}^{+\infty}\sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.32)}$$

Dans le cas où les spins isotropes sont considérés comme quantiques, nous nous ramenons à une approche proposée par Seiden[10] pour les chaînes d'Heisenberg alternant spins classiques et spins quantiques. Nous pouvons très simplement adapter celle-ci au cas d'une chaîne dont les spins classiques ont une anisotropie finie.

L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{-\infty}^{+\infty} H_n = 2|J| \sum_{-\infty}^{+\infty} \left|\vec{S}_n + \vec{S}_{n+1}\right| \vec{e}_n . \vec{s}_n - DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} {u_{n,z}}^2 \qquad \text{(II.33)}$$

Avec $\vec{e}_n$ la direction de quantification définie par la somme $\left(\vec{S}_n + \vec{S}_{n+1}\right)$ et $\vec{s}_n$ l'opérateur de spin quantique. Nous calculons la norme $\left|\vec{S}_n + \vec{S}_{n+1}\right|$ à partir de notre définition des angles θ_n donnée en **Figure II.7** :

$$\left|\vec{S}_n + \vec{S}_{n+1}\right| = 2S \cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right) \qquad \text{(II.34)}$$

Les spins quantiques étant séparés par des spins classiques, les opérateurs des premiers commutent et le calcul de l'énergie de la chaîne se résume à la diagonalisation de chaque Hamiltonien H_n. La diagonalisation de H_n consiste à trouver les valeurs propres de l'opérateur s_{ne} (la projection de l'opérateur $\vec{s}_n$ sur la direction de quantification $\vec{e}_n$) dans sa base propre $|s^2, s_{ne}\rangle$:

$$H_n = 4|J|S \cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right) s_{ne} - DS^2 {u_{n,z}}^2 \qquad \text{(II.35)}$$

En accord avec l'Hamiltonien (II.33), la valeur propre de l'opérateur s_{ne} conduisant au minimum de l'énergie d'échange est $-s$. La contribution anisotrope à l'énergie de la chaîne est inchangée par rapport au calcul précédent. La diagonalisation de H_n donne l'énergie ε_n associée à l'ensemble des spins (S_n, s_n, S_{n+1}) :

$$\varepsilon_n = -4|J|Ss \cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right) + DS^2 \sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.36)}$$

En sommant les ε_n, nous retrouvons alors l'expression de l'énergie de la chaîne (II.32) obtenue dans le cas où tous les spins sont considérés comme classiques. Dans la suite de cette partie, nous pouvons donc considérer indifféremment des spins isotropes classiques ou quantiques.

La minimisation de l'énergie de la chaîne (II.32) par rapport aux variables θ_n nous conduit au système des équations angulaires :

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \theta_n} = \sin\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta_n - \theta_{n-1}}{2}\right) + \frac{DS}{2|J|s} \sin(2\theta_n) = 0 \qquad \text{(II.37)}$$

Enfin, nous écrivons l'énergie d'une paroi de la chaîne ferrimagnétique mixte en retranchant à l'expression (II.32) l'énergie associée aux configurations d'équilibre **(Figure II.1 b)** de la chaîne infinie :

$$\frac{\Delta \bar{E}}{4|J|Ss} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - \cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right)\right] + \frac{DS}{4|J|s} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.38)}$$

La symétrie de la paroi* permet d'écrire celle-ci sous la forme de sommes de 0 à $+\infty$:

$$\frac{\Delta \bar{E}}{4|J|Ss} = 1 - \sin(\theta_0) + 2 \sum_{0}^{+\infty} \left[1 - \cos\left(\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{2}\right)\right] + \frac{DS}{2|J|s} \sum_{0}^{+\infty} \sin^2(\theta_n) \qquad \text{(II.39)}$$

* Dans ce cas, nous considérons que le centre de la paroi est situé sur un spin isotrope afin de conserver la relation de symétrie $\theta_{-n-1} = \pi - \theta_n$ entre les spins anisotropes.

La suite sera développée sur le modèle de ce que nous avons fait pour la chaîne ferromagnétique régulière. Nous commencerons par étudier la limite paroi étroite et nous discuterons de ce que devient le point critique de la chaîne régulière dans le cas de la chaîne mixte. Ensuite nous décrirons la limite paroi large et enfin nous comparerons ces deux limites analytiques aux résultats obtenus par l'approche numérique en terme de profil et d'énergie de paroi.

II.2.1. Limite paroi étroite, $DS \gg |J|s$

Dans la limite où l'anisotropie est grande devant l'échange, nous pouvons utiliser la même approximation que dans le cas de la chaîne régulière. Nous considérons donc les angles θ_n petits et nous linéarisons le système des équations angulaires (II.37) pour obtenir la relation entre les θ_n :

$$2\left(1+\frac{DS}{|J|s}\right)\theta_n = \theta_{n-1} + \theta_{n+1} \qquad \text{(II.40)}$$

De nouveau, l'équation (II.40) admet une solution exponentielle décroissante :

$$\theta_n = \theta_0 e^{-n\tilde{\psi}} \qquad \text{avec} \qquad \cosh(\tilde{\psi}) = \frac{DS}{|J|s} + 1 \qquad \text{(II.41)}$$

A l'aide du profil (II.41), nous développons l'énergie de paroi (II.39) au second ordre en θ_0 :

$$\frac{\overline{\Delta\bar{E}}}{4|J|Ss} = 1 - \theta_0 + \left(\frac{e^{\tilde{\psi}}-1}{2}\right)\frac{{\theta_0}^2}{2} \qquad \text{(II.42)}$$

Le terme d'ordre 2 en θ_0 est positif et tend vers 0 en même temps que $DS/|J|s$. Il ne pourra donc pas changer de signe, contrairement au cas de la chaîne ferromagnétique régulière. Cependant, la présence d'un terme de premier ordre en θ_0 exclue toute possibilité que $\theta_0 = 0°$ soit la solution minimisant l'énergie de paroi. La chaîne mixte ne possède donc ni point critique, ni paroi strictement étroite (« type Ising »), quelque soit la valeur du rapport $DS/|J|s$. Ce résultat est confirmé par la minimisation de cette énergie par rapport à θ_0 qui nous permet de déduire la valeur de ce dernier au minimum de l'énergie de paroi :

$$\overline{\theta_0} = \frac{2}{e^{\tilde{\psi}}-1} \qquad \text{(II.43)}$$

Cette expression montre que $\overline{\theta_0}$ n'est jamais strictement nul lorsque $\tilde{\psi}$ est grand.

La méthode numérique présentée dans la partie précédente peut être adaptée au cas de la chaîne mixte grâce au système des équations angulaires (II.37). Nous pouvons donc déterminer les profils de paroi de cette chaîne et en déduire l'évolution de l'angle θ_0 en fonction du rapport $DS/|J|s$ **(Figure II.8)**.

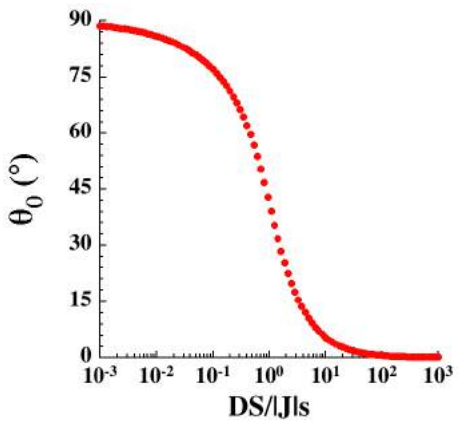

Figure II.8 Evolution de l'angle θ_0 en fonction du rapport $DS/|J|s$.

Nous notons l'absence de seuil au delà duquel $\theta_0 = 0°$ est solution de la minimisation de l'énergie de paroi. Ce résultat est donc cohérent avec les développements analytiques précédents.

Nous pouvons obtenir une expression simplifiée de l'énergie de paroi dans la limite paroi étroite en remplaçant $\overline{\theta_0}$ dans l'équation (II.42) :

$$\frac{\overline{\Delta\bar{E}}}{4|J|Ss} = 1 - \frac{1}{e^{\tilde{\psi}} - 1} \qquad \text{(II.44)}$$

Lorsque $DS \gg |J|s$, $e^{\tilde{\psi}}$ est grand devant 1 ce qui donne directement la limite asymptotique de l'énergie de paroi :

$$\Delta\bar{E}_{étroite} = 4|J|Ss \qquad \text{(II.45)}$$

II.2.2. Limite paroi large, $DS \ll |J|s$

Le profil de paroi dans la limite $DS \ll |J|s$ s'obtient en écrivant la limite continue du système des équations angulaires (II.37). Nous commençons par linéariser ce système en tenant compte de la faible différence entre les angles de deux spins anisotropes consécutifs dans cette limite :

$$\theta_n - \frac{\theta_{n+1} + \theta_{n-1}}{2} + \frac{DS}{2|J|s}\sin(2\theta_n) = 0 \qquad \text{(II.46)}$$

Nous écrivons la limite continue de cette équation en remplaçant θ_{n+1} et θ_{n-1} par la variable continue θ^* :

$$\frac{d^2\theta}{du^2} = \frac{DS}{|J|s}\sin(2\theta) \qquad \text{(II.47)}$$

Cette équation différentielle est équivalente à celle obtenue dans le cas de la chaîne régulière (II.11) au facteur $DS/|J|s$ près. Les conditions aux limites sur le profil étant également identiques, nous en déduisons la première intégration de l'équation (II.47) :

$$\frac{d\theta(u)}{du} = \sqrt{\frac{2DS}{|J|s}}\sin\big(\theta(u)\big) \qquad \text{(II.48)}$$

* Nous passons à la limite continue grâce aux relations : $\theta_{n-1} = \theta_n - \frac{d\theta_n}{du} + \frac{d^2\theta_n}{2du^2}$ et $\theta_{n+1} = \theta_n + \frac{d\theta_n}{du} + \frac{d^2\theta_n}{2du^2}$

La deuxième intégration conduit alors à l'expression du profil d'une paroi large :

$$\tan\left(\frac{\theta(u)}{2}\right) = e^{-u\sqrt{\frac{2DS}{|J|s}}} \qquad \text{(II.49)}$$

D'autre part, il est possible de discrétiser ce profil, sachant que $\sqrt{2DS/|J|s}$ est la limite de $\tilde{\psi}$ lorsque $DS/|J|s$ est petit, pour définir une fonction d'essai décrivant le profil de paroi entre les limites $DS \ll |J|s$ et $DS \gg |J|s$:

$$\tan\left(\frac{\theta_n}{2}\right) = \tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{-n\tilde{\psi}} \qquad \text{(II.50)}$$

L'énergie de paroi dans la limite $DS \ll |J|s$ est obtenue en prenant la limite continue de l'équation (II.38) :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4|J|Ss} = \frac{1}{8}\int\left(\frac{d\theta}{du}\right)^2 du + \frac{DS}{4|J|s}\int \sin^2(\theta)\, du = \frac{DS}{2|J|s}\int \sin^2(\theta)\, du \qquad \text{(II.51)}$$

Nous écrivons l'expression de $\sin(\theta)$ strictement équivalente au profil (II.49) :

$$\sin(\theta) = \left(\cosh\left(u\sqrt{{}^{2DS}/_{|J|s}}\right)\right)^{-1} \qquad \text{(II.52)}$$

En posant le changement de variable $x = u\sqrt{2DS/|J|s}$ nous écrivons l'énergie de paroi sous une forme directement intégrable :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4|J|Ss} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{DS}{2|J|s}}\int \frac{dx}{\cosh^2(x)} \qquad \text{(II.53)}$$

Enfin nous en déduisons la limite asymptotique de l'énergie de paroi lorsque $DS \ll |J|s$:

$$\Delta E_{large} = 4Ss\sqrt{\frac{D|J|S}{2s}} \qquad \text{(II.54)}$$

II.2.3. Résultats numériques

La méthode numérique, adaptée au cas de la chaîne mixte grâce aux équations (II.37), nous permet de calculer les profils de paroi à différentes valeurs de $DS/|J|s$:

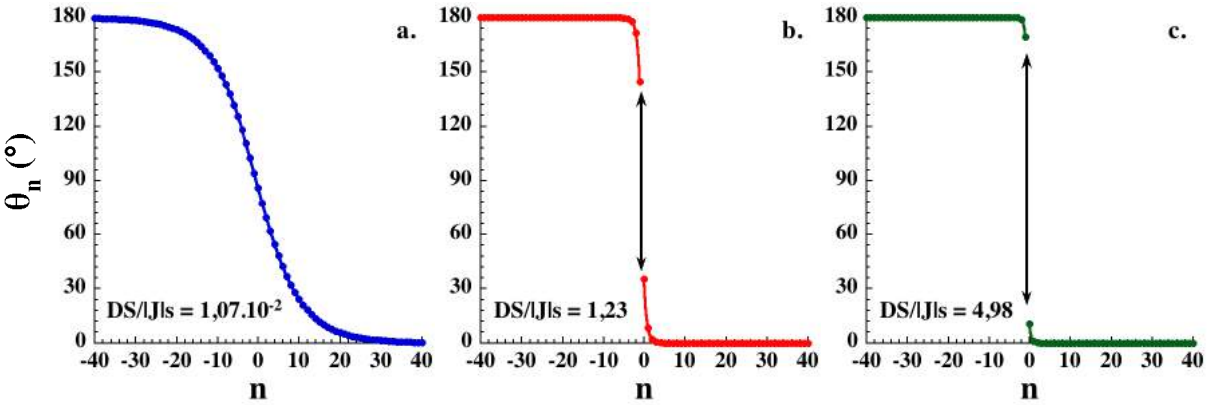

Figure II.9 Profils de paroi obtenus par le calcul numérique dans les cas paroi large **(a)** et paroi étroite **(b et c)**. Les doubles flèches noires montrent l'amplitude du saut angulaire au centre de la paroi dans les cas étroits. Les profils large et étroits sont paramétrés par la fonction d'essai (II.50). Les paramètres obtenus sont présentés dans le **Tableau II.2**.

	$DS/\lvert J\rvert s = 1,07.10^{-2}$		$DS/\lvert J\rvert s = 1,23$		$DS/\lvert J\rvert s = 4,98$	
	$DS/\lvert J\rvert s$	θ_0 (°)	$DS/\lvert J\rvert s$	θ_0 (°)	$DS/\lvert J\rvert s$	θ_0 (°)
Calcul	$1,07.10^{-2}$	85,8	1,23	35,4	4,98	10,6
Paramétrage	$1,08.10^{-2}$	85,8	1,29	35,4	5,00	10,6

Tableau II.2 Comparaisons des valeurs obtenues par le calcul numérique aux paramétrages des profils de paroi par la fonction d'essai (II.50) **(Figure II.9)**.

Les profils obtenus sont semblables à ceux calculés dans le cas de la chaîne régulière **(Figure II.4)**. Le paramétrage par la fonction d'essai (II.50) est satisfaisant à la fois dans les limites paroi large et paroi étroite, ainsi qu'entre celles-ci **(Tableau II.2)**. Nous remarquons également que même aux grandes valeurs du rapport $DS/\lvert J\rvert s$, la paroi n'est pas strictement étroite ce qui est cohérent avec les résultats analytiques (*cf.* §II.2.1).

Enfin nous avons calculé l'énergie de paroi associée aux profils obtenus numériquement **(Figure II.10)** :

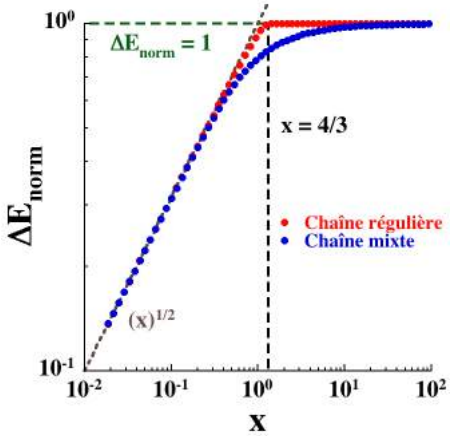

Figure II.10 Energie de paroi calculée à partir des profils obtenus numériquement dans le cas de la chaîne mixte comparée à celle du cas régulier en fonction des variables réduites adaptées à chacun des cas ($\Delta E_{norm} = \Delta E/4\lvert J\rvert Ss$ et $x = DS/2\lvert J\rvert s$ dans le cas mixte, $\Delta E_{norm} = \Delta E/4JS^2$ et $x = D/J$ dans le cas régulier). Les tirets noirs repèrent la valeur $x = 4/3$ qui correspond à un seuil dans le cas de la chaîne régulière.

Ces résultats confirment les limites analytiques décrites dans les parties II.2.1 et II.2.2. En choisissant un jeu adapté de variables réduites, nous pouvons directement comparer les énergies de paroi de la chaîne régulière et de la chaîne mixte. Cette approche permet de montrer que seules la disparition du seuil et le doublage apparent de la maille dans le cas mixte différencient les deux types de chaînes du point de vue de leur énergie de paroi.

II.3. La chaîne cantée

Une chaîne cantée possède deux axes de facile aimantation définissant ainsi deux types de sites que nous désignons par les symboles θ et ϕ. L'angle de canting α définit l'orientation des axes faciles comme $+\alpha$ pour les sites θ et $-\alpha$ pour les sites ϕ. A l'équilibre, l'introduction du canting conduit à une compétition entre les énergies d'échange et d'anisotropie. Celle-ci se traduit par l'existence d'orientations d'équilibre définies par les angles θ_e et ϕ_e dont les valeurs dépendent à la fois de l'angle α et du rapport D/J. Les différents angles du problème sont représentés sur la **Figure II.11** :

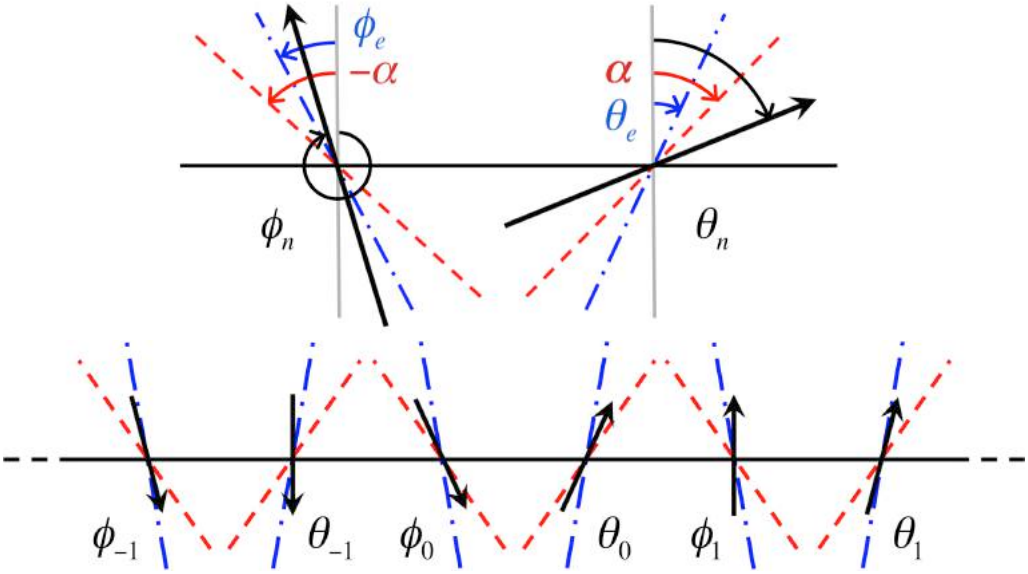

Figure II.11 Définition des angles associés aux sites θ et ϕ dans la chaîne cantée (en haut). Les axes gris définissent la normale, les tirets rouges symbolisent les axes de facile aimantation et les tirets mixtes bleus les orientations d'équilibre. Exemple de paroi illustrant la numérotation des spins dans la chaîne cantée (en bas).

Il peut être noté qu'une autre configuration des axes faciles peut être envisagée. Celle-ci correspond au cas où les axes faciles s'écartent de la normale dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de la chaîne[11]. Toutefois, nous nous limiterons dans ce manuscrit à l'étude de la configuration présentée en **Figure II.11**. L'énergie de la chaîne cantée infinie se déduit de l'Hamiltonien (II.1) avec J et $D > 0$:

$$E = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \cos(\phi_n - \theta_n) + \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) + DS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\phi_n + \alpha) + \sin^2(\theta_n - \alpha) \quad \text{(II.55)}$$

Nous minimisons alors cette expression par rapport aux angles θ_n et ϕ_n pour obtenir le système des équations angulaires :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \theta_n} = \sin(\theta_n - \phi_n) + \sin(\theta_n - \phi_{n+1}) + \dfrac{D}{2J}\sin(2\theta_n - 2\alpha) = 0 \\ \dfrac{\partial E}{\partial \phi_n} = \sin(\phi_n - \theta_n) + \sin(\phi_n - \theta_{n-1}) + \dfrac{D}{2J}\sin(2\phi_n + 2\alpha) = 0 \end{cases} \quad \text{(II.56)}$$

Le système précédent appliqué à la situation d'équilibre ($\theta_n = \theta_e$ et $\phi_n = \phi_e$) nous permet d'établir d'une part la relation existant entre les angles θ_e et ϕ_e et d'autre part

les expressions de ces derniers en fonction des paramètres α et D/J. Pour cela, nous écrivons tout d'abord la somme des équations (II.56) prises à l'équilibre :

$$\sin(2\theta_e - 2\alpha) = -\sin(2\phi_e + 2\alpha) \tag{II.57}$$

Cette équation possède quatre solutions reliant les angles d'équilibres entre eux*. Le minimum de l'énergie est obtenu pour la solution $\phi_e = -\theta_e$. Celle-ci permet de décrire les deux configurations opposées qui sont associées au minimum de l'énergie :

$$\begin{array}{lcc} configuration: & n°1 & n°2 \\ (\forall\, n) & \theta_n = \theta_e \quad \phi_n = -\theta_e & \theta_n = \pi + \theta_e \quad \phi_n = \pi - \theta_e \end{array} \tag{II.58}$$

La configuration $n°1$ est représentée par la **(Figure II.1 c)**. La seconde se déduit de la première en retournant tous les spins. Dans ces deux situations, nous pouvons vérifier que l'énergie associée à une paire de spins θ/ϕ est identique :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\theta/\phi}}{2JS^2} &= -\cos(\theta - \phi) + \frac{D}{2J}(\sin^2(\theta - \alpha) + \sin^2(\phi + \alpha)) \\ &= -\cos(2\theta_e) + \frac{D}{J}\sin^2(\theta_e - \alpha) \end{aligned} \tag{II.59}$$

La différence des équations (II.56) prises à l'équilibre ainsi que la relation précédente nous conduit à une expression permettant de calculer θ_e †:

$$\frac{\sin(2\theta_e)}{\sin(2\alpha - 2\theta_e)} = \frac{D}{4J} \tag{II.60}$$

Nous pouvons déduire de cette équation les bornes de θ_e en considérant les deux limites du rapport D/J. Lorsque $D \ll J$, θ_e va donc tendre vers 0° à mesure que le rapport D/J diminue. A l'inverse, lorsque $D \gg J$, θ_e doit tendre vers α à mesure que le rapport D/J augmente. L'angle d'équilibre θ_e doit donc être compris entre 0° et α comme l'illustre la **Figure II.11**.

En suivant la méthode utilisée dans les deux parties précédentes, nous écrivons l'énergie d'une paroi dans la chaîne cantée en retranchant l'énergie de la configuration d'équilibre sans paroi **(Figure II.1 c)** à celle de la chaîne infinie :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{2JS^2} = \sum_{-\infty}^{+\infty} & 2\cos(2\theta_e) - \cos(\phi_n - \theta_n) - \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) \\ & + \frac{D}{2J}\sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\phi_n + \alpha) + \sin^2(\theta_n - \alpha) - 2\sin^2(\theta_e - \alpha) \end{aligned} \tag{II.61}$$

La suite de l'étude de la chaîne cantée sera séparée en plusieurs sections relatives à différentes valeurs de l'angle de canting α. Dans la première section, nous décrirons le cas d'un angle de canting modéré (typiquement $\alpha \leq 30°$) en continuité avec le cas de la chaîne ferromagnétique régulière ($\alpha = 0°$) . Dans la deuxième section, nous considérerons le cas où l'angle de canting est exactement égal à 45°. Après avoir discuté de la spécificité du profil de paroi dans ce cas, nous montrerons que les limites de l'énergie de paroi dans les domaines $D \gg J$ et $D \ll J$ sont très différentes de celles obtenues dans le cas d'un angle de canting modéré. Dans la troisième section, nous

* Les quatre solutions sont : $\phi_e = -\theta_e$, $\phi_e = \pi - \theta_e$, $\phi_e = \theta_e - 2\alpha + \frac{\pi}{2}$ et $\phi_e = \theta_e - 2\alpha - \frac{\pi}{2}$.

† Ce résultat est identique à celui obtenu par Barbara dans la configuration « perpendiculaire » (Ref[11]).

ferons le lien entre les deux situations précédentes en décrivant le cas d'un angle de canting voisin de 45°. En particulier, nous montrerons l'existence d'une cascade de lignes de transitions de phases du premier ordre entre deux types de profils. Enfin, dans la dernière section, nous résumerons les résultats obtenus en terme d'énergie de paroi quelque soit la valeur de l'angle de canting.

II.3.1. Le cas d'un angle de canting modéré

Afin de mettre en évidence la continuité entre le cas de la chaîne ferromagnétique régulière et le cas de la chaîne cantée lorsque l'angle de canting est modéré, cette section sera développée sur le modèle de la partie II.1. Nous commencerons donc par calculer le profil et l'énergie de paroi dans la limite paroi étroite et nous discuterons de ce que devient le point critique de la chaîne régulière dans le cas de la chaîne cantée. Ensuite nous décrirons la limite paroi large et nous déterminerons une fonction d'essai représentant le profil de paroi quelque soit la valeur du rapport D/J. Enfin nous comparerons ces deux limites analytiques aux résultats obtenus par l'approche numérique en terme de profil et d'énergie de paroi.

II.3.1.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$

Nous avons vu dans l'introduction de la chaîne cantée que la présence d'un angle de canting non nul entraîne l'apparition d'orientations d'équilibres proches des axes de facile aimantation lorsque le rapport D/J est grand. Par conséquent, les angles θ_n et ϕ_n ne sont pas forcément petits, ce qui requiert la définition de nouvelles variables adaptées au développement limité de l'énergie de paroi. Nous choisissons donc d'introduire les variables $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ décrivant l'écart des $n^{\text{èmes}}$ spins à leur orientation d'équilibre :

$$\theta_n = \theta_e + \delta\theta_n \qquad \phi_n = -\theta_e + \delta\phi_n \tag{II.62}$$

A l'aide de la relation (II.60), nous linéarisons le système des équations angulaires (II.56) pour $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ petits :

$$\begin{cases} \left[\dfrac{D}{J}\dfrac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)} + 2\right]\delta\theta_n = \delta\phi_n + \delta\phi_{n+1} \\ \left[\dfrac{D}{J}\dfrac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)} + 2\right]\delta\phi_n = \delta\theta_n + \delta\theta_{n-1} \end{cases} \tag{II.63}$$

Ces équations, similaires à celles de la chaîne régulière, admettent des solutions de forme exponentielle décroissante caractérisées par le paramètre ψ' :

$$\begin{aligned} \delta\theta_n &= \delta\theta_0 e^{-n\psi'} \\ \delta\phi_n &= \delta\phi_1 e^{-(n-1)\psi'} \end{aligned} \qquad \text{avec} \qquad \cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) = \frac{D}{2J}\frac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)} + 1 \tag{II.64}$$

La continuité avec la chaîne régulière peut être vérifiée à ce stade en imposant $\alpha = \theta_e = 0°$, conduisant ainsi à la relation $\psi' = 2\psi$. La présence du facteur 2 est due au fait que la maille du système est doublée lorsque l'on introduit deux axes d'anisotropie différents. D'autre part, nous pouvons réduire la description du profil de la paroi aux deux seules variables $\delta\theta_0$ et ψ' en introduisant les équations du profil (II.64) dans le système (II.63):

$$\begin{aligned} \delta\theta_n &= \delta\theta_0 e^{-n\psi'} \\ \delta\phi_n &= \delta\theta_0 e^{-\left(n-\frac{1}{2}\right)\psi'} \end{aligned} \qquad \text{avec} \qquad \delta\phi_1 = \delta\theta_0 e^{-\psi'/2} \tag{II.65}$$

Nous considérons le cas d'une paroi centrée entre les spins ϕ_0 *et* θ_0*. La symétrie de celle-ci† nous permet d'exprimer son énergie sous la forme de sommes de 0 à $+\infty$.

$$\frac{\Delta E}{4JS^2} = \frac{\cos(2\theta_e) + \cos(2\theta_0)}{2} + \sum_0^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) - \cos(\phi_{n+1} - \theta_{n+1}) + \frac{D}{2J}\sum_0^{+\infty} \sin^2(\theta_n - \alpha) + \sin^2(\phi_{n+1} + \alpha) - 2\sin^2(\theta_e - \alpha) \quad \text{(II.66)}$$

Nous développons celle-ci au second ordre en $\delta\theta_0$ (*cf.* annexe II.5.1.1) :

$$\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\left[1 + \frac{e^{\psi'/2} - 3}{2}\delta\theta_0{}^2\right] - \sin(2\theta_e)\,[2\delta\theta_0\,] \quad \text{(II.67)}$$

De manière équivalente à ce que nous avons vu pour la chaîne régulière, le coefficient du terme de second ordre peut changer de signe‡. Celui-ci s'annule lorsque :

$$\frac{D}{J} = \frac{4}{3}\left(\frac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)}\right) \quad \text{(II.68)}$$

Cependant le terme d'ordre 1 en $\delta\theta_0$ dans le développement a l'effet d'un champ conjugué au paramètre d'ordre. Celui-ci empêche $\delta\theta_0$ de s'annuler lorsque le coefficient de second ordre devient positif. Ceci se vérifie analytiquement en minimisant l'énergie par $\delta\theta_0$, ce qui permet de calculer le paramètre d'ordre au minimum de l'énergie :

$$\overline{\delta\theta_0} = \frac{2\tan(2\theta_e)}{e^{\psi'/2} - 3} \quad \text{(II.69)}$$

Cette expression montre que $\delta\theta_0$ n'est jamais strictement nul lorsque ψ' est grand§. Nous pouvons également confirmer ce résultat en traçant l'évolution de $\delta\theta_0$, obtenu par le calcul numérique des profils de paroi, en fonction du rapport D/J **(Figure II.12)**.

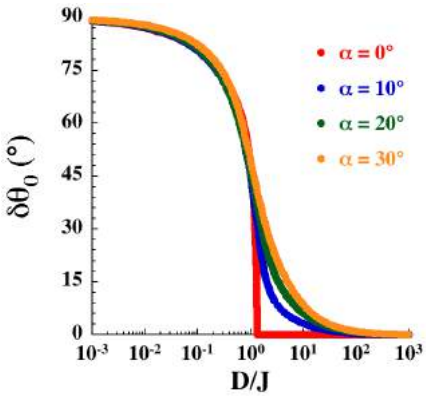

Figure II.12 Evolution de $\delta\theta_0$ pour différentes valeurs de l'angle de canting en fonction du rapport D/J.

* Ce choix mène à la solution d'énergie minimale dans le cas d'un angle de canting modéré (cf. §II.3.3).
† La symétrie de la paroi est décrite par la relation $\phi_{-n} = \pi - \theta_n$ équivalente à $\theta_{-n} = \pi - \phi_n$
‡ Par ailleurs les équations (II.67) et (II.68) redonnent le cas régulier lorsque $\alpha = \theta_e = 0°$.
§ Cette expression de $\delta\theta_0$ n'est valable que lorsque $\exp(\psi'/2) > 3$. Pour les plus faibles valeurs du rapport D/J, le développement de l'énergie doit être poursuivi à un ordre supérieur. Cependant, le profil ayant été obtenu à l'ordre 1, nous ne pouvons pas justifier un développement de l'énergie au delà de l'ordre 2.

L'angle de canting a l'effet d'un champ extérieur conjugué au paramètre d'ordre $\delta\theta_0$. Dès lors que α est non nul, nous ne passons donc plus par le point critique décrit dans le cas de la chaîne ferromagnétique. De ce fait, le paramètre d'ordre $\delta\theta_0$ reste fini quelque soit la valeur du rapport D/J, excluant ainsi toute possibilité que les parois dans la chaîne cantée puissent être strictement étroites (« type Ising »). D'autre part, ce résultat important a également été mis en évidence dans la configuration pour laquelle les axes de facile aimantation s'écartent de la normal dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de la chaîne[11].

Nous calculons enfin la limite asymptotique de l'énergie de paroi dans la limite $D \gg J$ en remplaçant $\delta\theta_0$ dans le développement (II.67)* :

$$\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\left[1 - \frac{2\tan^2(2\theta_e)}{e^{\psi'/2} - 3}\right] \tag{II.70}$$

Lorsque $D \gg J$, θ_e tend vers α et l'exponentielle de ψ' fait tendre le terme entre crochets vers 1. Nous en déduisons la limite asymptotique de l'énergie de paroi :

$$\frac{\Delta E_{étroite}}{4JS^2} = \cos(2\alpha) \tag{II.71}$$

II.3.1.2. <u>Limite paroi large, $D \ll J$</u>

L'étude de la limite paroi large dans le cas de la chaîne cantée étant assez complexe, nous présenterons uniquement les étapes clés du développement dans cette partie. Le calcul détaillé sera traité dans l'annexe II.5.2.1 Lorsque $D \ll J$, nous pouvons simplifier l'expression de l'énergie de paroi en introduisant les variables ω_n et γ_n, correspondant respectivement à la demi-somme et à la demi-différence des angles associés aux $n^{èmes}$ spins de la paroi :

$$\begin{aligned} \omega_n &= \frac{\phi_n + \theta_n}{2} = \frac{\delta\phi_n + \delta\theta_n}{2} \\ \gamma_n &= \frac{\phi_n - \theta_n}{2} = \frac{\delta\phi_n - \delta\theta_n}{2} - \theta_e = \overline{\gamma}_n - \theta_e \end{aligned} \tag{II.72}$$

Nous écrivons la limite continue de l'énergie de paroi (II.61) en développant celle-ci à l'ordre 3 en ψ' (soit $\overline{\gamma}$ et $d\omega/du$ petits)† :

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int \{\sin^2\omega\}\, du \\ -4\tan(2\theta_e)\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du + \tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2} \end{aligned} \tag{II.73}$$

Afin de déterminer le profil de paroi dans la limite $D \ll J$, nous minimisons l'énergie (II.73) par rapport à ω et $\overline{\gamma}$:

$$\begin{cases} \overline{\gamma} = -\dfrac{1}{4}\dfrac{d\omega}{du} + \tan(2\theta_e)\sin^2(\omega) \\ -\left(\dfrac{d\overline{\gamma}}{du} + \dfrac{1}{2}\dfrac{d^2\omega}{du^2}\right) + 2\sinh^2\left(\psi'/4\right)\sin(2\omega) - 4\tan(2\theta_e)\sin(2\omega)\,\overline{\gamma} = 0 \end{cases} \tag{II.74}$$

* Comme l'expression de $\delta\theta_0$, cette limite de l'énergie de paroi n'est valide que lorsque $\exp(\psi'/2) > 3$.

† Les résultats de ce calcul permettent de justifier *a posteriori* le choix de ψ' pour définir l'ordre du calcul.

La résolution du système (II.74) nous conduit à l'équation différentielle sur la demi-somme des angles ainsi qu'à l'expression de leur demi-différence en fonction de ω :

$$\begin{cases} \dfrac{d\omega}{du} = -a\,\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)} \\ \bar{\gamma} = \dfrac{a}{4}\,\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)} + \tan(2\theta_e)\sin^2(\omega) \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} a = 4\sinh\left(\psi'/4\right) \\ k = \dfrac{\tan(2\theta_e)}{\sinh\left(\psi'/4\right)} \end{matrix} \qquad \text{(II.75)}$$

L'intégration de l'équation différentielle[12], en tenant compte des conditions aux limites*, nous permet d'obtenir les expressions de ω et γ en fonction de la distance u au centre de la paroi :

$$\begin{cases} \tan(\omega) = \dfrac{1}{\sqrt{1-k^2}}\dfrac{1}{\sinh(au)} \\ \bar{\gamma} = \dfrac{\sinh\left(\psi'/4\right)\cosh(au)\sqrt{1-k^2} + \tan(2\theta_e)}{1+(1-k^2)\sinh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.76)}$$

Dans le cas d'un angle de canting modéré ($\alpha \leq 30°$), le paramètre k^2 reste petit devant 1 dans la limite paroi large :

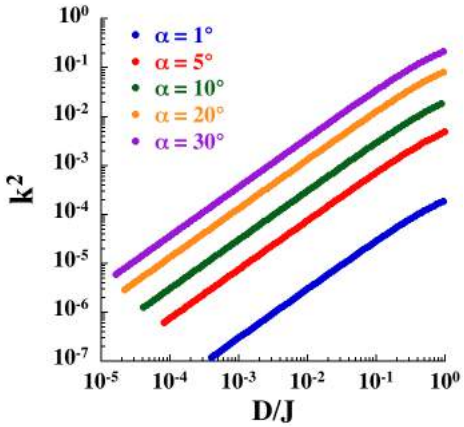

Figure II.13 Evolution du paramètre k dans la limite paroi large pour des angles de canting modérés.

Dans ces conditions, nous pouvons négliger k^2 devant 1 dans l'équation (II.76) et obtenir une expression plus simple du profil II.5.2.2 :

$$(k^2 \ll 1) \qquad \begin{cases} \tan\left(\dfrac{\omega}{2}\right) = e^{-au} \\ \bar{\gamma} = \dfrac{\sinh\left(\psi'/4\right)}{\cosh(au)} + \dfrac{\tan(2\theta_e)}{\cosh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.77)}$$

Nous revenons alors au calcul de l'énergie d'une paroi large en remplaçant $\bar{\gamma}$ ainsi que $d\omega/du$ dans l'équation (II.73) :

$$(k^2 \ll 1) \qquad \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 4\sinh^2\left(\psi'/4\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\sin^2\omega\,\mathrm{d}u \qquad \text{(II.78)}$$

Avec le changement de variable $x = au$, nous pouvons intégrer l'expression précédente :

* Les conditions aux limites sur le profil sont : $\lim_{n\to+\infty}(\theta_n + \phi_n) = 0$ et $\lim_{n\to-\infty}(\theta_n + \phi_n) = 2\pi$. Celles-ci nous permettent de déduire la limite du gradient de la demi-somme : $\lim_{u\to\pm\infty}\frac{d\omega}{du} = 0$.

$$(k^2 \ll 1) \qquad \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 2\sinh\left(\psi'/4\right) \qquad \text{(II.79)}$$

La définition de $\cosh(\psi'/2)$ nous permet de ré écrire ce terme en fonction des paramètres de la chaîne cantée :

$$\sinh\left(\psi'/4\right) = \sqrt{\frac{D}{4J}\frac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)}} = \sqrt{\frac{D}{4J}}\sqrt{(\cos(2\alpha) + \tan(2\theta_e)\sin(2\alpha))} \qquad \text{(II.80)}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (II.79) nous pouvons déterminer la limite asymptotique de l'énergie de paroi dans le domaine paroi large lorsque l'angle de canting est modéré* :

$$\frac{\Delta E_{large\ (\alpha \leq 30°)}}{4JS^2} = \sqrt{\frac{D}{J}\cos(2\alpha)} \qquad \text{(II.81)}$$

Ce résultat met en avant la continuité avec la chaîne ferromagnétique car il redonne exactement l'énergie de cette dernière lorsque nous considérons le cas $\alpha = 0°$.

II.3.1.3. Détermination de la fonction d'essai

Comme dans le cas de la chaîne régulière, il est intéressant de déterminer une fonction d'essai donnant le profil de paroi quelque soit la valeur du rapport D/J. Cette fonction doit en particulier être compatible avec les profils calculés dans les limites paroi large et paroi étroite.

Nous cherchons à décrire le profil de paroi grâce aux angles $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$. Grâce à la définition (II.72), nous pouvons exprimer ceux-ci en fonction des variables ω_n et $\overline{\gamma}_n$:

$$\begin{aligned} \delta\theta_n &= \omega_n - \overline{\gamma}_n \\ \delta\phi_n &= \omega_n + \overline{\gamma}_n \end{aligned} \qquad \text{(II.82)}$$

A l'aide de l'expression (II.74), donnant $\overline{\gamma}$ en fonction du gradient $(d\omega/du)$, nous développons au premier ordre en ψ'† les équations du profil de paroi :

$$\begin{aligned} \tan\left(\frac{\delta\theta_n}{2}\right) &= \tan\left(\frac{\omega_n - \overline{\gamma}_n}{2}\right) \approx \tan\left(\frac{\omega_n}{2}\right) + \frac{1}{8}\left(\frac{d\omega}{du}\right)_n \left(1 + \tan^2\left(\frac{\omega_n}{2}\right)\right) \\ \tan\left(\frac{\delta\phi_n}{2}\right) &= \tan\left(\frac{\omega_n + \overline{\gamma}_n}{2}\right) \approx \tan\left(\frac{\omega_n}{2}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{d\omega}{du}\right)_n \left(1 + \tan^2\left(\frac{\omega_n}{2}\right)\right) \end{aligned} \qquad \text{(II.83)}$$

Nous simplifions ces équations à l'aide de l'expression du profil en paroi large (II.77)‡ :

$$\begin{aligned} \tan\left(\frac{\delta\theta_n}{2}\right) &\approx \left(1 - \frac{a}{4}\right)e^{-na} \\ \tan\left(\frac{\delta\phi_n}{2}\right) &\approx \left(1 + \frac{a}{4}\right)e^{-na} \end{aligned} \qquad \text{(II.84)}$$

* Pour le calcul de la limite asymptotique, on considère que θ_e est petit ce qui implique que $\cos(2\theta_e) \approx 1$.
† A cet ordre, le gradient $(d\omega/du)$ est petit et nous négligeons le second terme de $\overline{\gamma}$ d'ordre supérieur.
‡ Cette équation de profil nous permet d'obtenir la relation $\left(\frac{d\omega}{du}\right)_n \left(1 + \tan^2\left(\frac{\omega_n}{2}\right)\right) = -2a\tan\left(\frac{\omega_n}{2}\right)$

Ces relations sont de forme semblable à la fonction d'essai (II.18) obtenue par Barbara dans le cas de la chaîne ferromagnétique (*cf.* §II.1.1.3). Nous proposons alors la fonction d'essai suivante pour décrire le profil d'une paroi dans les deux limites du rapport D/J lorsque le paramètre k est petit devant 1* :

$$\tan\left(\frac{\delta\theta_n}{2}\right) = \tan\left(\frac{\delta\theta_0}{2}\right) e^{-n\psi'}$$
$$\tan\left(\frac{\delta\phi_n}{2}\right) = \tan\left(\frac{\delta\phi_1}{2}\right) e^{-(n-1)\psi'} \qquad \text{(II.85)}$$

Dans la suite, nous vérifions la pertinence de cette fonction d'essai en la comparant aux profils de paroi obtenus numériquement.

II.3.1.4. Résultats numériques

Nous comparons, dans les deux limites du rapport D/J, les approches analytiques avec les résultats issus du calcul numérique. Nous choisissons de présenter les profils numériques par le biais des variables $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ qui varient entre 180° et 0°† :

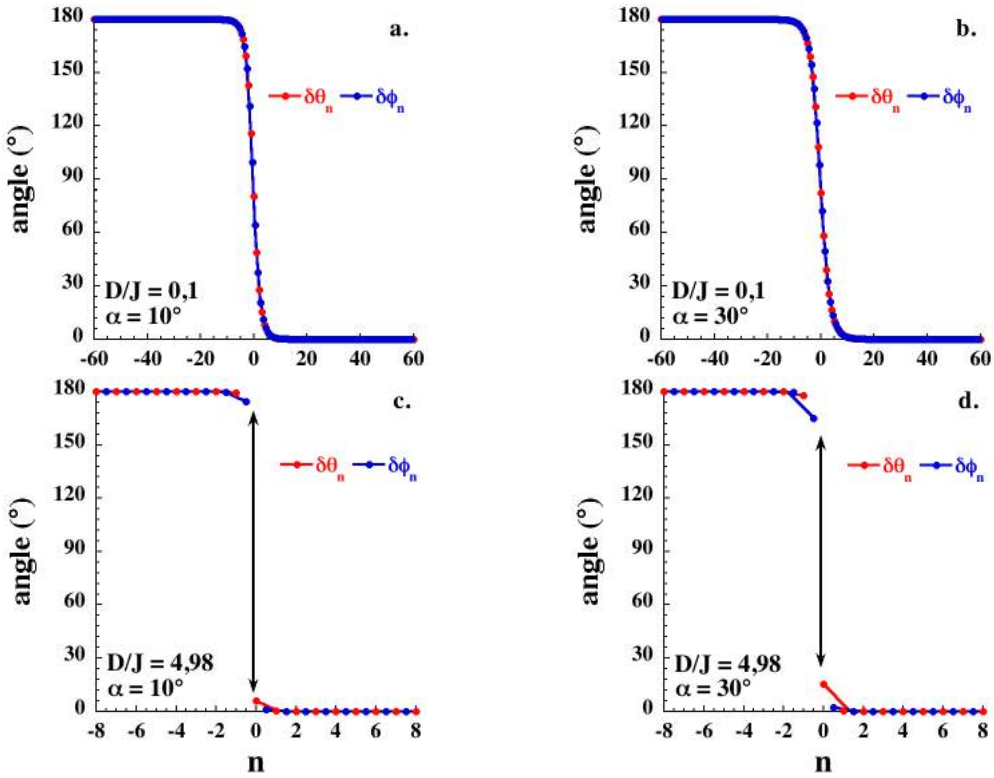

Figure II.14 Profils de paroi dans les limites paroi large et paroi étroite à différentes valeurs de l'angle de canting : $\alpha = 10°$ **(a et c)**, $\alpha = 30°$ **(b et d)**. Les lignes représentent les paramétrages de $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ par la fonction d'essai (II.85). Pour illustrer l'alternance des spins θ et ϕ au sein de la paroi, les premiers sont placés aux valeurs de n entières et les seconds aux valeurs de n demi-entières.

* Nous réintroduisons le paramètre ψ' dans la fonction d'essai pour assurer la compatibilité de celle-ci avec les profils analytiques des deux limites du rapport D/J. Du coté paroi large, ψ' est la limite du paramètre a (*cf.* équation (II.75)). Du coté paroi étroite le profil est une exponentielle de ψ' (II.64).

† Pour éviter d'approximer la relation (II.60), nous choisissons pour chaque calcul une valeur de l'angle θ_e et nous en déduisons la valeur du rapport D/J. Ceci explique que nous n'ayons pas toujours une valeur « simple » de D/J comme ici dans le cas choisi pour illustrer la limite paroi étroite.

$D/J = 0,1$	$\alpha = 10°$				$\alpha = 30°$			
	$\delta\theta_0$ (°)	ψ'	$\delta\phi_0$ (°)	ψ'	$\delta\theta_0$ (°)	ψ'	$\delta\phi_0$ (°)	ψ'
Calcul	80,6	0,61	64,5	0,61	82,3	0,45	71,5	0,45
Paramétrage	80,8	0,62	64,6	0,62	82,6	0,45	71,9	0,45

$D/J = 4,98$	$\alpha = 10°$				$\alpha = 30°$			
	$\delta\theta_0$ (°)	ψ'	$\delta\phi_0$ (°)	ψ'	$\delta\theta_0$ (°)	ψ'	$\delta\phi_0$ (°)	ψ'
Calcul	5,68	3,85	0,82	3,85	15,2	3,95	1,97	3,95
Paramétrage	5,68	3,86	0,82	3,85	15,2	4,02	1,97	3,95

Tableaux II.3 Comparaisons des valeurs de $\delta\theta_0$, $\delta\phi_0$ et ψ' obtenues par le calcul numérique à celles déduites des paramétrages des profils par la fonction d'essai (II.85) **(Figure II.14)**.

Dans les deux limites, les parois ont tendance à s'élargir à mesure que l'angle de canting augmente. Les profils obtenus numériquement ont été paramétrés par la fonction d'essai (II.85)*. Les résultats des paramétrages de $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ sont présentés dans les **Tableaux II.3**. Nous obtenons un très bon accord entre les valeurs paramétrées et les valeurs calculées numériquement de $\delta\theta_0$, $\delta\phi_0$ et ψ'. Ces résultats permettent donc de vérifier la pertinence de la fonction d'essai déterminée analytiquement.

Suite à la détermination numérique des profils de paroi les plus stables, nous avons calculé l'énergie associée à ceux-ci pour différentes valeurs de l'angle de canting :

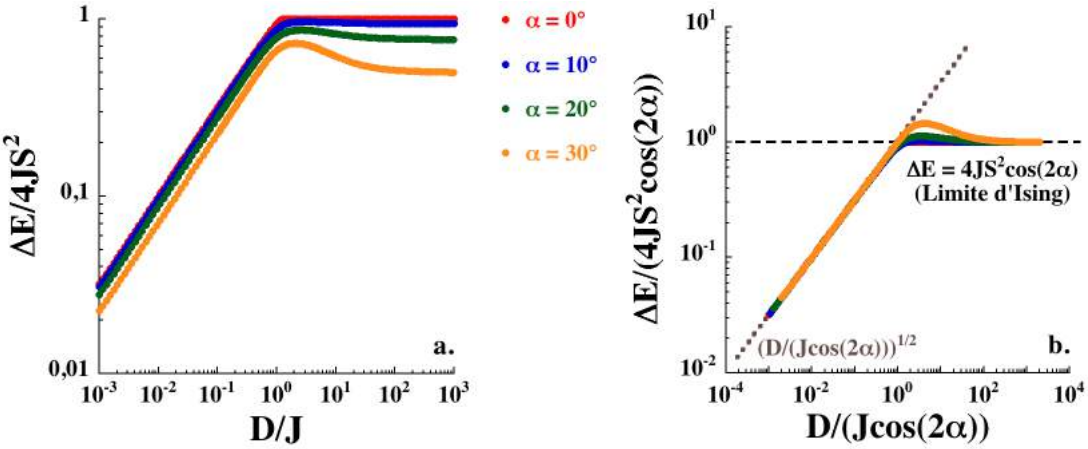

Figure II.15 Energie de paroi pour différentes valeurs de l'angle de canting **(a)**. Courbe maitresse de l'énergie de paroi normalisée aux limites asymptotiques (II.71) et (II.81) **(b)**. La ligne pointillée et les tirets donnent respectivement les limites asymptotiques de l'énergie de paroi dans les domaines $D \ll J$ et $D \gg J$.

L'énergie de paroi s'écarte sensiblement de celle de la chaîne régulière à mesure que l'angle de canting augmente **(Figure II.15 a)**. En particulier les limites asymptotiques pour $D \gg J$ et $D \ll J$ dépendent désormais d'un facteur $\cos(2\alpha)$ qui réduit l'énergie de paroi lorsque α augmente. Ceci entraîne la présence d'un maximum de l'énergie de paroi lorsque le rapport D/J est proche de 1.

Les limites asymptotiques de l'énergie de paroi (II.71) et (II.81) nous permettent de déterminer le jeu de variables réduites adapté au tracé d'une courbe maitresse de l'énergie **(Figure II.15 b)**. Dans la limite paroi large, le tracé en fonction de la variable réduite $D/(J\cos(2\alpha))$ permet de vérifier la dépendance en $\sqrt{D/J}$ de l'énergie de paroi. Dans la limite paroi étroite, la normalisation de l'énergie à $4JS^2\cos(2\alpha)$ fait tendre

* Dans la limite paroi étroite, nous avons paramétré séparément chaque moitié de profil et vérifié que les valeurs des paramètres obtenus sont compatibles.

l'énergie normalisée vers 1. Cette valeur de l'énergie normalisée peut alors nous servir de critère pour juger si les parois sont proches ou non de la « limite d'Ising »*.

Ce dernier point est essentiel car nous pouvons voir que lorsque l'angle de canting augmente, l'énergie de paroi s'éloigne de la limite d'Ising sur un large domaine de D/J ($D > J$). Par exemple dans le cas d'un angle de canting de 30° la « limite d'Ising » n'est atteinte que pour un rapport D/J supérieur à 100. De ce fait, si l'on considère à tort que la limite paroi étroite est valide pour une valeur de D/J de l'ordre de 3, l'estimation de l'énergie obtenue à partir de la limite asymptotique est alors deux fois plus faible que celle qui est trouvée numériquement. Cet exemple permet également de rappeler que le critère $D/J > 4/3$, séparant les domaines paroi large et paroi strictement étroite dans le cas de la chaîne ferromagnétique régulière, n'est pas applicable à la chaîne cantée. Il convient donc d'être très prudent dans l'utilisation de la « limite d'Ising » pour des chaînes cantées au risque de sous estimer l'énergie de paroi lorsque le rapport D/J est de l'ordre de 1.

Dans la suite, nous considérerons la situation dans laquelle l'angle de canting est exactement égal à 45°. Nous pourrons alors montrer les spécificités associées au profil et à l'énergie de paroi dans ce cas.

II.3.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45°

Lorsque l'angle de canting est exactement égal à 45°, l'équation (II.55) donnant l'énergie de la chaîne ainsi que le système des équations angulaires (II.56) restent valides. Dans ce cas, la somme des équations angulaires conduit à la relation liant les angles d'équilibres θ_e et ϕ_e :

$$\cos(2\theta_e) = \cos(2\phi_e) \tag{II.86}$$

Cette équation possède quatre solutions†. Contrairement au cas de l'angle de canting modéré, la symétrie du problème lorsque $\alpha = 45°$ associe le minimum de l'énergie de la chaîne à deux de ces quatre solutions : $\phi_e = -\theta_e$ et $\phi_e = \pi - \theta_e$. Si la première redonne les deux configurations d'équilibre précédentes ($n°1$ et $n°2$), la seconde solution permet de mettre en évidence deux nouvelles configurations d'équilibre ($n°3$ et $n°4$) :

$$\begin{array}{lcccc} configuration : & n°1 & n°2 & n°3 & n°4 \\ (\forall\, n) & \begin{array}{c}\theta_n = \theta_e \\ \phi_n = -\theta_e\end{array} & \begin{array}{c}\theta_n = \pi + \theta_e \\ \phi_n = \pi - \theta_e\end{array} & \begin{array}{c}\theta_n = \pi/2 - \theta_e \\ \phi_n = \pi/2 + \theta_e\end{array} & \begin{array}{c}\theta_n = -\pi/2 - \theta_e \\ \phi_n = -\pi/2 + \theta_e\end{array} \end{array} \tag{II.87}$$

Dans ces quatre situations, nous pouvons vérifier que l'énergie associée à une paire de spins θ/ϕ est identique :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\theta/\phi}}{2JS^2} &= -\cos(\theta - \phi) + \frac{D}{2J}\left(\sin^2\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right) + \sin^2\left(\phi + \frac{\pi}{4}\right)\right) \\ &= -\cos(2\theta_e) + \frac{D}{J}\sin^2\left(\theta_e - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \tag{II.88}$$

* Nous parlons ici d'une « limite d'Ising » car il n'y a plus de paroi strictement étroite dès lors que l'angle de canting est non nul (*cf.* §II.3.1.1)

† Les quatre solutions sont : $\phi_e = -\theta_e$, $\phi_e = \pi - \theta_e$, $\phi_e = \theta_e$ et $\phi_e = \theta_e - \pi$.

Ces solutions d'équilibre, représentées dans la **Figure II.16** se différencient par l'orientation de leur aimantation globale. Les parois reliant deux solutions d'équilibre successives ont désormais une amplitude de 90° (contrairement au cas de l'angle de canting modéré pour lequel les parois ont une amplitude de 180°) :

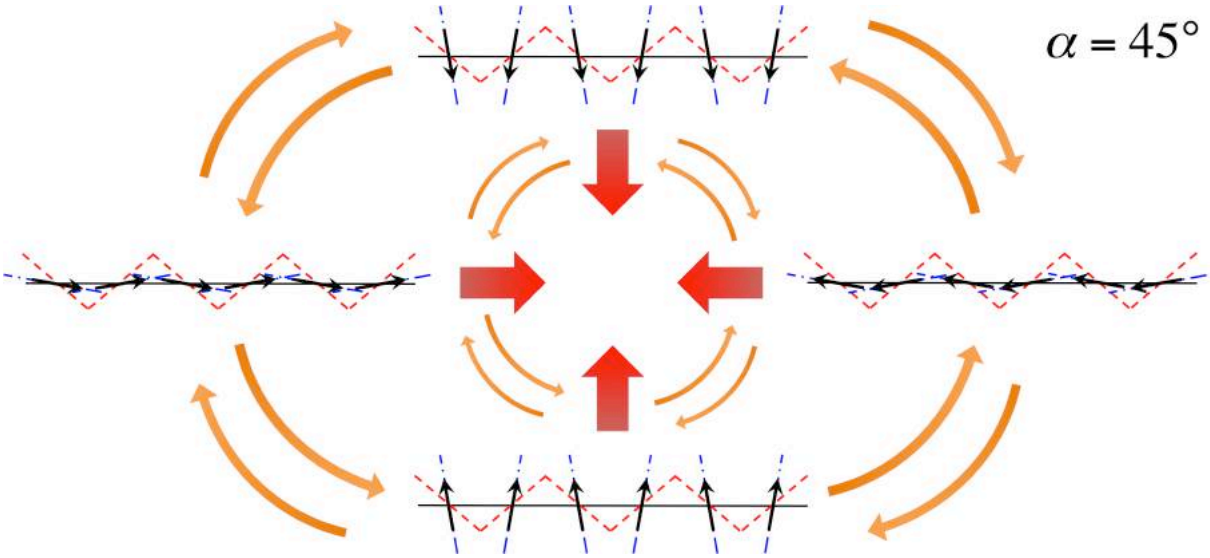

Figure II.16 Configurations d'équilibre de la chaîne cantée pour un angle de canting exactement égal à 45°. Les flèches rouges symbolisent l'aimantation globale associée à chaque type de domaine.

La conception d'une chaîne aimant dont l'angle de canting vaudrait exactement 45° (à l'aide, par exemple, d'un ligand imposant une symétrie d'ordre 4 entre deux sites successifs) est potentiellement très intéressante puisqu'elle conduirait à des systèmes possédant quatre états équivalents dont les aimantations seraient d'orientations différentes.

Lorsque $\alpha = 45°$, la relation (II.60) donnant le rapport D/J en fonction de l'angle d'équilibre θ_e devient :

$$\frac{D}{4J} = \tan(2\theta_e) \tag{II.89}$$

L'énergie de paroi peut également être simplifiée en remplaçant α dans l'équation (II.61) :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{2JS^2} = \sum_{-\infty}^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\phi_n - \theta_n) - \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) \\ + \frac{D}{4J}\sum_{-\infty}^{+\infty} 2\sin(2\theta_e) + \sin(2\phi_n) - \sin(2\theta_n)\end{aligned} \tag{II.90}$$

A l'aide de ces équations et du système des équations angulaires (II.56) nous avons déterminé numériquement les profils de paroi associés aux énergies les plus basses dans les domaines paroi large et paroi étroite **(Figure II.17)**.

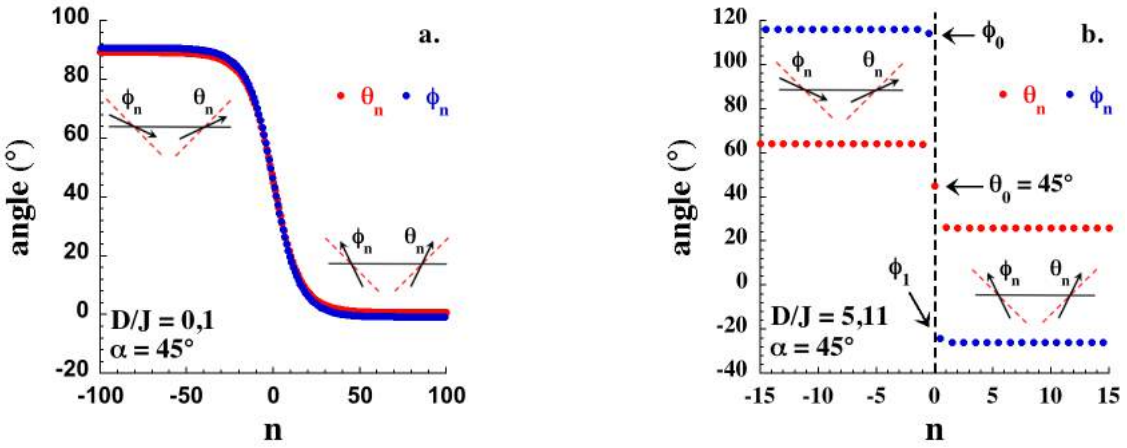

Figure II.17 Profils de parois dans les domaines paroi large **(a)** et paroi étroite **(b)** pour un angle de canting de 45°. Les encarts soulignent le changement de configuration d'équilibre à chaque extrémité des parois. Sur la figure de droite, la ligne pointillée marque le centre de la paroi.

Dans ces situations où l'amplitude de la paroi est de 90°, le tracé du profil en fonction des variables $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ n'est pas le plus pertinent. En effet si du coté n positif les profils en $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ sont confondus ($\lim_{n\to-\infty}\delta\theta_n = \lim_{n\to-\infty}\delta\phi_n = 0$) ce n'est pas le cas du côté n négatif ($\lim_{n\to-\infty}\delta\theta_n = \pi/2 - 2\theta_e \neq \lim_{n\to-\infty}\delta\phi_n = \pi/2 + 2\theta_e$) . Nous préfèrerons donc un tracé en fonction des variables θ_n et ϕ_n qui permettent de rendre compte pus efficacement de la symétrie de la paroi.

Du côté paroi large **(Figure II.17 a)**, à l'exception de l'amplitude de la paroi, le profil est assez similaire à ceux obtenus dans le cas où l'angle de canting est modéré **(Figure II.14)**. En revanche, du côté paroi étroite **(Figure II.17 b)**, le centre du profil correspond désormais à un spin aligné à l'axe facile.

Dans la suite, nous déterminons analytiquement les profils et énergies de paroi dans les limites $D \gg J$ et $D \ll J$.

II.3.2.1. Limite paroi étroite, $D \gg J$

Dans un premier temps, nous modélisons le profil de paroi et nous cherchons à en déterminer l'expression analytique. La **Figure II.17** montre que dans le domaine paroi étroite l'angle θ_0 est particulier puisqu'il vaut exactement 45°. Nous traiterons alors celui-ci en dehors du reste du profil. Le système des équations angulaires (II.56) est alors linéarisé pour $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ petits, menant comme précédemment à un profil exponentiel. L'angle θ_0 étant traité en dehors du profil, nous choisissons de définir les équations de la partie exponentielle du profil à l'aide de la variable $\delta\phi_1$, qui correspond au premier angle après le centre de la paroi **(Figure II.17 b)** :

$$\begin{aligned}\delta\theta_n &= \delta\phi_1 e^{\frac{\psi'}{2}} e^{-n\psi'} \\ \delta\phi_n &= \delta\phi_1 e^{-(n-1)\psi'}\end{aligned} \qquad \text{avec} \qquad \cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) = \frac{D^2}{8J^2} + 1 \qquad \text{(II.91)}$$

Nous pouvons exprimer l'énergie de paroi sous la forme de sommes de 0 à $+\infty$ en tenant compte de la symétrie de la paroi* :

$$\frac{\Delta E}{4JS^2} = \cos(2\theta_e) - \cos\left(\frac{\pi}{4} - \phi_1\right) + \frac{D}{8J}(\sin(2\theta_e) - 1) + \sum_{n=0}^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\phi_{n+1} - \theta_{n+1}) - \cos(\theta_{n+1} - \phi_{n+2}) + \frac{D}{4J}\sum_{n=0}^{+\infty} 2\sin(2\theta_e) + \sin(2\phi_{n+1}) - \sin(2\theta_{n+1}) \quad \text{(II.92)}$$

Le développement de cette énergie à l'ordre 2 en $\delta\phi_1$ (détaillé en annexe II.5.1.2, équation (II.A9)) inclut un terme de premier ordre empêchant $\delta\phi_1 = 0°$ d'être solution de la minimisation de l'énergie de paroi. De manière cohérente, la variation de $\delta\phi_1$ en fonction du rapport D/J ne présente aucune singularité comme dans le cas d'un angle de canting modéré :

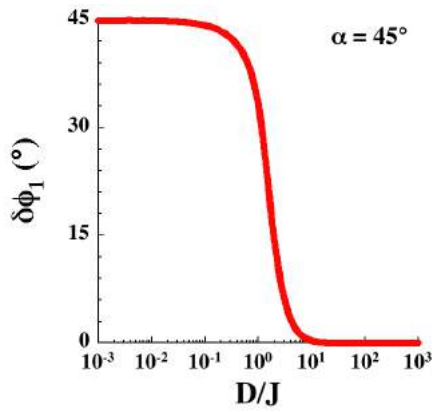

Figure II.18 Evolution de $\delta\phi_1$ en fonction du rapport D/J dans le cas $\alpha = 45°$.

La limite asymptotique de l'énergie de paroi dans le domaine paroi étroite est donnée par l'ordre zéro du développement limité (*cf.* annexe II.5.1.2) :

$$\frac{\Delta E_{étroite,\alpha=45°}}{4JS^2} = \frac{J}{D} \quad \text{(II.93)}$$

II.3.2.2. Limite paroi large, $D \ll J$

Dans le domaine paroi large, la limite continue de l'énergie de paroi est proche de celle obtenue dans le cas de l'angle de canting modéré. Seul le terme préalablement intégré est modifié pour tenir compte d'une paroi de 90° d'amplitude (*cf.* annexe II.5.2.3) :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + \frac{D^2}{8J^2}\int \{\sin^2\omega\}\, du - \frac{D}{J}\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du - 2{\theta_e}^2 + \frac{D}{4J}\frac{\pi}{4} \quad \text{(II.94)}$$

* La paroi étant centrée sur θ_0, les relations de symétrie au sein de la paroi deviennent : $\theta_{-n} = \frac{\pi}{2} - \theta_n$ et $\phi_{-n} = \frac{\pi}{2} - \phi_{n+1}$

De ce fait, les équations déduites de la minimisation de l'énergie de paroi sont toujours valides dans ces conditions. Pour un angle de canting de 45°, l'équation différentielle sur ω se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{d\omega}{du} = -\frac{D}{2J}\sin(2\omega) \tag{II.95}$$

L'intégration de cette équation en tenant compte des conditions aux limites* nous permet d'obtenir les expressions de ω et $\overline{\gamma}$ décrivant le profil d'une paroi de 90° :

$$\begin{cases} \tan(\omega) = e^{-\frac{D}{J}u} \\ \overline{\gamma} = \dfrac{D}{8J}\dfrac{\left(1+e^{-\frac{D}{J}u}\right)}{\cosh(au)} \end{cases} \tag{II.96}$$

Nous revenons au calcul de l'énergie d'une paroi large en remplaçant $\overline{\gamma}$ ainsi que $d\omega/du$ dans l'équation (II.94) :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \frac{D^2}{4J^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\{\sin^2\omega - \sin^4\omega - \cos\omega\sin^3\omega\}du - 2{\theta_e}^2 + \frac{D}{4J}\frac{\pi}{4} \tag{II.97}$$

En calculant les intégrales précédentes, nous obtenons la limite asymptotique† de l'énergie d'une paroi de 90° dans le domaine $D \ll J$ (*cf.* annexe II.5.2.3) :

$$\frac{\Delta E_{large\ (\alpha=45°)}}{4JS^2} = \frac{D}{8J} \tag{II.98}$$

Outre le fait que l'amplitude d'une paroi soit de seulement 90° lorsque $\alpha = 45°$, la principale différence avec le cas d'un angle de canting modéré est la dépendance en D/J de l'énergie de paroi au lieu de $\sqrt{D/J}$ dans le cas $\alpha \leq 30°$.

II.3.2.3. Résultats numériques

- Energie d'une paroi de 90°

A l'aide du calcul numérique, nous déterminons l'énergie d'une paroi de 90° lorsque l'angle de canting est exactement égal à 45° :

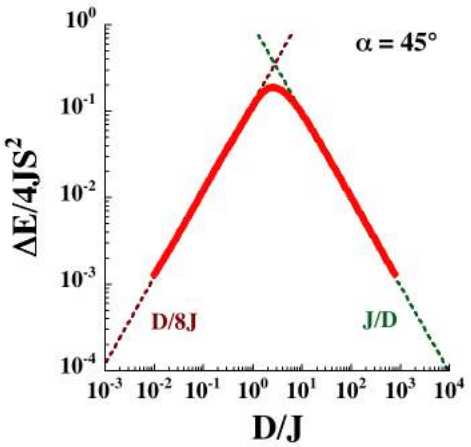

Figure II.19 Energie d'une paroi de 90° lorsque $\alpha = 45°$. Les droites donnent les dépendances en $D/8J$ et J/D attendues par le calcul des limites asymptotiques (II.93) et (II.98).

* $\lim_{n\to+\infty}(\theta_n + \phi_n) = 0$, $\lim_{n\to-\infty}(\theta_n + \phi_n) = \pi$, $\lim_{u\to\pm\infty} d\omega/du = 0$.

† Pour le calcul de la limite asymptotique, on considère que θ_e est petit ce qui implique que $\cos(2\theta_e) \approx 1$.

L'énergie de paroi obtenue numériquement est en accord avec les limites asymptotiques déterminées précédemment. Celles-ci sont très différentes de celles calculées dans le cas d'un angle de canting modéré. En effet dans le domaine paroi large l'évolution de l'énergie est passée de $\sqrt{D/J}$ ($\alpha \leq 30°$) à D/J ($\alpha = 45°$) tandis que du côté paroi étroite, l'énergie n'est plus constante aux grandes valeurs du rapport D/J.

- Interaction entre deux parois de 90°

Dans le cas particulier $\alpha = 45°$, nous avons montré l'existence de quatre solutions d'équilibre reliées par des parois d'une amplitude de 90°. Cependant, dès que $\alpha < 45°$, il n'existe plus que deux solutions d'équilibre reliées par une paroi de 180°. Afin de pouvoir discuter continument le passage entre ces deux situations, nous devons considérer, dans le cas $\alpha = 45°$, la configuration pour laquelle deux parois de 90° sont reliées par un palier correspondant à l'une des quatre solutions d'équilibre du système des équations angulaires.

Dans ce paragraphe, nous cherchons à déterminer s'il existe une interaction entre ces deux parois lorsque celles-ci sont proches. Afin d'y parvenir, nous avons calculé numériquement des parois de 180° composées de deux parois de 90° séparées par un palier de taille variable **(Figure II.20)**. La taille de palier p est définie par le nombre de couple de spins θ/ϕ compris dans l'intervalle $]45°, 135°[$. Le profil de ces parois est illustré par les figures suivantes :

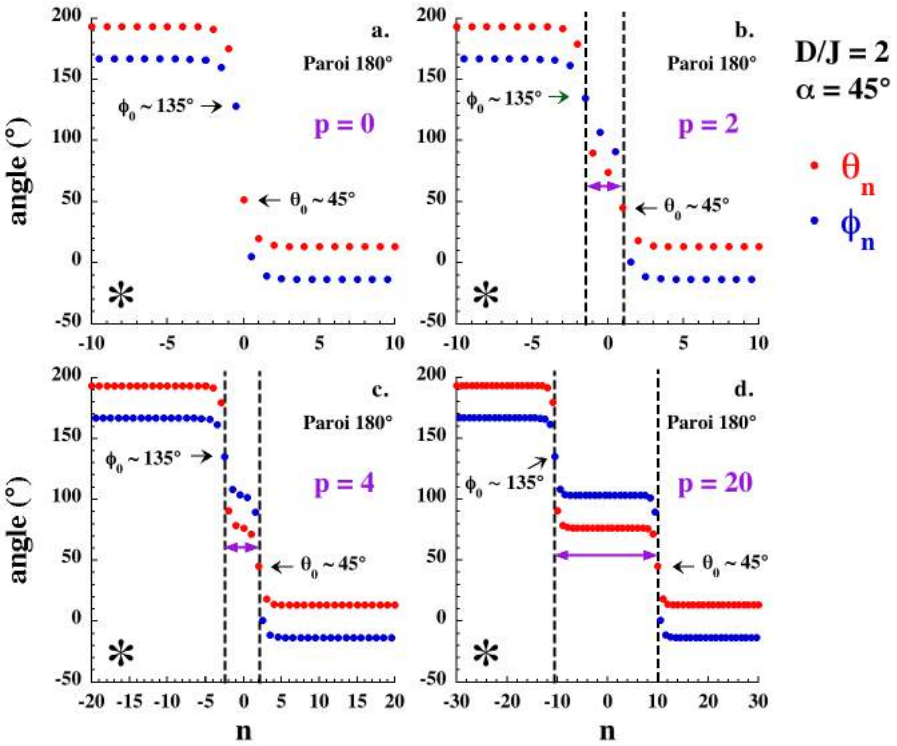

Figure II.20 Profils de paroi de 180° formées de deux parois de 90° chacune. La taille du pallier p liant les deux parois est définie par le nombre de couple de spins θ/ϕ compris dans l'intervalle $]45°, 135°[$. Les lignes pointillées illustrent cet intervalle. L'étoile présente sur le tracé de chacune des parois indique que ces dernières sont des solutions hors d'équilibre ne correspondant pas au minimum de l'énergie de paroi.

Nous avons ensuite déterminé l'énergie de ces différents profils lorsque le rapport D/J varie. Nous comparons alors ces énergies avec celle de deux parois de 90° chacune séparées d'une distance infinie **(Figure II.21)**.

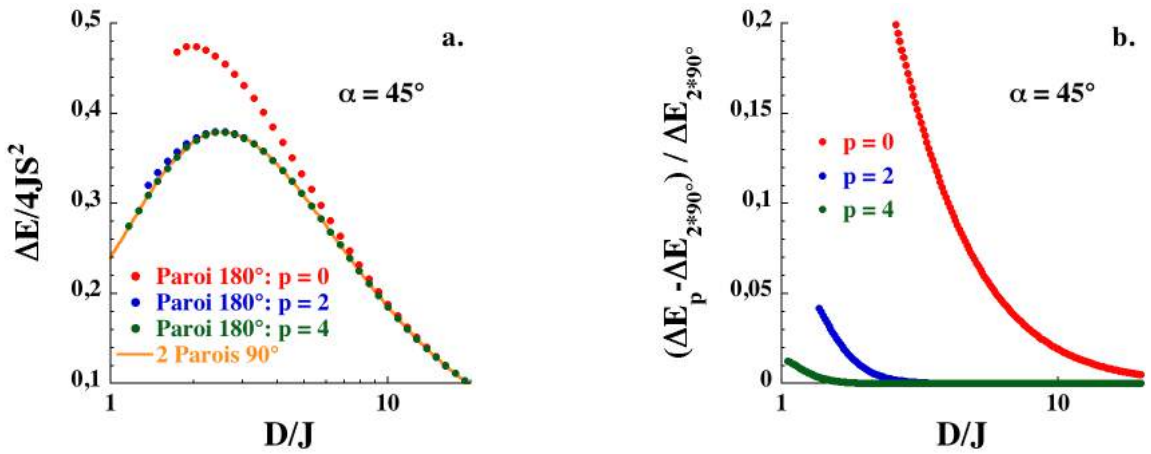

Figure II.21 Energie normalisée des parois de types $p = 0, 2$ et 4, pour un angle de canting de 45°, comparées à l'énergie de deux parois de 90° infiniment séparées **(a)**. Différence relative des énergies de ces mêmes parois par rapport à l'énergie de deux parois de 90° infiniment séparées **(b)**.

Ces résultats montrent que la situation de plus basse énergie correspond au cas des deux parois de 90° infiniment séparées. De manière cohérente l'énergie des parois de type p converge vers l'énergie minimale lorsque ce dernier augmente. En plus d'illustrer ce résultat, la **Figure II.21 a** permet de mettre en évidence le fait que la convergence est atteinte pour des paliers de plus en plus grand à mesure que le rapport D/J diminue. Dans le cas d'un angle de canting de 45°, les parois de type p, dont la taille du palier est finie, sont donc métastables devant le cas de deux parois de 90° infiniment séparées.

Ce résultat suggère qu'il existe une interaction répulsive entre les parois lorsque celles-ci sont rapprochées. Dans une approche simple, nous cherchons à déterminer la dépendance en p de cette l'énergie ΔE_r associée à cette interaction répulsive :

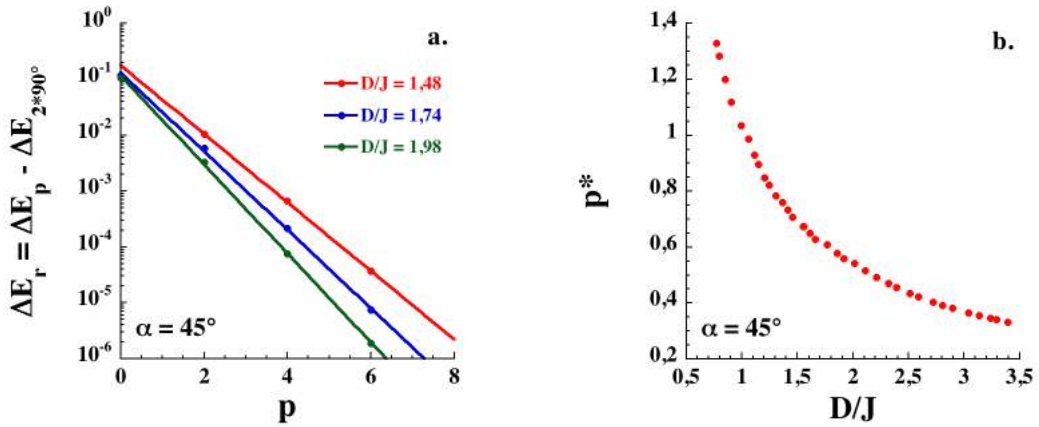

Figure II.22 Dépendance en p de la différence d'énergie entre les parois de types p et le cas de deux parois de 90° infiniment séparées **(a)**. Ces données sont paramétrées par une fonction mono-exponentielle. Evolution du paramètre p^* déduit du paramétrage en fonction du rapport D/J **(b)**.

La **Figure II.22 a** montre que l'interaction répulsive entre les parois diminue de manière exponentielle lorsque la taille du palier séparant les parois augmente :

$$\Delta E_r \propto \exp\left(-\frac{p}{p^*}\right) \tag{II.99}$$

Nous en déduisons le paramètre p^* pouvant être interprété comme la portée de l'interaction répulsive en nombre de couples θ/ϕ. Nous observons que celui-ci diminue avec le rapport D/J **(Figure II.22 b)**, réduisant ainsi la portée de l'interaction répulsive dans la limite $D \gg J$.

Après avoir déterminé les profils et les énergies de paroi dans le cas d'un angle de canting modéré puis exactement égal à 45°, nous voulons maintenant caractériser le passage d'une situation à l'autre lorsque α est proche de 45°. Pour cela, nous ferons le lien entre ces deux limites de α et nous montrerons que le passage de l'une à l'autre est associé à une déformation du profil de paroi lors de transitions de phases successives.

II.3.3. Cas d'un angle de canting voisin de 45°

Dans cette section, nous relions les deux limites étudiées précédemment ($\alpha \leq 30°$ et $\alpha = 45°$) par le calcul numérique des profils et de l'énergie de paroi. Nous cherchons en particulier à déterminer de quelle manière les parois de 180° sont amenées à se modifier, pour un angle de canting proche de 45°, afin de pouvoir se séparer en deux parois de 90° indépendantes lorsque cette limite est atteinte. Comme précédemment nous discuterons séparément les limites paroi étroite et paroi large.

II.3.3.1. Limite paroi étroite, $D > J$

- Approche numérique

Dans la limite $D \gg J$, nous déterminons numériquement les profils de parois les plus stables. Ceux-ci s'élargissent lorsque l'angle de canting tend vers 45° en formant des structures en paliers du type de celles étudiées dans le cas précédent :

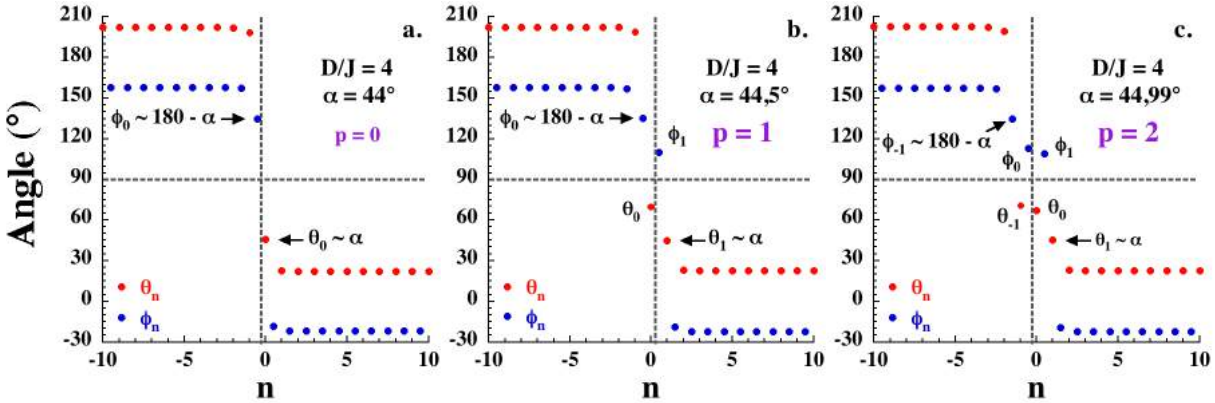

Figure II.23 Profils des parois de plus basse énergie au voisinage de $\alpha = 45°$ dans la limite paroi étroite ($D/J = 4$). La taille de palier p est définit par le nombre de couple de spins θ/ϕ compris dans l'intervalle $]\alpha, 180° - \alpha[$. Le croisement des lignes pointillées repère le centre du profil.

Dans le cas $\alpha = 44°$, le profil de paroi obtenue à cette valeur du rapport D/J a la forme simple déterminée précédemment pour les angles de canting modéré. Toutefois, lorsque l'angle de canting s'approche de 45°, un palier comprenant p couples θ/ϕ se forme au centre de la paroi, séparant le profil en deux parties de 90° chacune. Outre la taille de leur palier, ces profils se distinguent également par la position du centre de paroi : celui-ci est situé soit entre les spins ϕ_0 et θ_0 pour les valeurs de p paires **(Figure II.23 a et c)**, soit entre les spins θ_0 et ϕ_1 pour les valeurs de p impaires **(Figure II.23 b)**.

Au voisinage immédiat de $\alpha = 45°$, les profils des parois d'énergie minimum sont donc constitués d'un palier de taille finie. La taille finie de ce palier est le résultat d'une compétition entre, d'une part, l'interaction répulsive qui tend à scinder la paroi de 180° en deux parties, et d'autre part, le fait que ce palier central coûte une énergie d'autant plus élevée que sa taille est grande. De ce fait, le minimum de l'énergie de paroi est obtenu pour une taille optimale de ce palier, dépendante de l'angle de canting ainsi que du rapport D/J.

Afin de déterminer les domaines de stabilité des différents types de parois, nous avons calculé leur énergie respective à D/J fixé en fonction de l'angle de canting :

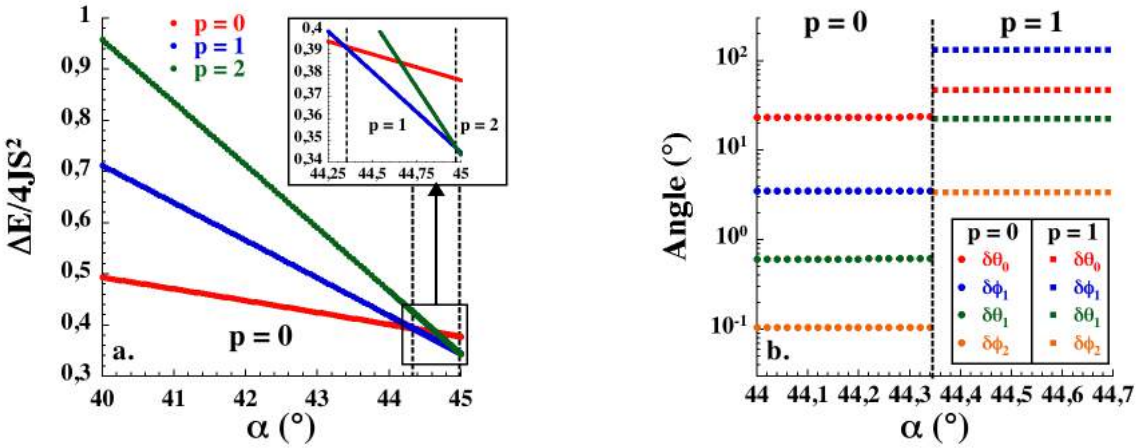

Figure II.24 Energie des parois de type $p = 0, 1$ et 2 en fonction de l'angle de canting pour le rapport $D/J = 4$ **(a)**. Les tirets noirs repèrent le croisement des branches d'énergie. Evolution des angles au centre de la paroi à la transition entre les profils de type $p = 0$ et $p = 1$ **(b)**.

La **Figure II.24 a** met en évidence le croisement des énergies des différents types de paroi lorsque l'angle de canting tend vers 45°. Nous nous sommes limités ici à la description des cas $p = 0, 1$ et 2. Cependant, il existe en pratique une infinité de croisements entre les énergies des parois de type p et $p + 1$ s'effectuant à des valeurs de l'angle de canting de plus en plus proche de 45°. Il est alors intéressant d'observer de quelle manière se fait le passage d'un type de paroi à l'autre au croisement entre deux branches d'énergie. La **Figure II.24 b** montre l'évolution des angles $\delta\theta_0, \delta\phi_1, \delta\theta_1$ et $\delta\phi_2$ dans la région ou se produit le croisement des branches $p = 0$ et $p = 1$ pour un rapport $D/J = 4$* (*cf.* **Figure II.23** pour la numérotation des angles). Chacun de ses angles présente une forte discontinuité au croisement des deux branches d'énergie : les valeurs des angles θ_0 et ϕ_1 augmentent brutalement pour former le palier au centre de la paroi tandis que les angles θ_1 et ϕ_2 viennent remplacer les premiers. Ce résultat suggère qu'il existe une transition de phases du premier ordre entre les parois de type $p = 0$ et $p = 1$. Par extension, chaque passage d'une paroi de type p à une paroi de type $p + 1$ donne lieu à une transition de phases du premier ordre car l'ajout de couples θ/ϕ dans le palier ne peut se faire que de manière discontinue dans la limite $D \gg J$. Numériquement, nous obtenons le diagramme de phases dans la limite paroi étroite en recherchant les croisements des branches d'énergie associées aux différentes parois de type p :

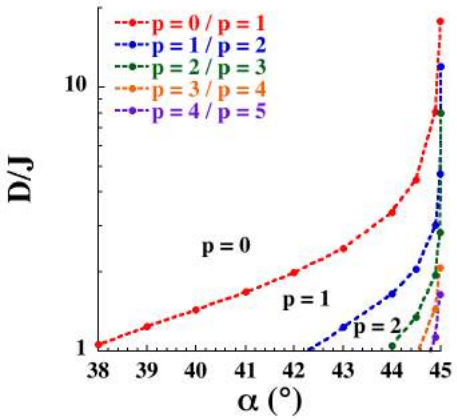

Figure II.25 Diagramme de phases des parois de type p déterminé numériquement dans le domaine $D > J$. Les lignes pointillées relient les points numériques pour délimiter les différents domaines.

* Afin de pouvoir comparer les angles θ_n et ϕ_n sur une seule figure, nous avons choisis de représenter les angles réduits $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ qui permettent l'utilisation d'une échelle semi-logarithmique.

La **Figure II.25** donne les cinq premières lignes de transition de phases du premier ordre dans le domaine $D > J$. Lorsque l'angle de canting tend vers 45°, les valeurs de D/J auxquelles chacune de ces transitions se produit divergent. Ce résultat permet de vérifier que la solution du cas $\alpha = 45°$, pour laquelle les parois de 90° sont infiniment séparées, est obtenue par une infinité de transition de phases du premier ordre élargissant la taille du palier central. Pour des valeurs modérées du rapport D/J, les domaines d'existence des parois de type p s'étendent sur un intervalle plus large d'angle de canting.

Dans les paragraphes suivants nous déterminons analytiquement l'expression de la première ligne de transition de phases du premier ordre et nous comparons celle-ci aux résultats numériques.

- <u>Calcul analytique de la 1ère ligne de transition de phases du premier ordre</u>

Nous cherchons à décrire analytiquement la ligne de transition de phases du premier ordre entre les parois de type $p = 0$ et $p = 1$ dans la limite $D \gg J$. L'approche la plus simple revient à utiliser une description minimale des deux profils de parois :

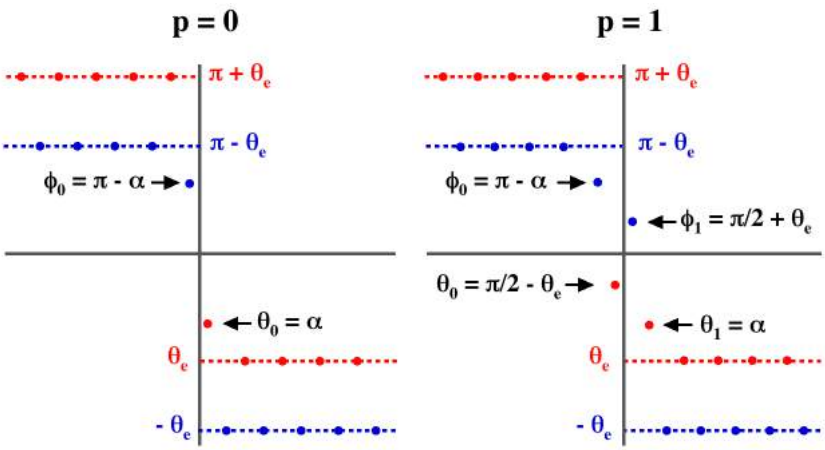

Figure II.26 Schématisation minimale des parois de type $p = 0$ et $p = 1$.

La simplification proposée pour ces profils est essentiellement valide lorsque l'angle de canting est proche de 45° dans la limite $D \gg J$. Le long de la ligne de transition, la différence d'énergie entre les deux types de parois est nulle. A partir des profils simplifiés **(Figure II.26)**, nous pouvons déterminer l'énergie de chacune des parois en tirant profit de la symétrie de ces dernières :

$$\frac{\Delta E_{p=0}}{2JS^2} = 3\cos(2\theta_e) - 2\cos\left(\theta_{0,p=0} - \phi_{1,p=0}\right) - \cos\left(\phi_{0,p=0} - \theta_{0,p=0}\right) + \frac{D}{2J}\left(2\sin^2\left(\theta_{0,p=0} - \alpha\right) - 2\sin^2(\theta_e - \alpha)\right) \quad \text{(II.100)}$$

$$\frac{\Delta E_{p=1}}{2JS^2} = 5\cos(2\theta_e) - \cos\left(\theta_{0,p=1} - \phi_{1,p=1}\right) - 2\cos\left(\phi_{1,p=1} - \theta_{1,p=1}\right) - 2\cos\left(\theta_{1,p=1} - \phi_{2,p=1}\right) + \frac{D}{2J}\left(2\sin^2\left(\phi_{1,p=1} + \alpha\right) + 2\sin^2\left(\theta_{1,p=1} - \alpha\right) - 4\sin^2(\theta_e - \alpha)\right) \quad \text{(II.101)}$$

Nous nous plaçons ensuite à la transition en égalisant les deux équations précédentes :

$$\cos(2\theta_e^*) + \cos(2\alpha^*) = 2\cos(2\theta_e^*) + 2\sin(\theta_e^* - \alpha^*) + \left(\frac{D}{J}\right)^* (\cos^2(\theta_e^* + \alpha^*) - \sin^2(\theta_e^* - \alpha^*)) \quad \text{(II.102)}$$

Avec θ_e^*, α^* et $(D/J)^*$ les valeurs des paramètres de la chaîne cantée à la transition entre les deux types de paroi. Afin d'obtenir une expression analytique de la ligne de transition, nous développons cette équation au premier ordre en $\delta\alpha = (\pi/4) - \alpha^*$:

$$\delta\alpha = \frac{\cos(2\theta_e^*) + 2\sin\left(\theta_e^* - \frac{\pi}{4}\right)}{2\left(1 - 5\sin(2\theta_e^*) - \cos\left(\theta_e^* - \frac{\pi}{4}\right) - 2\tan(2\theta_e^*)\sin\left(\theta_e^* - \frac{\pi}{4}\right)\right)} \quad \text{(II.103)}$$

Cette équation permet de calculer les coordonnées de la 1ère ligne de transition de phases du premier ordre dans le plan $(\alpha, D/J)$ en fonction des valeurs de θ_e^* :

$$\begin{cases} \alpha^* = (\pi/4) - \delta\alpha \\ \left(\frac{D}{J}\right)^* = \frac{4\sin(2\theta_e^*)}{\sin(2\alpha^* - 2\theta_e^*)} \end{cases} \quad \text{(II.104)}$$

Nous pouvons désormais comparer cette ligne de transition analytique à celle déterminée numériquement dans la limite paroi étroite **(Figure II.27)**.

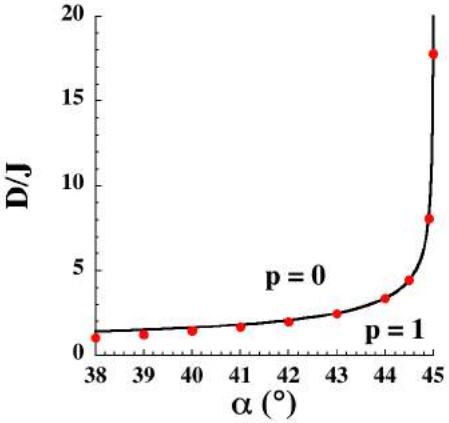

Figure II.27 Comparaison de la ligne de transition de phase du premier ordre $p = 0$ / $p = 1$ déterminée numériquement à celle obtenue par l'approche analytique (ligne continue).

Ces résultats montrent que la description minimale des profils de parois **(Figure II.26)** permet de retrouver analytiquement la ligne de transition de phases. Cette approche est très bon accord avec les résultats numériques pour les angles de canting supérieur à 42°. Lorsque l'angle de canting est plus faible, le développement en $\delta\alpha$ ainsi que la description simple des profils de paroi deviennent trop restrictifs pour décrire correctement la ligne de transition au voisinage de $D/J = 1$.

Dans la suite, nous complétons le diagramme de phases en étudiant les différents types de paroi dans la limite paroi large.

II.3.3.2. Limite paroi large, $D < J$

Dans la limite paroi étroite, nous avons établi qu'il existe une infinité de types de paroi (*i.e.* une infinité de phases) que nous avons numéroté à l'aide de l'indice p. Dans la suite, nous verrons que les phases mises en évidence dans la partie précédente également présente dans la limite paroi large. Nous garderons donc la même convention de notation dans cette limite.

Dans la limite $D \ll J$, nous déterminons numériquement les profils de paroi les plus stables **(Figure II.28)**. Comme dans la limite paroi étroite, les profils s'élargissent lorsque l'angle de canting tend vers 45°. Toutefois, nous observons que le palier intermédiaire de la paroi a disparu.

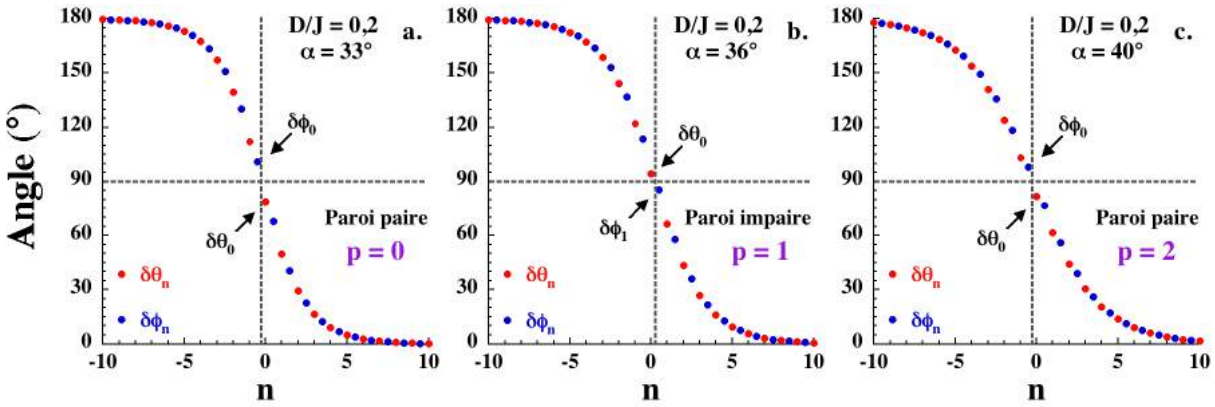

Figure II.28 Profils des parois de plus basse énergie au voisinage de $\alpha = 45°$ dans la limite paroi large $(D/J = 0{,}2)$. Le croisement des lignes pointillées repère le centre du profil. Par continuité avec la limite paroi étroite, nous distinguons deux types de parois : les parois *paires* pour lesquelles le centre de paroi est situé entre les spins ϕ_0 et θ_0 et les parois *impaires* lorsqu'il est situé entre les spins θ_0 et ϕ_1.

Dans le cas présent, nous retrouvons plusieurs types de parois qui se différencient principalement par la position du centre de leur profil. Dans les cas $p = 0$ et $p = 2$, le centre de la paroi est situé entre les spins ϕ_0 et θ_0 **(Figure II.28 a et c)**, tandis que dans le cas $p = 1$ celui-ci est situé entre les spins θ_0 et ϕ_1 **(Figure II.28 b)**. Par ailleurs, les profils $p = 0$ et $p = 2$ sont de structure identique (centre de paroi, absence de palier) comme nous le discutons dans l'annexe II.5.3. Par conséquent, dans les calculs analytiques du paragraphe suivant, nous pourrons simplifier le problème en résumant l'ensemble des phases à deux familles de paroi : les parois *paires* et *impaires* (en référence à la parité de l'indice p qui les désigne). La seule différence qui sera prise en compte dans l'étude de ces deux familles de parois sera donc la position du centre de leur profil.

Comme précédemment, nous cherchons à déterminer les domaines de stabilité de chaque type de paroi en suivant les croisements de leur branche d'énergie respective. Toutefois, ces énergies sont très proches dans la limite paroi large. Il est alors plus simple d'étudier directement la différence des deux énergies pour déterminer le diagramme de phases **(Figure II.29 a)**.

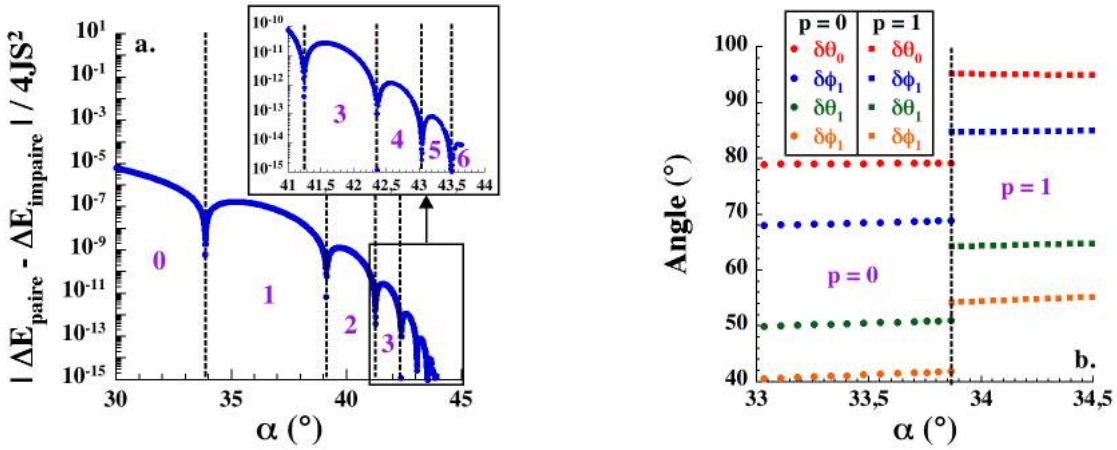

Figure II.29 Valeur absolue de la différence d'énergie entre les parois *paires* et *impaires* en fonction de l'angle de canting pour un rapport $D/J = 0{,}2$ **(a)**. Les chiffres violets désignent les domaines de stabilité des différentes parois de type p. Evolution des angles au centre de la paroi à la première transition entre les parois de type $p = 0$ et $p = 1$ **(b)**.

Pour un rapport D/J fixé, la représentation choisie dans la **Figure II.29 a** permet de mettre en évidence les valeurs de α pour lesquelles nous passons d'une paroi *paire* à une paroi *impaire* (et inversement) lorsque la différence de leur énergie tend rapidement vers 0. Lors de ces passages, la présence d'une forte discontinuité sur les premiers angles à partir du centre de la paroi nous permet de vérifier que la transition de phases est toujours du premier ordre dans la limite paroi large **(Figure II.29 b)**.

En appliquant cette méthode à différentes valeurs du rapport D/J, nous déterminons le diagramme de phases dans la limite paroi large :

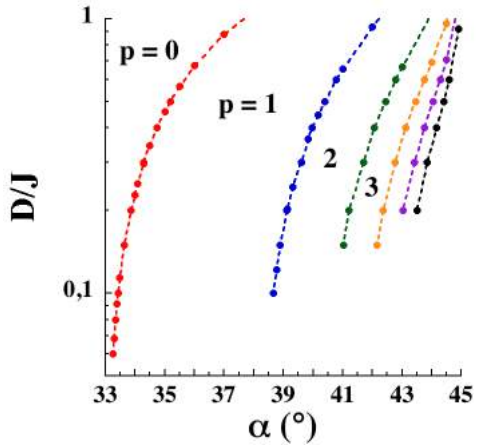

Figure II.30 Diagramme de phases des parois de type p déterminé numériquement pour $D < J$. Les lignes pointillées relient les points numériques pour délimiter les différentes phases désignées par la valeur de p.

Dans la limite paroi large, nous observons que l'alternance des parois *paires* et *impaires* s'étend sur un large intervalle en α. Aux basses valeurs du rapport D/J, la différence d'énergie entre les deux types de parois devient très faible **(Figure II.29 a)**, limitant ainsi la détermination du diagramme de phases lorsque la précision numérique est atteinte*. Nous présenterons le diagramme de phases complet dans la sous-section II.3.3.3.

Dans le paragraphe suivant nous revenons sur une approche analytique du problème dans la limite paroi large. Celle-ci permet de prédire la déformation du profil de paroi au voisinage de $\alpha = 45°$ ainsi que de calculer l'énergie des parois *paires* et *impaires* et d'en déterminer la limite asymptotique.

* La précision numérique pour la méthode utilisée est de l'ordre de 10^{-16}.

- Profil des parois *paires* et *impaires*

Dans le cas d'une paroi *paire*, le calcul du profil dans la limite paroi large à été discuté précédemment (*cf.* §II.3.1.2). Cependant, dans le cas d'une paroi *impaire*, ce calcul doit être revisité en tenant compte d'un centre de paroi situé entre les spins θ_0 et ϕ_1. L'expression de l'énergie de paroi adaptée au cas *impair* s'écrit* :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{2JS^2} = &\sum_{-\infty}^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) - \cos(\phi_{n+1} - \theta_{n+1}) \\ &+ \frac{D}{2J}\sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\theta_n - \alpha) + \sin^2(\phi_{n+1} + \alpha) - 2\sin^2(\theta_e - \alpha)\end{aligned} \tag{II.105}$$

Nous introduisons également une nouvelle définition des variables ω_n et γ_n :

$$\begin{aligned}\omega_n &= \frac{\theta_n + \phi_{n+1}}{2} = \frac{\delta\theta_n + \delta\phi_{n+1}}{2} \\ \gamma_n &= \frac{\theta_n - \phi_{n+1}}{2} = \frac{\delta\theta_n - \delta\phi_{n+1}}{2} + \theta_e = \overline{\gamma}_n + \theta_e\end{aligned} \tag{II.106}$$

En suivant la méthodologie détaillée dans l'annexe II.5.2.1, nous écrivons la limite continue de l'énergie d'une paroi *impaire*, développée à l'ordre 3 en ψ' :

$$\begin{aligned}\frac{\overline{\overline{\Delta E}}_{impaire}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = &\int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int \{\sin^2\omega\}\, du \\ &+4\tan(2\theta_e)\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du - \tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2}\end{aligned} \tag{II.107}$$

L'expression précédente est de forme similaire à celle obtenue dans le cas d'une paroi *paire* (II.73). Nous pouvons alors généraliser la limite continue de l'énergie aux deux types de paroi par l'introduction d'un paramètre ε :

$$\begin{aligned}\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = &\int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int \{\sin^2\omega\}\, du \\ &-4\varepsilon\tan(2\theta_e)\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du + \varepsilon\tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2}\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}&Paroi\ paire : \quad \begin{cases}\varepsilon = +1 \\ \omega_n = \dfrac{\phi_n + \theta_n}{2} = \dfrac{\delta\phi_n + \delta\theta_n}{2} \\ \gamma_n = \dfrac{\phi_n - \theta_n}{2} = \dfrac{\delta\phi_n - \delta\theta_n}{2} - \theta_e = \overline{\gamma}_n - \theta_e\end{cases} \\ &Paroi\ impaire : \quad \begin{cases}\varepsilon = -1 \\ \omega_n = \dfrac{\theta_n + \phi_{n+1}}{2} = \dfrac{\delta\theta_n + \delta\phi_{n+1}}{2} \\ \gamma_n = \dfrac{\theta_n - \phi_{n+1}}{2} = \dfrac{\delta\theta_n - \delta\phi_{n+1}}{2} + \theta_e = \overline{\gamma}_n + \theta_e\end{cases}\end{aligned} \tag{II.108}$$

* Cette expression est équivalente à l'équation (II.61) utilisée précédemment.

Comme précédemment, ω et $\overline{\gamma}$ peuvent être calculées à l'ordre 2 en ψ' par la minimisation de l'équation précédente (*cf.* annexe II.5.2.4):

$$\begin{cases} \tan(\omega) = \dfrac{1}{\sqrt{1-k^2}} \dfrac{1}{\sinh(au)} \\ \overline{\gamma} = \dfrac{\sinh\left(\psi'/_4\right)\cosh(au)\sqrt{1-k^2} + \varepsilon\tan(2\theta_e)}{1+(1-k^2)\sinh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.109)}$$

Contrairement au cas de l'angle de canting modéré, le paramètre k^2 doit être conservé dans la description du profil de paroi au voisinage de $\alpha = 45°$. En effet, dans la limite paroi large, k^2 peut être proche de 1 lorsque l'angle de canting est voisin de 45° **(Figure II.31 a)**. Dans ce cas de figure, ce paramètre a une forte influence sur le profil de paroi comme nous le montrons en calculant la variable ω à différentes valeurs de k^2 à partir de l'équation (II.109) :

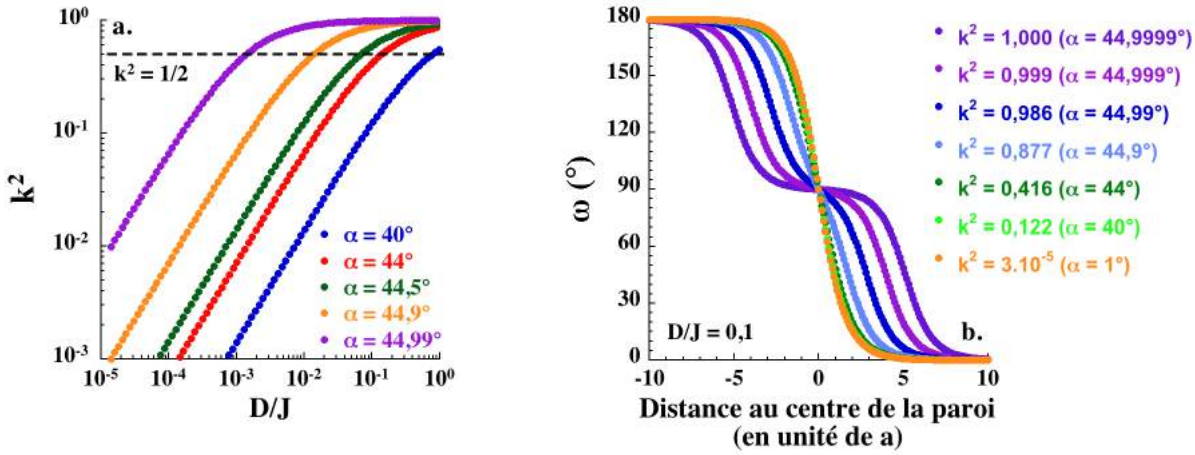

Figure II.31 Valeurs du paramètre k^2 dans la limite paroi large lorsque l'angle de canting est voisin de 45° **(a)**. Les tirets délimite le domaine $k^2 > 1/2$ dans lequel le profil de paroi est déformé. Demi-somme des angles ω à différentes valeurs du paramètre k^2 (i.e. différentes valeurs de l'angle de canting α) pour $D/J = 0{,}1$ **(b)**.

Lorsque le paramètre k^2 est proche de 1*, le profil de paroi se déforme jusqu'à se scinder en deux parois de 90° infiniment séparées lorsque l'angle de canting est exactement égal à 45° (*i.e.* $k^2 = 1$†) **(Figure II.31 b)**. La variable ω est indépendante du type de paroi considéré (*cf.* équation (II.109)). Nous pouvons donc en déduire que, dans la limite paroi large, l'élargissement du profil lorsque l'angle de canting tend vers 45° n'est pas une conséquence des transitions de phases successives.

A l'ordre du calcul précédent, nous trouvons que seule la différence $\overline{\gamma}$ conserve une dépendance en ε. Nous nous attendons donc à pouvoir différencier les parois *paires* et *impaires* à l'aide de cette variable. Pour le vérifier, nous proposons de comparer les variables ω et $\overline{\gamma}$ déduites du profil des parois *paires* et *impaires* en un point de la première ligne de transition de phases du premier ordre :

* Typiquement, le profil de paroi se déforme lorsque $k^2 > 1/2$.

† Lorsque $\alpha = 45°$, $\tan(2\theta_e) = \sinh(\psi'/4) = D/4J$ soit : $k = \tan(2\theta_e)/\sinh(\psi'/4) = 1$.

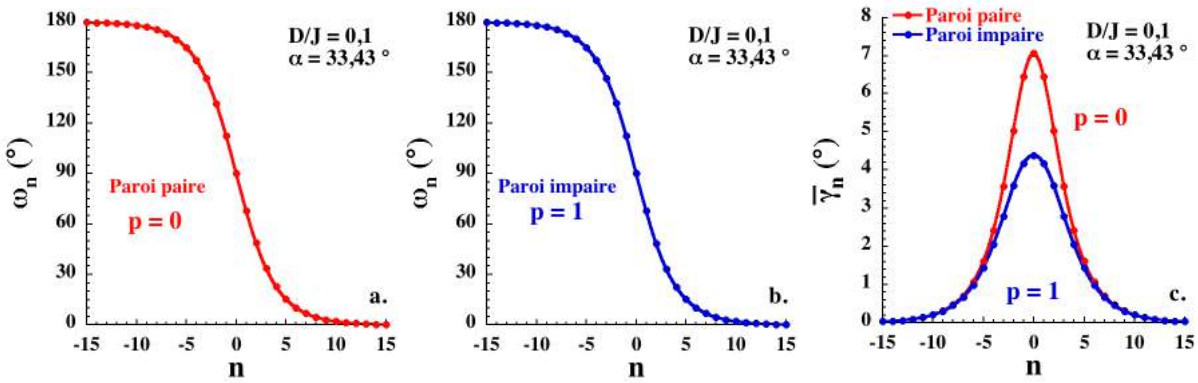

Figure II.32 Variables ω **(a et b)** et $\overline{\gamma}$ **(c)** déduites du profil des parois *paires* et *impaires* à la transition ($\alpha = 33{,}43°, D/J = 0{,}1$). Les lignes continues sont les paramétrages des données numériques par les expressions (II.109). Les paramètres déduits sont présentés dans les **Tableaux II.4**.

Paroi paire	ω_n (°)		$\overline{\gamma}_n$ (°)	
	ψ'	k^2	ψ'	k^2
Calcul	0,406	5,01.10^{-2}	0,406	5,01.10^{-2}
Paramétrage	0,407	5,28.10^{-2}	0,410	4,87.10^{-2}

Paroi impaire	ω_n (°)		$\overline{\gamma}_n$ (°)	
	ψ'	k^2	ψ'	k^2
Calcul	0,406	5,01.10^{-2}	0,406	5,01.10^{-2}
Paramétrage	0,405	2,88.10^{-2}	0,407	5,05.10^{-2}

Tableaux II.4 Comparaisons des valeurs de ψ' et k^2 obtenues par le calcul numérique à celles déduites des paramétrages des profils par les expressions (II.109).

Le calcul des variables ω_n et $\overline{\gamma}_n$, associées au deux types de paroi en un point de la ligne de transition, nous permet de vérifier les conclusions analytiques précédentes. Les valeurs de ω_n sont similaires dans les deux cas **(Figure II.32 a et b)** tandis que celles de $\overline{\gamma}_n$ dépendent du type de paroi considéré **(Figure II.32 c).** Afin de vérifier la cohérence des expressions (II.109), nous les avons utilisées pour paramétrer les données numériques. Les paramètres ajustables (ψ' et k^2) sont comparés avec les résultats numériques dans les **Tableaux II.4**. Les expressions analytiques (II.109) permettent de représenter de manière satisfaisante la variation de $\overline{\gamma}_n$ déterminée numériquement. En particulier, celles-ci sont cohérentes avec la différence d'amplitude de $\overline{\gamma}_n$ entre les deux types de paroi. Toutefois, le constat est différent lorsqu'il s'agit de la variable ω_n. Si le paramétrage permet d'obtenir précisément les valeurs de ψ' et k^2 dans le cas de la paroi *paire*, il reste une différence importante sur la valeur de k^2 dans le cas de la paroi *impaire*. Ceci met en évidence une évolution légèrement différente de la variable ω_n dans les deux types de parois* qui n'est pas prise en compte dans le calcul analytique du profil de paroi au second ordre en ψ'.

Dans la suite, nous calculons analytiquement l'énergie des deux types de paroi dans la limite $D \ll J$.

* Pour les parois étudiées ici, la valeur du paramètre k^2 est très faible devant 1. Par conséquent, celui-ci n'influence pas de manière visible l'évolution de ω_n dans les deux types de parois.

- Calcul de l'énergie des deux types de paroi

Nous utilisons les expressions (II.109) donnant le profil des deux types de paroi afin d'exprimer la limite continue de leur énergie (II.108) en fonction de $\sin(\omega)$:

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 4\sinh^2\left({\psi'}/{4}\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\sin^2\omega - k^2\sin^4\omega - \varepsilon\, k\,\sin^3\omega\sqrt{1-k^2\sin^2\omega}\right\}du + \varepsilon\tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2} \qquad \text{(II.110)}$$

L'intégration de cette équation est détaillée en annexe II.5.2.5. Celle-ci conduit à une expression simple de l'énergie dans la limite paroi large qui ne dépend plus du type de paroi considéré :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\,\sinh\left({\psi'}/{4}\right)F(k) \quad \text{avec} \quad F(k) = 1 + \frac{k^2-1}{2k}\ln\left(\frac{1-k}{1+k}\right) \qquad \text{(II.111)}$$

Le calcul à l'ordre 3 en ψ' de l'énergie n'est donc pas suffisant pour faire la différence entre les deux types de paroi. D'autre part, le calcul à un ordre supérieur s'avérant plus complexe, il ne sera pas traité dans ce manuscrit. Le terme $F(k)$ n'apporte qu'une modification de facteur numérique à l'énergie de paroi puisqu'il est borné entre 2 pour $k = 0$ et 1 pour $k = 1$. En remplaçant le terme $\sinh(\psi'/4)$ par l'expression (II.80), nous écrivons l'énergie de paroi dans la limite $D \ll J$ en fonction des paramètres microscopiques de la chaîne :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\,F(k)\sqrt{\frac{D}{4J}}\sqrt{(\cos(2\alpha) + \tan(2\theta_e)\sin(2\alpha))} \qquad \text{(II.112)}$$

Nous pouvons déduire de cette expression la limite asymptotique de l'énergie de paroi lorsque $D \ll J$ *:

$$\frac{\Delta E_{large}}{4JS^2} = F(k)\sqrt{\frac{D}{4J}}\sqrt{\cos(2\alpha) + \frac{D}{4J}\sin^2(2\alpha)} \qquad \text{(II.113)}$$

Cette expression met en évidence l'existence d'un cross-over sur l'énergie de paroi lorsque $\cos(2\alpha) \approx (D/4J)\sin^2(2\alpha)$. Dans la limite où $\cos(2\alpha) \gg (D/4J)\sin^2(2\alpha)$ (par exemple quand l'angle de canting est modéré), l'énergie de paroi varie en $\sqrt{D/J}$. Dans l'autre limite, correspondant au cas d'un angle de canting voisin de 45° (soit $\cos(2\alpha) \ll (D/4J)\sin^2(2\alpha)$), l'énergie de paroi varie en D/J . Ce résultat sera illustré numériquement dans la section suivante.

II.3.3.3. Diagramme de phases dans le plan $(\alpha, D/J)$

Les approches analytiques et numériques dans les limites paroi large et paroi étroite nous ont permis de déterminer le diagramme de phases décrivant les domaines

* Dans ces conditions, pour lesquelles θ_e est très petit, nous considérons $\cos(2\theta_e) = 1$ et nous approximons la relation (II.60) : $\sin(2\theta_e) = -\frac{D}{4J}\sin(2\theta_e - 2\alpha) \approx \frac{D}{4J}\sin(2\alpha)$.

d'existence des différents types de parois de la chaîne cantée en fonction des paramètres α et D/J **(Figure II.33)** :

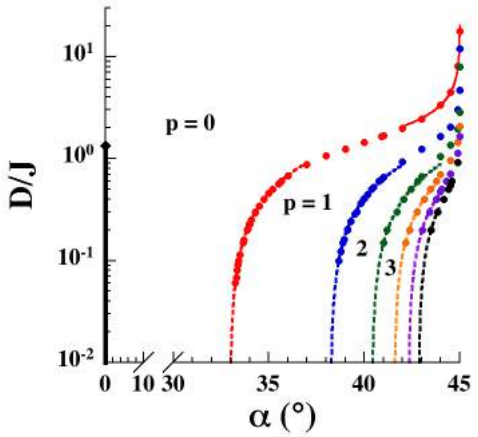

Figure II.33 Diagramme de phases des différents types de paroi dans le plan $(\alpha, D/J)$. Les ronds représentent les points les transitions de phases du premier ordre déterminées numériquement. La ligne rouge continue correspond à l'approche analytique de la première ligne de transition dans la limite $D \gg J$. Les tirets illustrent l'extrapolation linéaire des lignes de transition dans la limite $D \ll J$. Pour la valeur $\alpha = 0$, le ligne noire continue symbolise la transition de phases du second ordre sur le profil de paroi de la chaîne ferromagnétique se terminant par un point critique de coordonnées$(\alpha_C = 0°, (D/J)_C = 4/3)$ (losange noir).

Ce diagramme de phases met en évidence la cascade de transitions de phases du premier ordre entre les parois *paires* et *impaires* sur un large domaine en D/J. Ces transitions permettent de passer d'une paroi simple d'une amplitude de 180° lorsque l'angle de canting est modéré à deux parois indépendantes de 90° chacune lorsque l'angle de canting est exactement égale à 45°.

Dans la limite $D \gg J$, toutes les lignes de transition ont pour asymptote $\alpha = 45°$. L'effet de cette cascade de transitions sur le profil de paroi est donc limité au cas où l'angle de canting est au voisinage immédiat de 45°.

Au contraire, dans la limite $D \ll J$, la cascade de transitions prend place dès $\alpha = 33°$. Pour les plus basses valeurs du rapport D/J, la précision de la méthode numérique n'est plus suffisante pour déterminer le diagramme de phases. Toutefois, les points du diagramme déterminés aux plus basses valeurs du rapport D/J montrent que les lignes de transition deviennent linéaires dans cette limite **(Figure II.34)** :

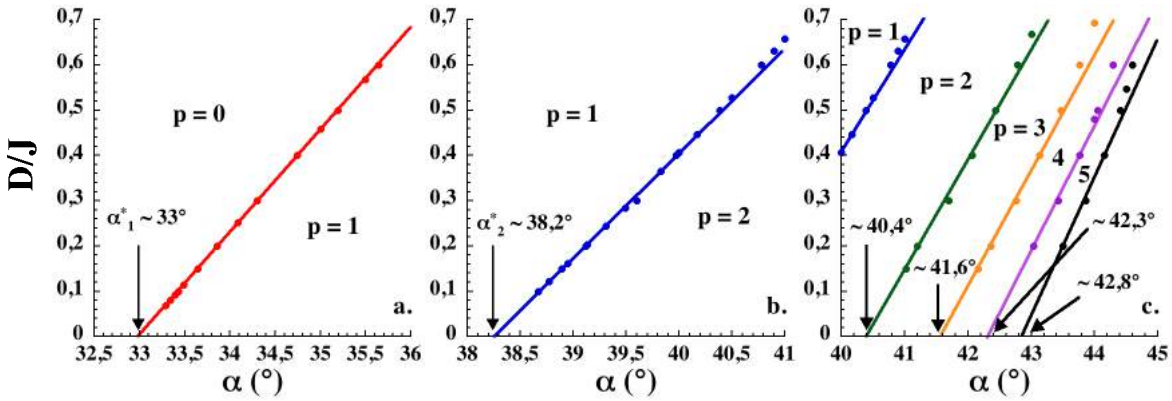

Figure II.34 Extrapolation linéaire des premières lignes de transition dans la limite $D \ll J$. Les valeurs α^* sont l'extrapolation de l'angle de canting au passage entre les deux types de paroi lorsque le rapport D/J est nul. Les différentes phases sont désignées par la valeur de p.

Il semble donc que nous pouvons extrapoler chacune de ces lignes jusqu'à $D/J = 0$, à une valeur finie de l'angle de canting spécifique à chaque transition. Une telle

extrapolation nous paraît justifiée par le fait que deux phases adjacentes dans le diagramme se différencient par la position du centre de leurs parois. Cette position étant de nature discrète (au même titre que les sites θ et ϕ de la chaîne cantée), il semble impossible de passer d'une phase à l'autre de manière continue. Cet argument suggère donc que les deux phases sont séparées par une transition de phases du premier ordre quelque soit la valeur du rapport D/J. Par conséquent, nous avons utilisé cette extrapolation pour compléter le diagramme de phases dans la limite $D \ll J$ (lignes discontinues dans la **Figure II.33**).

II.3.4. Energie de paroi

Suite à la détermination numérique des profils de paroi les plus stables, dans les différentes limites de l'angle de canting α, nous pouvons proposer une figure résumant l'énergie de paroi dans le cas de la chaîne cantée :

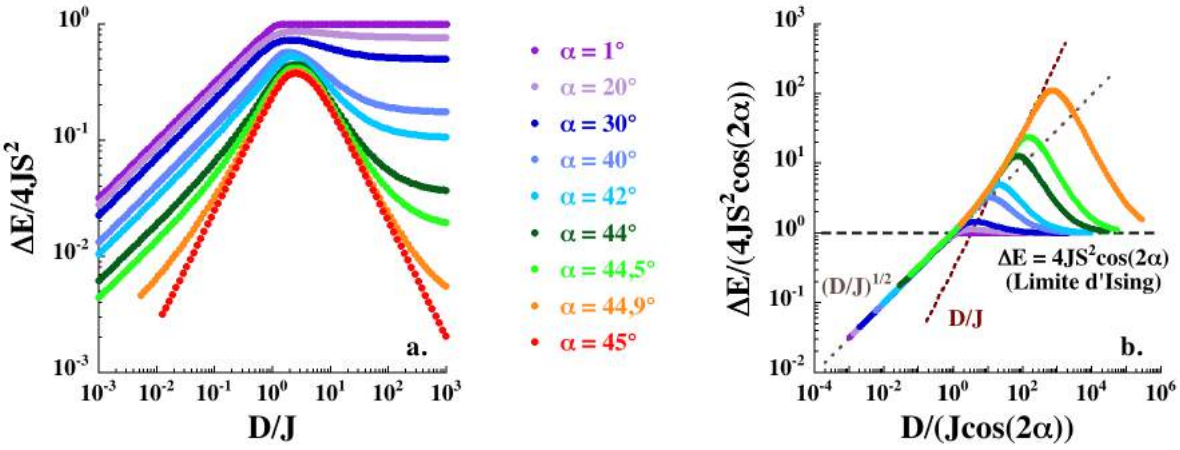

Figure II.35 Energie de paroi associée aux profils les plus stables pour différentes valeurs de l'angle de canting **(a)**. Dans le cas $\alpha = 45°$, l'énergie de paroi a été doublée pour tenir compte, comme dans les cas $\alpha \neq 45°$, d'une amplitude de paroi de 180°. Courbe maitresse de l'énergie de paroi normalisée aux limites asymptotiques (II.71) et (II.81) **(b)**. Les lignes pointillées et les tirets donnent les différentes dépendances en D/J de l'énergie de paroi dans les deux limites.

L'évolution de l'énergie de paroi en fonction du rapport D/J dépend relativement peu de l'angle de canting lorsque celui-ci est inférieur à 30°. A contraire, au voisinage immédiat de $\alpha = 45°$, nous pouvons observer une forte variation de cette énergie avec la valeur de l'angle de canting. Cela se traduit, dans les limites paroi large et paroi étroite, par l'instauration de régimes dans lesquels l'énergie de paroi varie respectivement en D/J et J/D (*cf.* **Figure II.35** $\alpha = 44{,}9°$), à l'image de ce que nous avons obtenu dans le cas $\alpha = 45°$. Toujours au voisinage de $\alpha = 45°$, la cascade de transition caractérisée dans la section précédente se manifeste sur l'énergie de paroi par plusieurs cassures de pente sur l'évolution de celle-ci **(Figure II.24 a)**. Toutefois, à chaque transition, la différence entre les deux pentes de l'énergie reste faible et n'affecte pas de manière visible l'évolution de l'énergie dans la **Figure II.35**.

Le jeu de variables réduites que nous avions déterminé dans le cas d'un angle de canting modéré permet ici de mettre en évidence le cross-over sur l'énergie en limite paroi large lorsque α est proche de 45° **(Figure II.35 b)**. Celui-ci apparaît sous la forme de deux régimes linéaires distincts en échelle logarithmique associés à une évolution en $\sqrt{D/J}$ puis en D/J de l'énergie de paroi. Ces résultats confirment donc la limite asymptotique (II.113) calculée analytiquement. D'autre part, l'écart de l'énergie de paroi

à la « limite d'Ising » pour les grandes valeurs du rapport D/J est d'autant plus marqué que l'angle de canting est proche de 45°. Lorsque l'angle de canting est supérieur à 40°, la limite d'Ising n'est plus adaptée pour décrire l'énergie de paroi tant que $D/J < 10^3$.

II.4. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés statiques des parois dans des chaînes de spins de topologies différentes. A l'aide d'approches analytiques et numériques, nous sommes parvenus à déterminer le profil et l'énergie de ces parois en fonction des deux ingrédients clés des chaînes aimants : les interactions d'échange et l'anisotropie magnétique. La principale motivation de ce travail réside dans le fait que les parois participent à la barrière d'énergie qui permet à l'aimantation des chaînes aimants de relaxer lentement.

Dans un premier temps, nous avons revisité le cas de la chaîne ferromagnétique régulière. Celui-ci nous a permis d'introduire et de valider notre approche numérique du calcul de profil de paroi. Nous avons également rappelé l'une des principales caractéristiques de ce système : la présence d'une transition de phases du second ordre pour une valeur critique du rapport D/J au delà de laquelle les parois sont toujours strictement étroites. Face à la grande variété de chaînes aimants synthétisées à ce jour, nous avons souhaité étendre la description des propriétés statiques des parois à des chaînes de spins de topologie plus complexe.

Le second système à avoir été étudié dans ce chapitre est la chaîne de spins ferrimagnétique mixte. Dans ce système, des spins isotropes (indifféremment classiques ou quantiques) sont introduits entre les spins anisotropes. Nous avons pu voir que la présence des spins isotropes exclut toute possibilité de transition de phases sur le profil de paroi. De ce fait, les parois ne sont jamais strictement étroites dans la chaîne ferrimagnétique mixte. Le reste des propriétés statiques des parois est quant à lui tout à fait similaire à celles déterminées dans le cas de la chaîne ferromagnétique régulière lorsque l'on tient compte d'un doublement de la maille du à la présence des spins isotropes.

Nous avons ensuite considéré le cas d'une chaîne cantée, caractérisée par la présence de deux axes de facile aimantation. Dans ce système, les propriétés statiques des parois sont très dépendantes de la valeur de l'angle de canting α. Dans le cas d'un angle de canting modéré ($\alpha \leq 30°$), ces propriétés sont semblables à celles de la chaîne ferromagnétique régulière à l'exception de l'absence de transition de phases du second ordre sur le profil de paroi. Comme dans le cas précédent, les parois d'une chaîne cantée ne sont donc jamais strictement étroites.

Cependant, l'étude du cas particulier dans lequel l'angle de canting est exactement égal à 45° a mené à la détermination de propriétés de paroi tout à fait originales. Dans cette situation, il existe dans la chaîne de spins quatre types de domaine d'aimantation dont les orientations sont toutes différentes. Il s'agit donc d'un système à quatre états potentiellement intéressant pour le stockage de l'information. Toutefois la condition $\alpha = 45°$ nécessaire à l'observation de ces quatre états semble assez complexe à réaliser du point de vue de la synthèse des chaînes aimants. Nous avons pu déterminer que les parois reliant ces domaines d'aimantation ont une amplitude de 90° contrairement aux parois de 180° observées lorsque $\alpha \neq 45°$. En considérant deux parois de 90° successives, nous avons également montré que le minimum de l'énergie de paroi est obtenu lorsque celles-ci sont infiniment séparées.

Nous avons ensuite voulu comprendre de quelle manière se fait le passage entre les deux limites précédentes ($\alpha < 30°$ et $\alpha = 45°$). Pour ce faire, nous avons étudié le cas d'un angle de canting voisin de 45°. En particulier, nous avons montré que, dans la limite

paroi étroite, le profil d'une paroi de 180° est modifié par l'apparition d'un palier central scindant celle-ci en deux parois de 90° chacune lorsque l'angle de canting tend vers 45°. Dans cette même limite, nous avons également pu déterminer que l'apparition ainsi que l'élargissement de ce palier central est lié à l'existence d'une cascade de transitions de phases du premier ordre. Nous avons pu mettre en évidence que cette cascade de transition s'étend jusque dans la limite paroi large, probablement jusqu'à ce que le rapport D/J soit nul.

Enfin, nous avons montré que l'énergie de paroi dépend fortement de l'angle de canting lorsque celui-ci est supérieur à 40°. En particulier, nous avons souligné le fait que, dans la limite paroi étroite, l'énergie de paroi est généralement très supérieure à celle attendue dans la limite d'Ising. De ce fait, lorsque l'angle de canting est proche de 45° la limite d'Ising est inadaptée pour estimer l'énergie de paroi Dans les valeurs raisonnables expérimentalement du rapport D/J.

D'autre part ces travaux peuvent également s'avérer utiles dans le domaine multiferroïsme dans lequel les chaînes aimants sont d'un intérêt notable. En particulier, nous pouvons noter que les parois dans la chaîne ferromagnétique régulière peuvent être le siège d'une polarisabilité électrique permettant de coupler celles-ci à un gradient de champ électrique[13]. Dans le cas des chaînes cantée, la polarisabilité électrique n'est plus confinée au seules parois mais se retrouve dans l'ensemble de la chaîne de spins, ce qui rend ces systèmes particulièrement intéressant dans ce domaine[14].

II.5. Annexes

II.5.1. Développement limité de l'énergie de paroi dans la limite $D \gg J$

II.5.1.1. Cas d'un angle de canting modéré

Nous partons de l'expression de l'énergie de paroi sommée de 0 à $+\infty$:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{4JS^2} = &\frac{\cos(2\theta_e)+\cos(2\theta_0)}{2} \\ &+\sum_0^{+\infty} 2\cos(2\theta_e)-\cos(\theta_n-\phi_{n+1})-\cos(\phi_{n+1}-\theta_{n+1}) \\ &+\frac{D}{2J}\sum_0^{+\infty}\sin^2(\theta_n-\alpha)+\sin^2(\phi_{n+1}+\alpha)-2\sin^2(\theta_e-\alpha)\end{aligned} \tag{II.A1}$$

Dans le cas de la chaîne cantée, les variables devenant petites dans la limite paroi étroite sont $\delta\theta_n = \theta_n - \theta_e$ et $\delta\phi_n = \phi_n + \theta_e$. L'énergie de paroi peut être ré exprimée en fonction de ces variables :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{4JS^2} = &\frac{\cos(2\theta_e)}{2}(1+\cos(2\delta\theta_0)) - \frac{\sin(2\theta_e)}{2}\sin(2\delta\theta_0) \\ &+\cos(2\theta_e)\sum_0^{+\infty} 2-\cos(\delta\theta_n-\delta\phi_{n+1})-\cos(\delta\phi_{n+1}-\delta\theta_{n+1}) \\ &+\sin(2\theta_e)\sum_0^{+\infty}\sin(\delta\theta_n-\delta\phi_{n+1})-\sin(\delta\phi_{n+1}-\delta\theta_{n+1}) \\ &+\frac{D}{2J}\cos(2\theta_e-2\alpha)\sum_0^{+\infty}\sin^2(\delta\theta_n)+\sin^2(\delta\phi_{n+1}) \\ &+\frac{D}{4J}\sin(2\alpha-2\theta_e)\sum_0^{+\infty}\sin(2\delta\phi_{n+1})-\sin(2\delta\theta_n)\end{aligned} \tag{II.A2}$$

A l'aide des relations donnant D/J et $\cosh(\psi'/2)$* nous pouvons réduire cette expression :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{4JS^2} = &\cos(2\theta_e)\left\{\frac{1+\cos(2\delta\theta_0)}{2}+\sum_0^{+\infty} 2-\cos(\delta\theta_n-\delta\phi_{n+1})-\cos(\delta\phi_{n+1}-\delta\theta_{n+1})\right. \\ &\left.+\left(\cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right)-1\right)\sum_0^{+\infty}\sin^2(\delta\theta_n)+\sin^2(\delta\phi_{n+1})\right\} \\ &-\sin(2\theta_e)\left\{\frac{\sin(2\delta\theta_0)}{2}-\sum_0^{+\infty}\sin(\delta\theta_n-\delta\phi_{n+1})+\sin(\delta\theta_{n+1}-\delta\phi_{n+1})\right. \\ &\left.-\sum_0^{+\infty}\sin(2\delta\phi_{n+1})-\sin(2\delta\theta_n)\right\}\end{aligned} \tag{II.A3}$$

* $\frac{D}{4J} = \frac{\sin(2\theta_e)}{\sin(2\alpha-2\theta_e)}$ et $\cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) = \frac{D}{2J}\frac{\cos(2\theta_e-2\alpha)}{\cos(2\theta_e)}+1$

Nous développons ensuite cette énergie à l'ordre 2 en $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$:

$$\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\left\{1 - {\delta\theta_0}^2 - \sum_0^{+\infty} \frac{(\delta\theta_n - \delta\phi_{n+1})^2}{2} + \frac{(\delta\phi_{n+1} - \delta\theta_{n+1})^2}{2} + \left(\cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) - 1\right)\sum_0^{+\infty} {\delta\theta_n}^2 + {\delta\phi_{n+1}}^2\right\} - \sin(2\theta_e)\left\{\delta\theta_0 + \sum_0^{+\infty} \delta\theta_n - \delta\theta_{n+1}\right\} \quad \text{(II.A4)}$$

Dans la limite paroi étroite, nous avons montré que le profil de paroi en $\delta\theta_n$ et $\delta\phi_n$ est exponentiel :

$$\begin{aligned} \delta\theta_n &= \delta\theta_0 e^{-n\psi'} \\ \delta\phi_n &= \delta\theta_0 e^{\psi'/2} e^{-n\psi'} \end{aligned} \quad \text{(II.A5)}$$

Le remplacement de ces variables dans l'expression (II.A4) nous permet d'obtenir le développement de l'énergie de paroi au second ordre en $\delta\theta_0$ dans la limite paroi étroite :

$$\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\left[1 + \frac{e^{\psi'/2} - 3}{2}{\delta\theta_0}^2\right] - \sin(2\theta_e)\,[2\delta\theta_0] \quad \text{(II.A6)}$$

II.5.1.2. Cas d'un angle de canting exactement égal à 45°

Nous partons de l'expression de l'énergie de paroi sommée de 0 à $+\infty$ pour laquelle $\theta_0 = 45°$ *:

$$\frac{\Delta E}{4JS^2} = \cos(2\theta_e) - \cos\left(\frac{\pi}{4} - \phi_1\right) + \frac{D}{8J}(\sin(2\theta_e) - 1) + \sum_{n=0}^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\phi_{n+1} - \theta_{n+1}) - \cos(\theta_{n+1} - \phi_{n+2}) + \frac{D}{4J}\sum_{n=0}^{+\infty} 2\sin(2\theta_e) + \sin(2\phi_{n+1}) - \sin(2\theta_{n+1}) \quad \text{(II.A7)}$$

Nous avons montré dans le cas $\alpha = 45°$ que le profil de paroi dans la limite paroi étroite est exponentiel à partir de $\delta\phi_1$:

$$\begin{aligned} \delta\theta_n &= \delta\phi_1 e^{\frac{\psi'}{2}} e^{-n\psi'} \\ \delta\phi_n &= \delta\phi_1 e^{-(n-1)\psi'} \end{aligned} \quad \text{(II.A8)}$$

* L'angle θ_0 étant à part du profil exponentiel, les termes de l'énergie de paroi qui lui sont associés sont calculés en dehors des sommes.

Grâce ces expressions, l'énergie de paroi peut être développée à l'ordre 2 en $\delta\phi_1$:

$$\begin{aligned}\frac{\overline{\Delta E}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e) - \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta_e) - \sin(\theta_e)) + \frac{D}{8J}(\sin(2\theta_e) - 1) \\ -\delta\phi_1\left[\frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta_e) + \sin(\theta_e)) - \sin(2\theta_e)\right] \\ + \frac{{\delta\phi_1}^2}{2}\left[\frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta_e) - \sin(\theta_e)) + \cos(2\theta_e)\tanh\left(\frac{\psi'}{4}\right)\left(1 + e^{\frac{\psi'}{2}}\right)\right]\end{aligned} \tag{II.A9}$$

En minimisant cette énergie par rapport à la variable $\delta\phi_1$, nous pouvons en déduire $\overline{\delta\phi_1}$ l'expression approchée de cette dernière à l'ordre 2 :

$$\overline{\delta\phi_1} = \frac{\frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta_e) + \sin(\theta_e)) - \sin(2\theta_e)}{\frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta_e) - \sin(\theta_e)) + \cos(2\theta_e)\tanh\left(\frac{\psi'}{4}\right)\left(1 + e^{\frac{\psi'}{2}}\right)} \tag{II.A10}$$

Face à la complexité de ce développement, nous nous limitons ici au terme indépendant de $\delta\phi_1$ pour décrire l'énergie de paroi dans la limite paroi étroite. Nous développons ensuite les termes $\cos(2\theta_e)$ et $\sin(2\theta_e)$ dans cette limite :

$$\begin{aligned}\cos(2\theta_e) = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2(2\theta_e)}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{D^2}{16J^2}}} \approx \frac{4J}{D} \\ \sin(2\theta_e) = \frac{\tan(2\theta_e)}{\sqrt{1 + \tan^2(2\theta_e)}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{16J^2}{D^2}}} \approx 1 - \frac{8J^2}{D^2}\end{aligned} \tag{II.A11}$$

A l'aide de ces relations, nous pouvons déterminer la limite asymptotique de l'énergie de paroi à l'ordre 0 en $\delta\phi_1$:

$$\frac{\Delta E_{étroite,45°}}{4JS^2} = \frac{J}{D} \tag{II.A12}$$

II.5.2. Calculs dans la limite paroi large

II.5.2.1. <u>Limite continue de l'énergie de paroi et profil de la paroi large</u>

Pour déterminer la limite paroi large, nous voulons écrire la limite continue de l'énergie de paroi :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{2JS^2} = \sum_{-\infty}^{+\infty} 2\cos(2\theta_e) - \cos(\phi_n - \theta_n) - \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) \\ + \frac{D}{2J}\sum_{-\infty}^{+\infty} \sin^2(\phi_n + \alpha) + \sin^2(\theta_n - \alpha) - 2\sin^2(\theta_e - \alpha)\end{aligned} \tag{II.A13}$$

Nous introduisons pour cela les variables ω_n et γ_n, respectivement la demi-somme et la demi-différence des $n^{èmes}$ spins de la paroi :

$$\omega_n = \frac{\phi_n + \theta_n}{2} = \frac{\delta\phi_n + \delta\theta_n}{2}$$
$$\gamma_n = \frac{\phi_n - \theta_n}{2} = \frac{\delta\phi_n - \delta\theta_n}{2} - \theta_e = \overline{\gamma}_n - \theta_e \qquad \text{(II.A14)}$$

A l'aide de la limite continue des variables ω_n et $\overline{\gamma}_n$*, nous pouvons développer l'énergie de paroi à l'ordre 3 en ψ'. Le choix de la variable ψ' pour définir l'ordre du calcul sera justifié *a posteriori*. De même, nous donnons directement les ordres des différentes variables du problème :

$$variable \longrightarrow ordre\ en\ \psi'$$

$$\begin{array}{ll} & \omega \to 0 \\ \cos(2\theta_e) \to 0 & \dfrac{d^n\omega}{du^n} \to n \\ \tan(2\theta_e) \to 2 & \overline{\gamma} \to 1 \\ D/J \to 1 \text{ ou } 2 & \dfrac{d^n\overline{\gamma}}{du^n} \to n+1 \\ \sinh(\psi'/4) \to 0 & \end{array} \qquad \text{(II.A15)}$$

Les équations suivantes donnent le développement de chaque terme dans l'énergie (II.A13) pour $\overline{\gamma}_n$ et $(d\omega/du)_n$ petits :

$$\cos(\phi_n - \theta_n) = \cos(2\theta_e)\left(1 - 2\overline{\gamma}^2\right) + \sin(2\theta_e)\,2\overline{\gamma} \qquad \text{(II.A16)}$$

$$\begin{aligned} \cos(\theta_n - \phi_{n+1}) &= \cos\left(\omega_n - \overline{\gamma}_n - \overline{\gamma}_{n+1} - \omega_{n+1} + 2\theta_e\right) \\ &= \cos(2\theta_e)\left(1 - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{d\omega}{du} + 2\overline{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{d^2\omega}{du^2} + 2\frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)\left(\frac{d\omega}{du} + 2\overline{\gamma}\right)\right]\right) \\ &+ \sin(2\theta_e)\left(\frac{d\omega}{du} + 2\overline{\gamma}\right) \end{aligned} \qquad \text{(II.A17)}$$

$$\begin{aligned} \sin^2(\phi_n + \alpha) + \sin^2(\theta_n - \alpha) = 2\sin^2(\theta_e - \alpha) \\ +2\cos(2\theta_e - 2\alpha)\left(\sin^2(\omega)\left[1 - 2\overline{\gamma}^2\right] + \overline{\gamma}^2\right) \\ -2\sin(2\theta_e - 2\alpha)\left(\overline{\gamma} - \frac{2}{3}\overline{\gamma}^3\right)(1 - 2\sin^2(\omega)) \end{aligned} \qquad \text{(II.A18)}$$

Nous écrivons la limite continue de l'énergie de paroi en nous limitant aux termes d'ordre inférieur ou égal à 3 en ψ' à l'aide des relations donnant D/J et ψ'† :

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int\left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{du^2} + \frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)\right\}du \\ +2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int\sin^2\omega\,du - \tan(2\theta_e)\int\left\{4\overline{\gamma}\sin^2\omega + \frac{1}{2}\frac{d\omega}{du}\right\}du \end{aligned} \qquad \text{(II.A19)}$$

* $\omega_{n+1} = \omega_n + \left(\frac{d\omega}{du}\right)_n + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\omega}{du^2}\right)_n$ et $\overline{\gamma}_{n+1} = \overline{\gamma}_n + \left(\frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)_n + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\overline{\gamma}}{du^2}\right)_n$

† $\frac{D}{4J} = \frac{\sin(2\theta_e)}{\sin(2\alpha - 2\theta_e)}$ et $\frac{D}{2J}\cos(2\theta_e - 2\alpha) = \left(\cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) - 1\right)\cos(2\theta_e) = 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\cos(2\theta_e)$

Nous pouvons calculer deux des intégrales précédentes grâce aux conditions limites sur le profil de paroi* :

$$\int \frac{d\omega}{du} du = [\omega]_{u=-\infty}^{u=+\infty} = -\pi$$
$$\int \left(\frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{du^2} + \frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right) du = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right]_{u=-\infty}^{u=+\infty} = 0 \qquad \text{(II.A20)}$$

La limite continue de l'énergie de paroi devient :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int \{\sin^2\omega\}\, du$$
$$-4\tan(2\theta_e)\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du + \tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2} \qquad \text{(II.A21)}$$

- <u>Profil de paroi large</u>

La minimisation de cette énergie par rapport aux variables ω et $\overline{\gamma}$ conduit au système d'équations suivant† :

$$\begin{cases} \overline{\gamma} = -\frac{1}{4}\frac{d\omega}{du} + \tan(2\theta_e)\sin^2(\omega) \\ -\left(\frac{d\overline{\gamma}}{du} + \frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{du^2}\right) + 2\sinh^2\left({\psi'}/{4}\right)\sin(2\omega) - 4\tan(2\theta_e)\sin(2\omega)\,\overline{\gamma} = 0 \end{cases} \qquad \text{(II.A22)}$$

Nous calculons la dérivée de $\overline{\gamma}$ à partir de la première équation :

$$\frac{d\overline{\gamma}}{du} = -\frac{1}{4}\frac{d^2\omega}{du^2} + \tan(2\theta_e)\sin(2\omega)\frac{d\omega}{du} \qquad \text{(II.A23)}$$

Nous remplaçons celle-ci dans la seconde pour obtenir l'équation différentielle du second ordre en ω :

$$\frac{d^2\omega}{du^2} = 8\sinh^2\left({\psi'}/{4}\right)\sin(2\omega) - 16\tan^2(2\theta_e)\sin^2(\omega)\sin(2\omega) \qquad \text{(II.A24)}$$

Nous intégrons celle-ci une première fois‡ :

$$\frac{d\omega}{du} = -a\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} a &= 4\sinh\left({\psi'}/{4}\right) \\ k &= \frac{\tan(2\theta_e)}{\sinh\left({\psi'}/{4}\right)} \end{aligned} \qquad \text{(II.A25)}$$

---

* $\lim_{n\to+\infty}\delta\theta_n = \lim_{n\to+\infty}\delta\phi_n = 0$; $\lim_{n\to-\infty}\delta\theta_n = \lim_{n\to-\infty}\delta\phi_n = \pi$

† Les équations de minimisation ont été obtenues par le biais des intégrations par parties suivantes :
$\int \frac{d\omega}{du}\frac{d\delta\omega}{du} = \left[\frac{d\omega}{du}\delta\omega\right] - \int \frac{d^2\omega}{du^2}\delta\omega = -\int \frac{d^2\omega}{du^2}\delta\omega$; $\int \overline{\gamma}\,\frac{d\delta\omega}{du} = [\overline{\gamma}\,\delta\omega] - \int \frac{d\overline{\gamma}}{du}\delta\omega = -\int \frac{d\overline{\gamma}}{du}\delta\omega$

‡ Ce calcul met en jeu les trois intégrales suivantes :
$\int \frac{d^2\omega}{du^2}\frac{d\omega}{du} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\omega}{du}\right)^2$, $\int \sin(2\omega)\frac{d\omega}{du} = \sin^2(\omega)$ et $\int \sin(2\omega)\sin^2(\omega)\frac{d\omega}{du} = \frac{1}{2}\sin^4(\omega)$

L'intégration de cette équation[12] en tenant des conditions aux limites nous permet d'obtenir l'expression de $\tan(\omega)$ et d'en déduire l'expression équivalente en $\sin(\omega)$:

$$\tan(\omega) = \frac{1}{\sqrt{1-k^2}}\frac{1}{\sinh(au)} \qquad \sin(\omega) = \frac{1}{\sqrt{1+(1-k^2)\sinh^2(au)}} \qquad \text{(II.A26)}$$

Le profil de paroi dans la limite paroi large peut donc être décrit par les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \tan(\omega) = \dfrac{1}{\sqrt{1-k^2}}\dfrac{1}{\sinh(au)} \\ \overline{\gamma} = \dfrac{\sinh\left({\psi'}/{4}\right)\cosh(au)\sqrt{1-k^2} + \tan(2\theta_e)}{1+(1-k^2)\sinh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.A27)}$$

- <u>Retour à la limite continue de l'énergie de paroi</u>

En remplaçant $\overline{\gamma}$ et $d\omega/du$ dans l'équation (II.A21), nous écrivons la limite continue de l'énergie de paroi en fonction de la seule variable ω :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 4\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int\left\{\sin^2\omega - k\sin^3\omega\sqrt{1-k^2\sin^2\omega} - k^2\sin^4\omega\right\}du + k\sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right)\frac{\pi}{2} \qquad \text{(II.A28)}$$

II.5.2.2. <u>Calcul de l'énergie de paroi pour un angle de canting modéré</u>

Lorsque l'angle de canting est modéré (typiquement $\alpha \leq 30°$), le paramètre k reste petit devant 1 dans la limite paroi large **(Figure II.13)**. Dans ces conditions, les expressions donnant le profil de paroi ainsi que la limite continue de l'énergie de paroi peuvent être simplifiées :

$$(k \ll 1) \qquad \begin{cases} \tan\left(\dfrac{\omega}{2}\right) = e^{-au} \\ \overline{\gamma} = \dfrac{\sinh\left({\psi'}/{4}\right)}{\cosh(au)} + \dfrac{\tan(2\theta_e)}{\cosh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.A29)}$$

$$(k \ll 1) \qquad \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 4\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int\sin^2\omega\, du \qquad \text{(II.A30)}$$

L'expression de la fonction $\sin\omega$ peut être déduite du résultat (II.A29) :

$$(k \ll 1) \qquad \sin\omega = \frac{2\tan(\omega/2)}{1+\tan^2(\omega/2)} = \frac{1}{\cosh(au)} \qquad \text{(II.A31)}$$

Dès lors, nous pouvons résoudre l'intégrale de l'énergie (II.A30) grâce au changement de variable $x = au$:

$$(k \ll 1) \qquad \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \frac{4\sinh^2(\psi'/4)}{a}\int_{-\infty}^{+\infty}(1-\tanh^2 x)\,dx = \sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right)[\tanh x]_{-\infty}^{+\infty} = 2\sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right) \qquad \text{(II.A32)}$$

La définition de $\cosh(\psi'/2)$ nous permet de ré écrire le terme $\sinh(\psi'/4)$ en fonction des paramètres de la chaîne cantée* :

$$\sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right) = \sqrt{\frac{D}{4J}\frac{\cos(2\theta_e - 2\alpha)}{\cos(2\theta_e)}} = \sqrt{\frac{D}{4J}}\sqrt{(\cos(2\alpha) + \tan(2\theta_e)\sin(2\alpha))} \qquad \text{(II.A33)}$$

L'énergie de paroi devient :

$$(k \ll 1) \qquad \frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\sqrt{\frac{D}{J}}\sqrt{\cos(2\alpha) + \tan(2\theta_e)\sin(2\alpha)} \qquad \text{(II.A34)}$$

Nous obtenons enfin la limite asymptotique de l'énergie de paroi en considérant que θ_e est petit dans l'équation précédente :

$$(k \ll 1) \qquad \frac{\Delta E_{large\ (\alpha \leq 30°)}}{4JS^2} = \sqrt{\frac{D}{J}\cos(2\alpha)} \qquad \text{(II.A35)}$$

II.5.2.3. <u>Le cas $\alpha = 45°$: profil et énergie de paroi large</u>

Nous repartons de la limite continue de l'énergie de paroi obtenue quelque soit l'angle de canting :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int\left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{du^2} + \frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)\right\}du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int\{\sin^2\omega\}\,du - \tan(2\theta_e)\int\left\{4\overline{\gamma}\sin^2\omega + \frac{1}{2}\frac{d\omega}{du}\right\}du \qquad \text{(II.A19)}$$

Nous pouvons calculer deux des intégrales précédentes grâce aux conditions limites sur le profil d'une paroi de 90°† **(Figure II.17 a)** :

$$\int\frac{d\omega}{du}du = [\omega]_{u=-\infty}^{u=+\infty} = -\frac{\pi}{2}$$
$$\int\left(\frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{du^2} + \frac{d\overline{\gamma}}{du}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)du = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right]_{u=-\infty}^{u=+\infty} = -2{\theta_e}^2 \qquad \text{(II.A36)}$$

* $\sinh(\psi'/4) = \sqrt{(\cosh(\psi'/2) - 1)/2}$ *avec* $\cosh(\psi'/2) = 1 + (D/2J)(\cos(2\theta_e - 2\alpha)\,/\,\cos(2\theta_e))$

† $\lim_{n\to+\infty}\delta\theta_n = \lim_{n\to+\infty}\delta\phi_n = 0$, $\lim_{n\to-\infty}\delta\theta_n = \frac{\pi}{2} - 2\theta_e$ et $\lim_{n\to-\infty}\delta\phi_n = \frac{\pi}{2} + 2\theta_e$

Nous en déduisons une expression simplifiée de la limite continue de l'énergie de paroi lorsque $\alpha = 45°$ *:

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \int \left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + \frac{D^2}{8J^2}\int \{\sin^2\omega\}\, du - \frac{D}{J}\int \{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du - 2{\theta_e}^2 + \frac{D}{4J}\frac{\pi}{4} \qquad \text{(II.A37)}$$

Mis à part le terme constant, cette énergie est de même forme que celle déterminée dans le cas d'un angle de canting modéré. La minimisation de cette énergie par rapport aux variables ω et $\overline{\gamma}$ est donc identique à la précédente. Nous l'écrivons ici en fonction du rapport D/J :

$$\begin{cases} \overline{\gamma} = -\frac{1}{4}\frac{d\omega}{du} + \frac{D}{4J}\sin^2(\omega) \\ \frac{d^2\omega}{du^2} = \frac{D^2}{2J^2}\sin(2\omega) - \frac{D^2}{J^2}\sin^2(\omega)\sin(2\omega) \end{cases} \qquad \text{(II.A38)}$$

L'intégration de la deuxième équation permet d'obtenir l'équation différentielle sur le profil de paroi :

$$\frac{d\omega}{du} = -\frac{D}{2J}\sin(2\omega) \qquad \text{(II.A39)}$$

Une seconde intégration nous permet d'en déduire l'expression de $\tan(\omega)$, ainsi que les relations équivalente en $\cos(\omega)$ et $\sin(\omega)$, dans la limite paroi large lorsque $\alpha = 45°$:

$$\tan(\omega) = e^{-\frac{D}{J}u} \qquad \cos(\omega) = \left(1 + e^{-\frac{2D}{J}u}\right)^{-1/2} \qquad \sin(\omega) = \left(1 + e^{\frac{2D}{J}u}\right)^{-1/2} \qquad \text{(II.A40)}$$

Dans le cas $\alpha = 45°$, le profil de paroi dans la limite paroi large peut donc être décrit par les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \tan(\omega) = e^{-\frac{D}{J}u} \\ \overline{\gamma} = \frac{D}{8J}\frac{\left(1 + e^{-\frac{D}{J}u}\right)}{\cosh(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.A41)}$$

Ces relations ainsi que l'expression de $d\omega/du$ nous permettent alors de réécrire l'énergie de paroi (II.A37) en fonction de $\sin(\omega)$ et $\cos(\omega)$:

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \frac{D^2}{4J^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \{\sin^2\omega - \sin^4\omega - \sin^3\omega\cos\omega\} du - 2{\theta_e}^2 + \frac{D}{4J}\frac{\pi}{4} \qquad \text{(II.A42)}$$

Le calcul de l'énergie de paroi dans le cas $\alpha = 45°$ passe par la résolution de trois intégrales. Pour la première intégrale, nous remplaçons $\sin(\omega)$ par l'équation (II.A40) et nous effectuons le changement de variable $x = (2D/J)u$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2\omega\, du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{2D}{J}u}}\, du = \frac{J}{2D}\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{1 - \frac{e^x}{1 + e^x}\right\} dx \qquad \text{(II.A43)}$$

* Nous utilisons également les relations $\frac{D}{4J} = \tan(2\theta_e)$ et $2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right) = \cosh\left(\frac{\psi'}{2}\right) - 1 = \frac{D^2}{8J^2}$

Cette forme est directement intégrable :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2\omega \, du = \frac{J}{2D}\left[x - \ln(1+e^x)\right]_{-\infty}^{+\infty} \tag{II.A44}$$

Nous appliquons la même méthode à la deuxième intégrale :

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^4\omega \, du &= \frac{J}{2D}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(1+e^x)^2}\, dx \\ &= \frac{J}{2D}\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{\frac{1}{1+e^x} - \frac{1}{4\cosh^2\left({}^{x}/_{2}\right)}\right\} dx\end{aligned} \tag{II.A45}$$

Nous avons déjà résolu ces intégrales auparavant, celles-ci mènent à la solution suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^4\omega \, du = -\frac{J}{2D}\left\{1 - \left[x - \ln(1+e^x)\right]_{-\infty}^{+\infty}\right\} \tag{II.A46}$$

La dernière intégrale peut être résolue en ω grâce à l'équation (II.A39) dans celle-ci :

$$\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2\omega \sin(2\omega)\, du = -\frac{J}{D}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2\omega \, d\omega = \frac{J}{4D}\pi \tag{II.A47}$$

Les solutions de ces trois intégrales permettent alors d'écrire l'énergie de paroi en limite paroi large en fonction du rapport D/J et de l'angle d'équilibre θ_e :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = \frac{D}{8J} - 2{\theta_e}^2 \tag{II.A48}$$

Nous en déduisons la limite asymptotique* de l'énergie d'une paroi de 90° dans le domaine $D \ll J$:

$$\frac{\Delta E_{large\ (\alpha=45°)}}{4JS^2} = \frac{D}{8J} \tag{II.A49}$$

II.5.2.4. <u>Profil des deux types de parois quelque soit l'angle de canting</u>

Nous repartons de la limite continue de l'énergie commune aux deux types de parois :

$$\begin{aligned}\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} &= \int\left\{\overline{\gamma}^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{d\omega}{du} + \overline{\gamma}\right)^2\right\} du + 2\sinh^2\left(\frac{\psi'}{4}\right)\int\{\sin^2\omega\}\, du \\ &\quad -4\varepsilon\tan(2\theta_e)\int\{\overline{\gamma}\sin^2\omega\}\, du + \varepsilon\tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2}\end{aligned} \tag{II.A50}$$

Avec $\varepsilon = +1$ pour les parois *paires* et $\varepsilon = +1$ pour les parois *impaires*. Comme nous l'avons fait dans l'annexe II.5.2.1, nous minimisons cette expression en fonction des variables ω et $\overline{\gamma}$. Nous obtenons ainsi le système d'équations suivant :

$$\begin{cases}\overline{\gamma} = -\dfrac{1}{4}\dfrac{d\omega}{du} + \varepsilon\tan(2\theta_e)\sin^2(\omega) \\ -\left(\dfrac{d\overline{\gamma}}{du} + \dfrac{1}{2}\dfrac{d^2\omega}{du^2}\right) + 2\sinh^2\left({}^{\psi'}/_{4}\right)\sin(2\omega) - 4\,\varepsilon\tan(2\theta_e)\sin(2\omega)\,\overline{\gamma} = 0\end{cases} \tag{II.A51}$$

* De nouveau, pour le calcul de la limite asymptotique, on considère que θ_e est petit devant 1.

Nous intégrons la deuxième équation après remplacement des variables $\overline{\gamma}$ et $d\overline{\gamma}/du$:

$$\frac{d\omega}{du} = -a\,\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)} \qquad \text{(II.A52)}$$

Avec $a = 4\sinh(\psi'/4)$ et $k = \tan(2\theta_e)/\sinh(\psi'/4)$. A ce stade, le gradient $d\omega/du$ ne dépend plus du type de paroi considéré. L'équation (II.A26) donnant la fonction $\tan(\omega)$ reste donc valide pour les deux types de paroi. Nous en déduisons les expressions générales décrivant le profil de paroi dans la limite $D \ll J$ à l'ordre 2 en ψ' :

$$\begin{cases} \tan(\omega) = \dfrac{1}{\sqrt{1-k^2}}\dfrac{1}{\sinh(au)} \\ \overline{\gamma} = \dfrac{\sinh\left(\psi'/_4\right)\cosh(au)\sqrt{1-k^2} + \varepsilon\tan(2\theta_e)}{1+(1-k^2)\sinh^2(au)} \end{cases} \qquad \text{(II.A53)}$$

II.5.2.5. <u>Calcul de l'énergie des deux types de paroi quelque soit l'angle de canting</u>

En l'absence d'approximation sur la valeur de l'angle de canting, l'énergie de paroi à l'ordre 3 en ψ' (II.A50) s'écrit sous la forme d'une expression de $\sin(\omega)$, générale aux deux types de paroi* :

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2\cos(2\theta_e)} = 4\sinh^2\left(\psi'/_4\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\sin^2\omega - k^2\sin^4\omega - \varepsilon\,k\,\sin^3\omega\sqrt{1-k^2\sin^2\omega}\right\}du + \varepsilon\tan(2\theta_e)\frac{\pi}{2} \qquad \text{(II.A54)}$$

L'énergie dans la limite paroi large peut donc être calculée au prix de trois intégrales. La première d'entre elles peut être résolue en utilisant la relation (II.A26) donnant $\sin(\omega)$ et en posant le changement de variable $x = au$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sin^2\omega\,du = \frac{1}{a}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1-\tanh^2(x)}{1-k^2\tanh^2(x)}\,dx \qquad \text{(II.A55)}$$

Le dernier changement de variable $y = k\tanh(x)$ permet de calculer la valeur de l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sin^2\omega\,du = \frac{1}{ak}\int_{-k}^{+k}\frac{1}{1-y^2}\,dy = \frac{2}{ka}\mathrm{argth}(k) \qquad \text{(II.A56)}$$

La même méthode peut être appliquée à la deuxième intégrale :

$$k^2\int_{-\infty}^{+\infty}\sin^4\omega\,du = \frac{2}{ak}\left(\mathrm{argth}(k) + (k^2-1)\int_0^k\frac{1}{(1-y^2)^2}\,dy\right) \qquad \text{(II.A57)}$$

* Cette expression est obtenue en utilisant les relations donnant $\overline{\gamma}$ et $d\omega/du$ en fonction de $\sin(\omega)$:
$\overline{\gamma} = \sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right)\left[\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)} + \varepsilon\,k\,\sin^2(\omega)\right]$ et $\frac{d\omega}{du} = -4\sinh\left(\frac{\psi'}{4}\right)\sin(\omega)\sqrt{1-k^2\sin^2(\omega)}$

La nouvelle intégrale obtenue nécessite de poser successivement les changements de variable $y = \cos(z)$ avec $k = \cos(z_0)$ et $t = \tan(z/2)$ avec $t_0 = \tan(z_0/2)$:

$$\int_0^k \frac{1}{(1-y^2)^2}\, dy = -\int_{\pi/2}^{z_0} \frac{1}{\sin^3(z)}\, dz = -\frac{1}{4}\int_1^{t_0} \left\{\frac{1}{t^3} + \frac{2}{t} + t\right\} dt \qquad \text{(II.A58)}$$

Le résultat de l'intégration de cette équation est remplacé dans la relation (II.A57) afin d'obtenir la valeur de l'intégrale du deuxième terme entre accolades de l'énergie (II.A54) :

$$k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^4\omega\, du = \frac{2}{ak}\left(\operatorname{argth}(k) + (k^2-1)\left(\frac{1}{8{t_0}^2} - \frac{\ln(t_0)}{2} - \frac{{t_0}^2}{8}\right)\right) \qquad \text{(II.A59)}$$

Nous pouvons retrouver une relation simple entre k et t_0 :

$$k = \cos(2\arctan(t_0)) = \frac{1-{t_0}^2}{1+{t_0}^2} \qquad \text{soit} \qquad t_0 = \sqrt{\frac{1-k}{1+k}} \qquad \text{(II.A60)}$$

Celle-ci nous permet alors d'exprimer la seconde intégrale en fonction du paramètre k :

$$k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^4\omega\, du = \frac{2}{ak}\left(\operatorname{argth}(k) - \frac{1}{4}\left(2k + (k^2-1)\ln\left(\frac{1-k}{1+k}\right)\right)\right) \qquad \text{(II.A61)}$$

La troisième intégrale peut être calculée par un changement de variable de u vers ω à l'aide de la relation (II.A52) nous permet de calculer celle-ci :

$$k \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^3\omega \sqrt{1-k^2\sin^2\omega}\, du = \frac{k}{4\sinh(\psi'/4)} \int_0^{\pi} \sin^2\omega\, d\omega = \frac{k\,\pi}{8\sinh(\psi'/4)} \qquad \text{(II.A62)}$$

Le remplacement du résultat de ces trois intégrales dans l'équation (II.A54), conduit respectivement les termes en ε et en $\operatorname{argth}(k)$ à se compenser. Nous obtenons alors une forme intégrée simple de l'énergie de paroi dans la limite $D \ll J$:

$$\frac{\overline{\overline{\Delta E}}}{4JS^2} = \cos(2\theta_e)\, \sinh\left({\psi'}/{4}\right) F(k) \quad \text{avec} \quad F(k) = 1 + \frac{k^2-1}{2k}\ln\left(\frac{1-k}{1+k}\right) \qquad \text{(II.A63)}$$

A l'ordre choisi pour faire ce calcul (ordre 3 en ψ'), l'absence de terme en ε dans l'expression précédente montre que l'énergie est identique pour les deux types de paroi.

II.5.3. Comparaisons de la stabilité des parois de type $p = 0$ et $p = 2$

Dans la partie II.3.3.2, nous avons fait le choix de décrire la limite paroi large en ne considérant que deux types de parois (*paires* et *impaires*). Dans cette annexe, nous développons un argument soutenant ce choix en étudiant la stabilité des parois de type $p = 0$ et $p = 2$. Pour ce faire, nous ne tenons pas compte de l'existence des parois de type $p = 1$. Cette approche nous permet de comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu lors du passage d'une paroi de type $p = 0$ à une paroi de type $p = 2$.

Nous appliquons ici la méthode introduite dans la partie II.3.3.1 pour étudier le passage entre les parois de type $p = 0$ et $p = 2$. Pour une valeur du rapport D/J fixée, nous recherchons la valeur de l'angle de canting pour laquelle les branches d'énergies des deux types de parois sont égales.

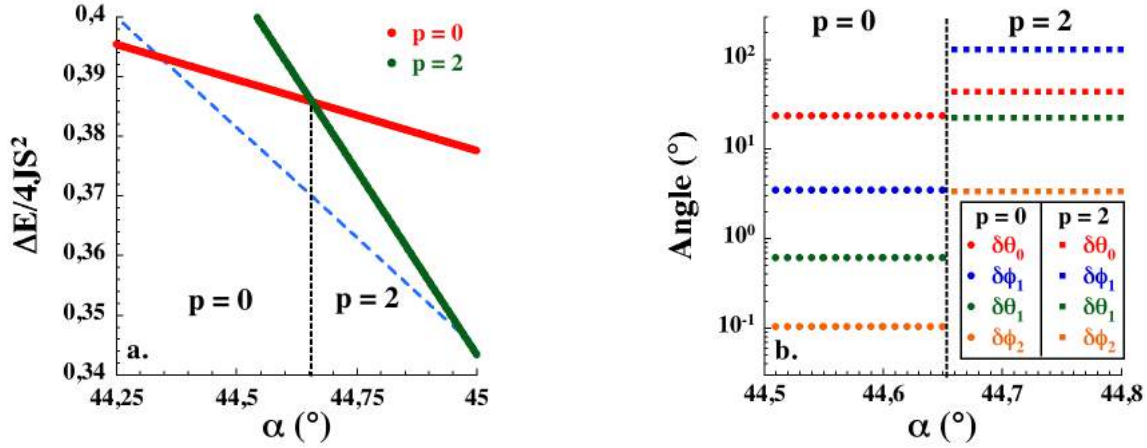

Figure II.A.1 Energie des parois de type $p = 0$ et $p = 2$ en fonction de l'angle de canting pour le rapport $D/J = 4$ **(a)**. Les tirets bleus sont un rappel de l'énergie de la paroi de type $p = 1$. Evolution des angles au centre de la paroi à la transition $p = 0/p = 2$ **(b)**. Les lignes pointillées marque le croisement des branches d'énergie.

Lorsque les parois de type $p = 1$ sont exclues du calcul, nous pouvons déterminer que, dans la limite parois étroite, le passage d'une paroi de type $p = 0$ à une paroi du type $p = 2$ donne lieu à une transition de phases du premier ordre caractérisée par l'évolution discontinue des angles au centre de la paroi **(Figure II.A.1 b)**. En appliquant cette méthode à différentes valeurs du rapport D/J, nous pouvons décrire la ligne de transition de phases du premier ordre séparant les deux types de parois dans la limite $D > J$. Cependant, il est important de garder à l'esprit que cette ligne de transition n'existe pas dans le diagramme de phases de la chaîne cantée puisque les deux phases $p = 0$ et $p = 2$ sont, en réalité, séparées par la phase $p = 1$.

Dans la suite, nous nous intéressons en particulier au domaine compris entre $\alpha = 40{,}9°$ et $\alpha = 41°$ dans lequel la ligne de transition de phases $p = 0/p = 2$ se termine par un point critique. L'approche précédente permet d'estimer les coordonnées de ce point : $(\alpha_c = 40{,}94°, (D/J)_C = 1{,}247)$. Au voisinage de ce point critique, la ligne de transition peut être approximée par une droite dans le plan $(\alpha, D/J)$:

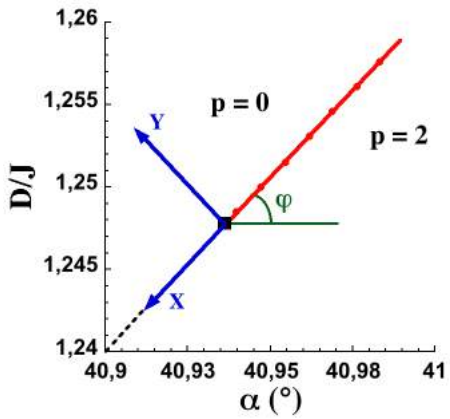

Figure II.A.2 Ligne de transition de phases du premier ordre $p = 0/p = 2$ dans le plan $(\alpha, D/J)$. Le carré noir correspond au point critique terminant la ligne de transition. Au delà de ce point, les tirets représentent l'extrapolation linéaire de la ligne de transition de phases. La pente de la ligne de transition est donnée par $\tan(\varphi)$. Les champs d'échelle X et Y permettent de définir un repère orthonormé centré sur le point critique et dans lequel la pente de la ligne de transition de phases est nulle.

Nous simplifions la représentation de cette ligne de transition en introduisant X et Y les champs d'échelle associés au point critique :

$$X = -\cos(\varphi)\frac{\alpha - \alpha_C}{\alpha_C} - \sin(\varphi)\frac{(D/J) - (D/J)_C}{(D/J)_C}$$
$$Y = \cos(\varphi)\frac{(D/J) - (D/J)_C}{(D/J)_C} - \sin(\varphi)\frac{\alpha - \alpha_C}{\alpha_C} \qquad \text{(II.A64)}$$

Ces champs d'échelle permettent d'établir un repère orthonormé centré sur le point critique ($X_c = 0, Y_c = 0$). Dans ce repère, la pente de la ligne de transition est nulle. Dans ces conditions, $Y = 0$ devient l'équation de la ligne de transition. De ce fait, il devient très simple de traverser perpendiculairement la ligne de transition en faisant varier Y pour X constant.

Dans la suite, nous cherchons à déterminer le paramètre d'ordre de la transition du premier ordre. Nous vérifions ensuite que la variation de celui-ci est cohérente avec une description de type champ moyen au voisinage du point critique. Dans un premier temps, il faut donc définir la nature du paramètre d'ordre associé à la brisure de symétrie lors de la transition. Dans ce but, nous comparons les profils de paroi de part et d'autre de la transition :

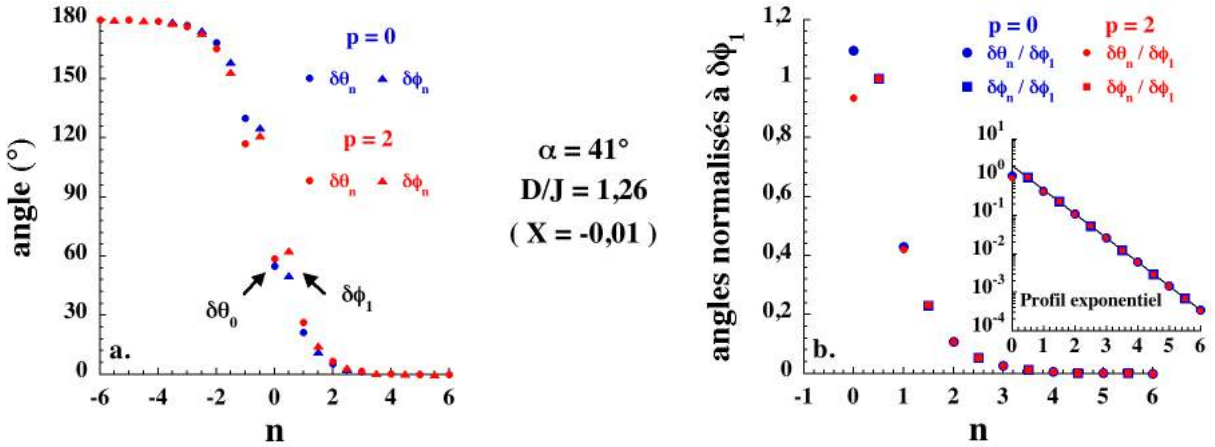

Figure II.A.3 Profils de paroi de part et d'autre de la transition de phases du premier ordre $p = 0/p = 2$ **(a)**. Normalisation à la valeur de $\delta\phi_1$ de la partie $n > 0$ de ces mêmes profils de paroi **(b)**. L'encart montre le caractère exponentiel du profil de paroi à partir de $\delta\theta_1$.

La **Figure II.A.3 a** montre que les profils de part et d'autre de la transition se différencient par une inversion du rapport $\delta\theta_0/\delta\phi_1$. D'autre part, la normalisation de ces profils à la valeur de $\delta\phi_1$ permet de déterminer un profil unique et exponentiel à partir de $\delta\theta_1$ **(Figure II.A.3 b)**. Ces résultats montrent que la différence entre les deux profils de paroi peut alors être résumée aux seuls angles $\delta\theta_0$ et $\delta\phi_1$ si nous minimisons l'énergie de paroi par rapport à $\delta\theta_1$. Nous pouvons en déduire que le paramètre d'ordre de la transition de phases doit être une fonction de $\delta\theta_0$ et $\delta\phi_1$.

En pratique, l'étude des données numériques collectées de part et d'autre de la transition nous a permis de conclure que le paramètre d'ordre est proportionnel à chacun de ces angles. Dans la suite nous avons choisis comme paramètre d'ordre normalisé $m = (\delta\phi_1 - \delta\phi_{1,c})/\delta\phi_{1,c}$ car $\delta\phi_1$ est l'angle du profil ayant la plus forte discontinuité à la transition. Nous déterminons l'évolution de ce paramètre d'ordre le long de la ligne de transition (*i.e.* à différentes valeurs du champ d'échelle X) par le tracé de diagrammes de Maxwell. Ces diagrammes donnent la variation du paramètre m lors de la traversée perpendiculaire de la ligne de transition ou de son extrapolation linéaire au delà du point critique (tirets noirs dans la **Figure II.A.2**) :

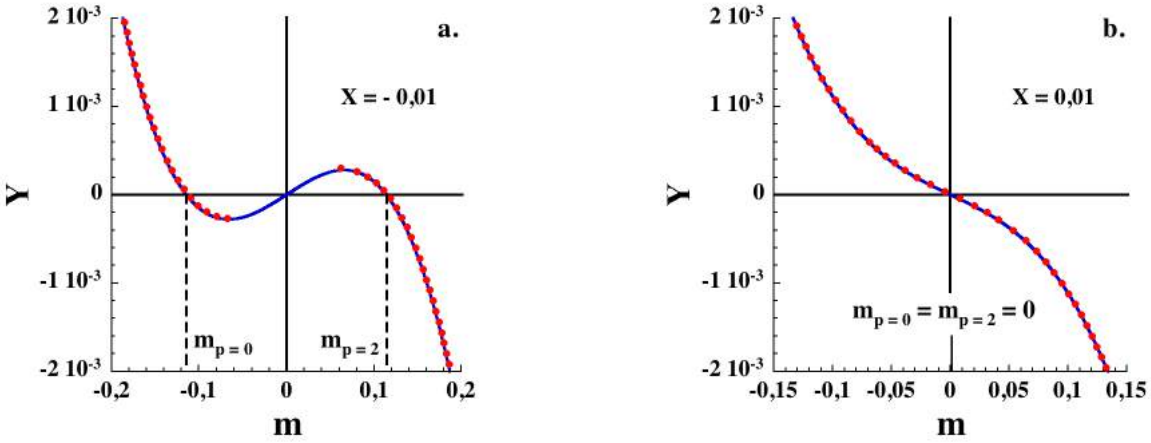

Figure II.A.4 Diagrammes de Maxwell construits numériquement lors de la traversée perpendiculaire de la ligne de transition **(a)** ou de son extrapolation linéaire au delà du point critique **(b)**. Les tirets noirs repèrent, à la transition, les valeurs du paramètre d'ordre associé à chacune des phases $(m_{p=0}$ et $m_{p=2})$. Les lignes bleues représentent le paramétrage de type champ moyen (II.A65) permettant de remonter aux coefficients d'ordre 1 et 3 en m de ce dernier. Ces coefficients ainsi que les valeurs du paramètre d'ordre dans les deux phases sont donnés dans le **Tableau II.A.1**

La **Figure II.A.4 a** illustre le cas où la ligne de transition est traversée perpendiculairement. Dans cette situation, nous observons une discontinuité sur la valeur du paramètre d'ordre dans les deux phases $(m_{p=0}$ et $m_{p=2})$ définie lorsque $Y = 0$. Le diagramme de Maxwell est alors divisé en plusieurs domaines relatifs à la stabilité des parois. Les domaines de paroi stable sont trouvés lorsque $m < m_{p=0}$ (paroi $p = 0$) ou lorsque $m > m_{p=2}$ (paroi $p = 2$). Les points numériques situés entre $m_{p=0}$ et $m_{p=2}$ correspondent aux domaines où la paroi, dont l'énergie n'est pas minimum, est métastable. Le domaine pour lequel aucun point numérique n'est trouvé correspond au domaine instable dans lequel la formation d'une paroi est impossible. La **Figure II.A.4 b** illustre le cas où le calcul traverse l'extrapolation linéaire de la ligne de transition au delà du point critique (tirets noirs dans la **Figure II.A.2**). Dans cette situation, le passage d'un type de paroi à l'autre ne donne plus lieu à une discontinuité du paramètre d'ordre et tous les points numériques du diagramme correspondent à des parois stables.

Dans les deux situations, les diagrammes de Maxwell peuvent être paramétrés par une expression de type champ moyen :

$$Y = A\,m + B\,m^3 \qquad \text{(II.A65)}$$

	A	B	$m_{p=0}$	$m_{p=2}$
$X = -0,01$	6,35.10-3	-0,488	0,113	0,115
$X = 0,01$	-6,26.10-3	-0,488	0	

Tableau II.A.1 Résultats du paramétrage des diagrammes de Maxwell **(Figure II.A.4)** par une expression de type champ moyen (II.A65). Les valeurs, à la transition, du paramètre d'ordre dans chacune des phases sont également indiquées.

Avec A et B les coefficients de premier et de troisième ordre en m. Cette expression permet de décrire les deux situations étudiées ci-dessus. En présence d'une transition, les valeurs à la transition du paramètre d'ordre dans chacune des phases sont données par les solutions non triviales de l'équation $Y = 0$:

$$m_{p=0} = -\sqrt{-A/B} \qquad \text{et} \qquad m_{p=2} = \sqrt{-A/B} \qquad \text{(II.A66)}$$

Ces solutions n'ont un sens que lorsque le signe des coefficients A et B est différent. En l'absence de transition, $m_{p=0} = m_{p=2} = 0$ doit être solution de l'équation $Y = 0$. Cela signifie donc que les coefficients A et B doivent être du même signe. Ces conclusions sont vérifiées par les résultats des paramétrages des diagrammes de Maxwell présentés dans le **Tableau II.A.1**.

Dans ces conditions, le point critique doit alors être associé au changement de signe de A, le coefficient d'ordre 1 en m. Nous vérifions ce résultat en traçant la variation du paramètre A le long de la ligne de transition :

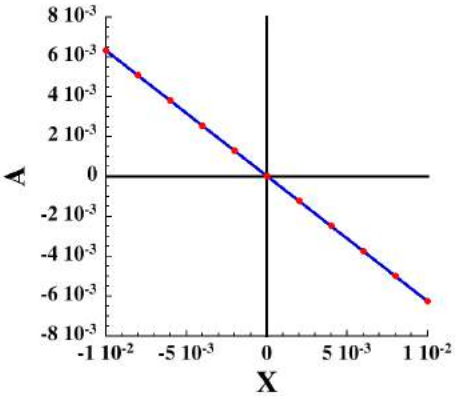

Figure II.A.5 Evolution du coefficient d'ordre 1 en m le long de la ligne de transition de phases du premier ordre. La ligne bleue représente le paramétrage linéaire des données numériques.

Par ailleurs, nous remarquons que le coefficient A change de signe pour $X = 0$, ce qui permet de valider l'estimation des coordonnées du point critique que nous avons obtenues par la recherche du croisement des branches d'énergies.

La détermination numérique de la variation du paramètre d'ordre le long de la ligne de transition nous permet de représenter la transition dans le plan (X, m):

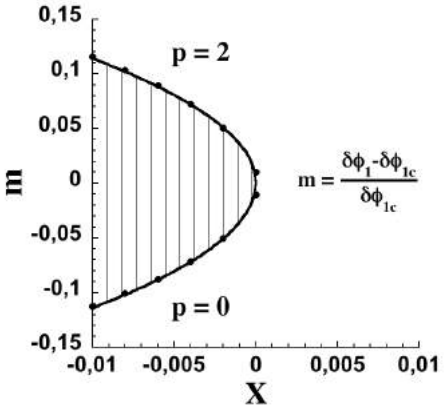

Figure II.A.6 Transition de phases du premier ordre $p = 0/p = 2$ dans le plan (X, m). Les points correspondent aux valeurs du paramètre d'ordre à la transition dans chacune des phases. Les lignes continues noires sont des paramétrages de ces points en $-a\sqrt{-X}$ pour la phase $p = 0$ et $a\sqrt{-X}$ pour la phase $p = 2$ $(a = 1{,}14)$.

Nous montrons ainsi que le paramètre d'ordre varie en $\sqrt{-X}$ au voisinage du point critique ce qui est cohérent avec une description de type champ moyen.

Au delà du point critique $(X > 0)$, il n'y a plus de discontinuité du paramètre d'ordre et il n'est plus possible de distinguer les parois de type $p = 0$ de celles du type $p = 2$. A partir de ces résultats, nous pouvons supposer que toutes les parois dont le paramètre p est pair deviennent similaires à mesure que le rapport D/J diminue. Il semble également probable que toutes les parois dont le paramètre p est impair deviendront semblables dans la même limite. D'un point de vue analytique, ces arguments suggèrent qu'il est judicieux de regrouper les parois en deux familles : les parois *paires* et les parois *impaires*. Ces parois ne se différencient que par la position du centre de leur profil.

II.6. Bibliographie

(1) B. Barbara, *J. Physique* **34**, 1039 (1973).
(2) B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mat.* **129**, 79 (1994).
(3) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita et C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002).
(4) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon et R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3090 (2005).
(5) H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon et R. Clerac, *Chem. Eur. J.* **12**, 7029 (2006).
(6) K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova et A. van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1619 (2008).
(7) J. Lajzerowicz et J. J. Niez, *J. Physique Lett.* **40**, L165 (1979).
(8) C. Coulon et S. Moreau, *Physique statistique et thermodynamique* (Dunod, Paris, 2000).
(9) J. Tolédano et P. Tolédano, *The Landau theory of phase transitions : application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems* (Singapore, 1987).
(10) J. Seiden, *J. Physique Lett.* **44**, L947 (1983).
(11) B. Barbara, C. Bécle, R. Lemaire et D. Paccard, *J. Phys. Colloques* **32**, C1 (1971).
(12) I. S. Gradshteyn et I. M. Ryzhik, *Table of integrals series and products* (Academic Press, London, 2000).
(13) D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
(14) H. Katsura, N. Nagaosa et A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005).

Chapitre III

Propriétés dynamiques des chaînes aimants

Table des matières

III.1. Eléments de dynamique stochastique 126
III.1.1. En l'absence de champ magnétique 126
III.1.1.1. Généralisation de la probabilité de transition 126
III.1.1.2. Système des équations dynamiques 128
III.1.2. En présence d'un champ magnétique 129
III.1.2.1. Probabilités de transition 130
III.1.2.2. Système des équations dynamiques 132
III.2. Méthodes numériques 134
III.2.1. Résolution du système des équations dynamiques 134
III.2.2. Simulations Monte Carlo 136
III.3. Chaîne de spins infinie 139
III.3.1. En l'absence de champ magnétique 139
III.3.2. En présence d'un champ magnétique positif 142
III.3.2.1. Limite champ faible 144
III.3.2.2. Limite champ positif fort 145
III.3.3. Conclusions sur la chaîne de spins infinie 147
III.4. Anneau de spins 149
III.4.1. En l'absence de champ magnétique 149
III.4.2. Limite champ faible 151
III.4.2.1. Régime de taille finie 152
III.4.2.2. Correction à l'approximation d'équilibre local 154
III.4.3. Champ positif quelconque 157
III.4.3.1. Approche numérique 157
III.4.3.2. Limite champ positif fort 160
III.4.4. Conclusions sur l'anneau de spins 165
III.5. Chaîne de spins ouverte 166
III.5.1. En l'absence de champ magnétique 166
III.5.1.1. Régime de taille finie pour le modèle généralisé 167
III.5.1.2. Comparaison aux résultats numériques 169
III.5.2. Limite champ faible 170
III.5.3. Champ positif quelconque 173
III.5.3.1. Approche numérique 173
III.5.3.2. Limite champ positif fort 176
III.5.4. Champ négatif quelconque 180
III.5.4.1. Approche numérique 180
III.5.4.2. Limite champ négatif fort 185
III.5.5. Conclusions sur la chaîne de spins ouverte 188
III.6. Conclusions 190
III.7. Annexes 192
III.7.1. Méthodes numériques 192
III.7.1.1. Construction de la matrice des équations dynamiques 192
III.7.1.2. Calcul de l'aimantation à l'équilibre d'un anneau de spins 194
III.7.2. Chaîne infinie 195
III.7.2.1. Approximation d'équilibre local en champ nul 195
III.7.2.2. Modèle dynamique particulier en champ nul 196
III.7.2.3. Approximation d'équilibre local en présence d'un champ magnétique 196
III.7.3. Anneau de spins 198
III.7.3.1. Approximation d'équilibre local en champ faible : effet de taille finie 198
III.7.3.2. Correction de l'approximation d'équilibre local : généralisation à N *grand 200*
III.7.3.3. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius 204
III.7.4. Chaîne de spins ouverte 204
III.7.4.1. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius 204
III.7.4.2. Modèle de cinétiques en parallèle 205
III.8. Bibliographie 207

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé l'énergie de paroi associée à des chaînes de spins de topologies variées à partir du modèle d'Heisenberg Anisotrope. En particulier nous avons détaillé le cas simple de la chaîne ferromagnétique dans les limites pour lesquelles l'anisotropie magnétique est grande ou faible devant les interactions d'échange. Cependant, d'un point de vue dynamique, la modélisation d'une chaîne de spins classiques dont l'anisotropie est finie s'avère complexe. Dans ce cas, l'orientation de chaque spin de la chaîne n'est plus contrainte le long de l'axe de facile aimantation. Dans un premier temps, il est donc plus simple d'étudier la limite d'Ising où l'anisotropie magnétique est infinie, contraignant ainsi chaque spin de la chaîne à être orienté le long de l'axe de facile aimantation. Pour décrire les propriétés dynamiques des chaînes de spins, le modèle d'Ising peut ainsi être vu comme le modèle « minimum » à étudier avant de considérer le cas du modèle d'Heisenberg Anisotrope. L'Hamiltonien du modèle d'Ising est rappelé ici :

$$H_{Ising} = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \sigma_{i+1} - g\mu_B SH \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \qquad \text{(III.1)}$$

Avec $\sigma_i = \pm 1$ la variable décrivant les deux orientations possibles du $i^{ème}$ spin de la chaîne le long de l'axe de facile aimantation.

Dans le chapitre I, nous avons présenté les travaux pionniers de Glauber[1] dans l'élaboration d'un modèle dynamique d'Ising à partir d'une description stochastique de la relaxation de l'aimantation de la chaîne de spins. Ce modèle repose sur le choix arbitraire d'une probabilité de transition permettant de rendre le problème exactement soluble en l'absence de champ magnétique. Celui-ci permet de trouver facilement que le temps de relaxation normalisé τ/τ_0 de l'aimantation d'une chaîne de spins d'Ising est activé avec l'énergie de création de parois $\Delta_\xi = 4JS^2$. Cette propriété ayant été observée expérimentalement dans le cas des chaînes aimants[2-4], le modèle de Glauber est désormais communément utilisé pour l'étude des propriétés dynamiques de ces composés. Néanmoins, d'autres choix de probabilités de transition, moins arbitraires, sont possibles[5, 6]. De manière générale, ces probabilités ne permettent pas de résoudre exactement le système dynamique en l'absence de champ magnétique et nécessitent donc l'utilisation d'approximations si nous voulons en déterminer une solution analytique.

En présence d'un champ magnétique, aucun de ces modèles dynamiques ne conduit à une solution exacte. Cependant il a été montré que l'approximation d'équilibre local permet de décrire analytiquement la dynamique de relaxation de l'aimantation sous champ dans le cadre du modèle de Glauber[7, 8]. Au-delà de ce modèle, l'effet du choix de la probabilité de transition sur la dynamique de la chaîne de spins reste assez peu étudié. De même, les études expérimentales de cette dynamique sous champ[8] sont très rares. De ce fait, l'effet d'un champ magnétique sur la relaxation de l'aimantation est, pour l'instant, largement inexploré.

Tout au long de ce chapitre, les propriétés dynamiques de la chaîne de spins d'Ising seront décrites par l'intermédiaire du temps de relaxation normalisé τ/τ_0. Nous profitons de cette introduction pour rappeler que, dans la limite d'Ising où l'anisotropie magnétique est considérée comme infinie, ce temps de relaxation normalisé provient uniquement des corrélations développées le long de la chaîne par les interactions d'échange entre spins voisins. Dans la suite, nous décrirons le temps de relaxation normalisé comme une quantité activée avec l'énergie Δ_{τ/τ_0}.

$$\frac{\tau}{\tau_0} \propto exp\left(\frac{\Delta_{\tau/\tau_0}}{k_B T}\right) \tag{III.2}$$

Dans cette limite, l'énergie d'activation Δ_{τ/τ_0} ne dépend que du paramètre de température réduite $K = 2JS^2/k_B T$ et du champ magnétique réduit $H_r = g\mu_B SH/\Delta_\xi$. Toutefois, l'anisotropie magnétique des chaînes aimants expérimentales possède une valeur finie et contribue à l'énergie d'activation Δ_τ du temps de relaxation comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I. De ce fait, les temps de relaxation normalisés obtenus dans ce chapitre ne peuvent être directement comparés à des résultats expérimentaux. Afin de pouvoir faire cette comparaison, nous devons alors introduire la contribution Δ_A de l'anisotropie via le paramètre τ_0 :

$$\tau_0 = \tau_i \, exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \tag{III.3}$$

Avec τ_i le temps caractéristique de la dynamique d'un spin soumis uniquement aux fluctuations thermiques. Le temps de relaxation du modèle de chaîne de spins peut alors être exprimé en fonction des énergies Δ_A et Δ_{τ/τ_0} :

$$\tau \propto \tau_i \, exp\left(\frac{\Delta_A + \Delta_{\tau/\tau_0}}{k_B T}\right) = \tau_i \, exp\left(\frac{\Delta_\tau}{k_B T}\right) \tag{III.4}$$

Afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques sur l'énergie d'activation du temps de relaxation, nous devrons donc systématiquement ajouter l'énergie Δ_A à l'énergie Δ_{τ/τ_0} qui sera déterminée par l'approche stochastique.

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés dynamiques d'une chaîne de spins d'Ising pour les probabilités de transition de Glauber[1], Suzuki-Kubo[5] et Arrhénius[6] en l'absence puis en présence d'un champ magnétique appliqué. Nous commencerons par rappeler quelques éléments de dynamique stochastique qui nous conduiront à présenter une loi de probabilité généralisée résumant l'infinité de modèles dynamiques possibles en l'absence de champ magnétique. Nous introduirons ensuite les méthodes numériques mises en œuvre pour étudier ces différents modèles dynamiques en l'absence d'approximations analytiques. La suite du chapitre sera dédiée à l'étude de chaînes de spins possédant différentes conditions aux limites. Dans un premier temps, nous considèrerons analytiquement le cas de la chaîne de spins infinie comme un système modèle dans lequel les propriétés statiques et dynamiques sont susceptibles d'évoluer librement de toutes contraintes relatives à la taille du système. Nous détaillerons ensuite le cas de systèmes de taille finie possédant des conditions aux limites périodiques (anneau de spins) puis ouvertes (chaîne de spins ouverte) qui ont l'avantage de pouvoir être étudiés à l'aide des méthodes numériques introduites plus tôt. Dans chacun de ces trois cas, nous décrirons la relaxation de l'aimantation en l'absence de champ magnétique pour la probabilité de transition généralisée. Nous nous intéresserons ensuite à l'effet d'un champ magnétique « positif » **(Figure III.1 a)** sur la relaxation de l'aimantation, d'abord dans la limite d'un champ faible, puis dans le cas plus général d'un champ quelconque. Enfin, dans le cas de la chaîne de spins ouverte, nous discuterons l'effet sur la relaxation d'un champ magnétique « négatif » **(Figure III.1 b)**.

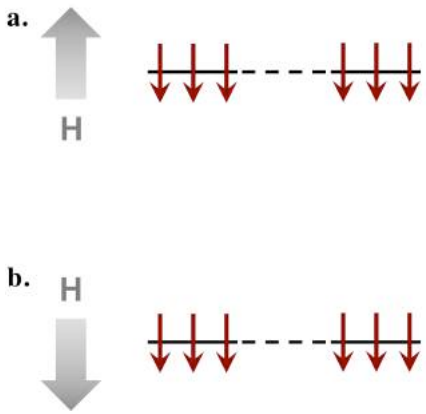

Figure III.1 Définition de l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport à l'état initial de la chaîne. Champ positif **(a)** : le champ est appliqué dans la direction opposée à l'aimantation initiale de la chaîne. Champ négatif **(b)** : le champ est appliqué dans la direction de l'aimantation initiale de la chaîne

III.1. Eléments de dynamique stochastique

Dans le chapitre I, nous avons introduit le formalisme de dynamique stochastique utilisé par Glauber pour caractériser les propriétés de relaxation lente de l'aimantation dans les chaînes de spins d'Ising. Nous avons en particulier discuté le fait que cette description de la dynamique repose sur le choix de l'expression de la probabilité de transition associée au retournement d'un spin dans la chaîne. Ceci implique qu'il existe autant de modèles dynamiques pour la chaîne de spins d'Ising qu'il y a de choix possibles pour la probabilité de transition. Parmi eux, nous avons présenté les modèles de Glauber[1], Suzuki-Kubo[5] et Arrhénius[6] qui seront discutés tout au long de ce chapitre.

Dans cette partie, nous établirons les probabilités de transition ainsi que les systèmes d'équations dynamiques qui leur sont associés en l'absence puis en présence d'un champ magnétique. Dans le premier cas, nous montrerons qu'il est possible de généraliser l'expression de la probabilité de transition afin qu'elle décrive l'infinité de choix possibles à l'aide d'un seul paramètre. Dans le second cas, il n'est plus possible de trouver une forme générale de la probabilité de transition. Nous redonnerons les probabilités des trois modèles développés dans ce chapitre et nous écrirons les systèmes des équations dynamiques associés. Dans ces deux cas, nous considérerons deux types de conditions aux limites pour la chaîne de spins : les limites périodiques servant à décrire l'anneau de spins ou encore la chaîne infinie et les limites ouvertes permettant de discuter la chaîne de spins ouverte.

III.1.1. En l'absence de champ magnétique

III.1.1.1. Généralisation de la probabilité de transition

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, si l'expression de la probabilité de transition $W_i(\sigma_i)$ dépend du détail du modèle dynamique, celle-ci doit cependant respecter la condition de bilan détaillé (*cf.* §I.3.1) :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{exp(-\sigma_i \beta E_i)}{exp(\sigma_i \beta E_i)} \tag{III.5}$$

Avec $\beta = 1/k_B T$ et E_i le champ local défini par l'Hamiltonien (III.1) et ressenti par $i^{ème}$ spin de la chaîne.

- Conditions aux limites périodiques

Lorsque les conditions aux limites de la chaîne de spins sont périodiques, le champ local pour tout spin i de la chaîne en l'absence de champ magnétique appliqué s'écrit :

$$E_{i,H=0} = 2JS^2(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \tag{III.6}$$

Nous remplaçons cette expression du champ local dans la condition de bilan détaillé :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{exp\big(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)}{exp\big(K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)} \tag{III.7}$$

Avec $K = 2\beta JS^2$. En tirant parti du fait que $\sigma_i = \pm 1$*, nous pouvons déduire de la relation de bilan détaillé une expression générale de la probabilité de transition :

$$W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0} f\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\big[1 - \sigma_i tanh\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\big] \qquad \text{(III.8)}$$

Avec f une fonction paire du champ local. Grâce au nombre limité de valeurs que la somme $\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}$ peut prendre et à la condition de normalisation $f(0) = 1$†, nous pouvons établir les équivalences suivantes :

$$\begin{aligned} tanh\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big) &\equiv \frac{\gamma}{2}(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \\ f\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big) &\equiv \frac{1}{1-\rho}(1 + \rho\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}) \end{aligned} \qquad \text{(III.9)}$$

Avec $\gamma = \tanh(2K)$ et $\rho = (f(2K) - 1)/(f(2K) + 1)$. A l'aide de ces relations, nous obtenons une expression générale de la probabilité de transition résumant l'infinité de choix possibles en l'absence de champ magnétique par le seul paramètre ρ :

$$W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0(1-\rho)}\left[1 + \rho\sigma_{i-1}\sigma_{i+1} - \frac{\gamma}{2}(1+\rho)\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\right] \qquad \text{(III.10)}$$

A partir de cette expression généralisée, nous retrouvons la probabilité de transition introduite par Glauber en prenant $\rho_{Gl} = 0$. Dans le cas Arrhénius (Ar), nous devons écrire la probabilité de transition sous la forme (III.8) pour identifier la fonction $f(2K)$ et en déduire le paramètre ρ :

$$(Ar) \qquad \begin{aligned} W_i(\sigma_i) &= \frac{1}{2\tau_0}\exp\big(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big) \\ &= \frac{1}{2\tau_0}\cosh\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\left[1 - \sigma_i \tanh\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\right] \end{aligned} \qquad \text{(III.11)}$$

Nous trouvons que la fonction paire du champ local s'écrit $f(2K) = \cosh(2K)$. Nous déduisons de cette dernière le paramètre $\rho_{Ar} = \tanh^2(K)$.

- <u>Conditions aux limites ouvertes</u>

Dans le cas de conditions aux limites ouvertes, la chaîne est composée de N spins que nous numérotons de 1 à N. La probabilité de transition des spins en bout de chaîne σ_1 et σ_N est différente de celle calculée ci-dessus. Dans la suite, nous détaillerons uniquement la probabilité de transition du spin σ_1 en gardant à l'esprit que les relations obtenues sont identiques pour le spin σ_N‡. Pour le spin σ_1, le champ local s'écrit :

$$E_{1,H=0} = 2JS^2\sigma_2 \qquad \text{(III.12)}$$

* Cette propriété permet d'écrire les équivalences $\exp(-x\sigma_i) \equiv \cosh(x) - \sigma_i \sinh(x)$ et $\exp(x\sigma_i) \equiv \cosh(x) + \sigma_i \sinh(x)$

† Lorsque la somme $\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}$ est nulle, les interactions autour du $i^{ème}$ spin se compensent et nous retrouvons le cas d'un spin sans interactions. Dans ces conditions, pour que le temps de relaxation soit égal à τ_0, il faut que la probabilité de transition d'un spin sans interactions soit égale à $1/2\tau_0$.

‡ Pour retrouver la probabilité de transition associée au spin σ_N, il suffit de remplacer σ_1 par σ_N et σ_2 par σ_{N-1} dans les équations (III.12) à (III.17).

La condition de bilan détaillé associée devient :

$$\frac{W_1(\sigma_1)}{W_1(-\sigma_1)} = \frac{exp(-K\sigma_1\sigma_2)}{exp(K\sigma_1\sigma_2)} \qquad \text{(III.13)}$$

Comme dans le cas précédent, nous pouvons en déduire une expression générale de la probabilité de transition dépendante de f', une nouvelle fonction paire du champ local :

$$W_1(\sigma_1) = \frac{1}{2\tau_0} f'(K\sigma_2)[1 - \sigma_1\, tanh(K\sigma_2)] \qquad \text{(III.14)}$$

Le nombre limité de valeurs pouvant être prises par $f'(K\sigma_2)$ et $\tanh(K\sigma_2)$ nous permet d'introduire les équivalences suivantes:

$$f'(K\sigma_2) \equiv f'(K) = \rho' \qquad \text{et} \qquad tanh(K\sigma_2) \equiv u\sigma_2 \qquad \text{(III.15)}$$

Avec $u = \tanh(K)$. Nous en déduisons l'expression généralisée de la probabilité de transition pour un spin en bout de chaîne :

$$W_1(\sigma_1) = \frac{1}{2\tau_0} \rho'[1 - u\sigma_1\sigma_2] \qquad \text{(III.16)}$$

A partir de cette expression généralisée, nous retrouvons la probabilité de transition associée au modèle de Glauber en prenant $\rho'_{Gl} = 1$. Dans le cas Arrhénius, nous devons écrire la probabilité de transition sous la forme (III.14) pour identifier le paramètre ρ' :

$$(Ar) \qquad \begin{aligned} W_1(\sigma_1) &= \frac{1}{2\tau_0} exp(-K\sigma_1\sigma_2) \\ &= \frac{1}{2\tau_0} cosh(K)\,[1 - \sigma_1\, tanh(K\sigma_2)] \end{aligned} \qquad \text{(III.17)}$$

Le paramètre associé au modèle d'Arrhénius est donc $\rho'_{Ar} = \cosh(K) = 1/\sqrt{1-u^2}$.

III.1.1.2. Système des équations dynamiques

Il a été montré par Glauber[1] que le problème de la dynamique du modèle d'Ising unidimensionnel peut s'exprimer sous la forme d'un système d'au maximum $(2^N - 1)$ équations dynamiques couplées qui sont générées par la relation suivante :

$$\frac{d\langle\sigma_i\sigma_j \dots \sigma_r\rangle}{dt} = -2\,\langle\sigma_i\sigma_j \dots \sigma_r \left(W_i(\sigma_i) + W_j(\sigma_j) + \cdots + W_r(\sigma_r)\right)\rangle \qquad \text{(III.18)}$$

La forme de ce système ainsi que le nombre d'équations qui le composent sont fortement dépendants des conditions aux limites choisies pour décrire la chaîne de spins. Dans le cas de limites périodiques, les variables dynamiques $\langle\sigma_i\sigma_j \dots \sigma_r\rangle$ sont indépendantes de la position des spins dans la chaîne. Cette caractéristique réduit considérablement le nombre d'équations à prendre en compte. Dans ces conditions, nous pouvons écrire le système généralisé (III.19) des équations dynamiques en remplaçant la probabilité (III.10) dans l'équation précédente.

$$\begin{cases} \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \big(1-\gamma(1+\rho)\big)\langle\sigma_i\rangle + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} + \big(\rho-2\gamma(1+\rho)\big)\langle\sigma_i\rangle + 3\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad + \big(2\rho-\gamma(1+\rho)\big)\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2}\rangle = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.19}$$

Quelque soit l'expression de $W_i(\sigma_i)$, les équations dynamiques en champ nul ne couplent que des variables comprenant un nombre impair de spins. D'autre part, la complexité de ce système dépend directement de la valeur du paramètre ρ. Par exemple, il a été mentionné dans le chapitre I que le choix de probabilité de transition fait par Glauber était principalement motivé par la volonté de calculer exactement la relaxation de l'aimantation par site $\langle\sigma_i\rangle$. Ceci est évidemment conservé dans cette expression généralisée du système d'équation dans lequel l'introduction du paramètre $\rho_{Gl} = 0$ permet de découpler puis de résoudre la première équation du système (III.19). La solution de cette équation nous permet alors d'en déduire le temps de relaxation de l'aimantation. Tout autre choix de probabilité de transition (par exemple le modèle d'Arrhénius) mène à un paramètre ρ non nul. Nous devons alors résoudre plusieurs équations couplées entre elles ou encore faire une approximation sur la variable dynamique à trois spins $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$ pour calculer le temps de relaxation normalisé.

Dans le cas de conditions aux limites ouvertes, nous avons souligné le fait que la probabilité de transition associée aux spins en bout de chaîne est différente de celle des spins dans la chaîne. Ceci a pour effet de rendre les variables dynamiques $\langle\sigma_i\sigma_j \ldots \sigma_r\rangle$ dépendantes de la position des spins dans la chaîne comme le montre le système généralisé des équations dynamiques, généré à l'aide des équations (III.18), (III.10) et (III.16) :

$$(i \neq 1, N) \quad \begin{cases} \tau_0\dfrac{d\langle\sigma_1\rangle}{dt} + \rho'\langle\sigma_1\rangle - \rho' u\langle\sigma_2\rangle = 0 \\ \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \langle\sigma_i\rangle - \dfrac{\gamma}{2}(1+\rho)(\langle\sigma_{i-1}\rangle + \langle\sigma_{i+1}\rangle) + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.20}$$

A titre d'exemple, les équations que nous avons choisi d'expliciter dans le système précédent sont relatives à l'aimantation par site associée à un spin en bout de chaîne pour la première et à un spin dans la chaîne pour la seconde. Ces équations sont de formes différentes montrant ainsi que nous levons la dégénérescence sur les variables dynamiques en imposant des conditions aux limites ouvertes. Dans ces conditions, le système généralisé des équations dynamiques est donc plus complexe que dans le cas précédent. Cependant, il est toujours possible de calculer exactement le temps de relaxation le plus long dans le cas Glauber grâce au calcul de Luscombe[9] (une version simple de ce calcul[10] est développée dans le Chapitre I, *cf.* §I.5.4). Tout autre choix de probabilité de transition (par exemple le modèle d'Arrhénius) rend nécessaire l'utilisation d'une approximation sur l'expression de la variable dynamique à trois spins $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$ pour mener à bien ce même calcul.

III.1.2. En présence d'un champ magnétique

En présence d'un champ magnétique, le champ local E_i est modifié par l'ajout du terme d'énergie magnétique $g\mu_B SH$.

$$E_i = E_{i,H=0} + g\mu_B SH \qquad \text{(III.21)}$$

La présence de ce terme nous empêche de généraliser la probabilité de transition en fonction d'un seul paramètre, comme c'était le cas dans le paragraphe précédent. Pour illustrer ce problème, nous pouvons considérer le cas de conditions aux limites périodiques*. Nous écrivons la condition de bilan détaillé en présence d'un champ magnétique pour ces conditions aux limites :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{exp(-K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) - h\sigma_i)}{exp(K\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + h\sigma_i)} \qquad \text{(III.22)}$$

Avec, $h = g\mu_B S\beta H$. Comme précédemment, le nombre limité de valeurs pouvant être prises par la variable σ_i nous permet de déduire de cette condition une expression générale mais implicite de la probabilité de transition :

$$W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0} f\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\, g(h)\, \big[1 - \sigma_i \tanh\big(K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\big][1 - \sigma_i \tanh(h)] \qquad \text{(III.23)}$$

Cette équation montre que nous avons désormais deux fonctions inconnues, f et g dans l'expression de la probabilité de transition. Il ne sera donc pas possible d'exprimer cette dernière en fonction d'un seul paramètre comme c'était le cas en champ nul.

Dans ces conditions, nous nous limiterons dans cette partie à ré exprimer les trois probabilités de transition en présence d'un champ magnétique sous la forme d'une somme de termes en σ_i, σ_{i-1} et σ_{i+1}.

III.1.2.1. Probabilités de transition

Dans le chapitre I, nous avons donné les expressions des probabilités de transition des modèles de Glauber, Suzuki-Kubo et Arrhénius telles que nous les trouvons dans la littérature. Pour ensuite construire le système des équations dynamiques, nous devons ré exprimer ces expressions en fonction des variables σ_i, σ_{i-1} et σ_{i+1} en considérant des conditions aux limites périodiques puis ouvertes.

- Conditions aux limites périodiques

Pour étudier l'effet de l'application d'un champ infinitésimal sur la relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins, Glauber a adapté son expression de la probabilité de transition en champ nul :

$$(Gl) \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}(1 - C\sigma_i)\left[1 - \frac{\gamma}{2}\sigma_i(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\right] \qquad \text{(III.24)}$$

Avec $C = \tanh(h)$. Toutefois, le choix fait par Glauber pour décrire le terme associé au champ magnétique n'est plus cohérent en présence d'un champ fini. En effet, dans cette expression, la probabilité de transition ne dépend plus du champ local. Afin d'y remédier, Suzuki et Kubo ont proposé une expression de la probabilité de transition conservant le terme de champ local dans la tangente hyperbolique sans simplification supplémentaire.

$$(SK) \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0}\left[1 - \sigma_i\, tanh\big(h + K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)\right] \qquad \text{(III.25)}$$

* Le résultat serait identique dans le cas de conditions aux limites ouvertes.

Par ailleurs, le développement au premier ordre en h de cette expression permet de retrouver le modèle de Glauber sous champ. De ce fait, les modèles de Glauber et de Suzuki-Kubo sont parfaitement identiques en champ nul. Grâce au nombre limité de valeurs que peut prendre le terme $\tanh\big(h + K(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\big)$, il est possible de ré exprimer l'expression ci-dessus :

$$(SK) \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0(1-\gamma^2C^2)}\left[1 - \gamma^2C^2 + C\left(\frac{\gamma^2(1+C^2)}{2} - 1\right)\sigma_i + C\frac{\gamma^2(1-C^2)}{2}\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{\gamma}{2}(1-C^2)\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})\right] \qquad \text{(III.26)}$$

A partir de l'une ou l'autre de ces équations, la situation où le champ appliqué est nul ($C = 0$) redonne le modèle de Glauber est retrouvé en champ nul. Le dernier modèle considéré est celui d'Arrhénius introduit dans la littérature sous la forme :

$$(Ar) \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0} exp(-K\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1}) - h\sigma_i) \qquad \text{(III.27)}$$

De nouveau, cette expression peut être ré exprimée comme une somme de termes en σ_i, σ_{i-1} et σ_{i+1} :

$$(Ar) \qquad W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau_0(1-u^2)\sqrt{1-C^2}}(1 - C\sigma_i)[1 + u^2\sigma_{i-1}\sigma_{i+1} - \frac{\gamma}{2}(1+u^2)\sigma_i(\sigma_{i-1}+\sigma_{i+1})] \qquad \text{(III.28)}$$

- <u>Conditions aux limites ouvertes</u>

Dans le cas de conditions aux limites ouvertes, le champ local pour le spin en bout de chaîne σ_1 devient* :

$$E_1 = E_{1,H=0} + g\mu_B SH = 2JS^2\sigma_2 + g\mu_B SH \qquad \text{(III.29)}$$

En introduisant cette expression du champ local dans la condition de bilan détaillé (III.22), nous pouvons déterminer les expressions des probabilités de transition associées à un spin en bout de chaîne pour chacun des trois modèles :

$$(Gl) \qquad W_{1(N)}(\sigma_1) = \frac{1}{2\tau_0}(1 - C\sigma_1)(1 - u\sigma_1\sigma_2) \qquad \text{(III.30)}$$

$$(SK) \qquad W_1(\sigma_1) = \frac{1}{2\tau_0(1-u^2C^2)}(1 - C\sigma_1)(1 - uC\sigma_2)(1 - u\sigma_1\sigma_2) \qquad \text{(III.31)}$$

$$(Ar) \qquad W_1(\sigma_1) = \frac{1}{2\tau_0\sqrt{(1-u^2)(1-C^2)}}(1 - C\sigma_1)(1 - u\sigma_1\sigma_2) \qquad \text{(III.32)}$$

* De nouveau, la probabilité de transition associée au spin σ_N peut être retrouvée en remplaçant σ_1 par σ_N et σ_2 par σ_{N-1} dans les équations (III.29) à (III.32).

III.1.2.2. Système des équations dynamiques

En présence d'un champ magnétique, nous avons souligné le fait qu'il n'y a pas d'expression générale explicite pour la probabilité de transition. Nous devons alors spécifier le système des équations dynamiques pour chaque choix de probabilité de transition. De nouveau, ce système est généré à l'aide de l'équation (III.18) en y introduisant les probabilités de transition calculées précédemment. Dans le cas de conditions aux limites périodiques, nous obtenons les systèmes suivants :

$$(Gl)\quad \begin{cases} \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + (1-\gamma)\langle\sigma_i\rangle + \gamma C\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - (2-\gamma)C\langle\sigma_i\rangle + 2\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - \gamma\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad + \gamma C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - \gamma = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.33}$$

$$(SK)\quad \begin{cases} \tau_0(1-\gamma^2C^2)\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + (1-\gamma)(1+\gamma C^2)\langle\sigma_i\rangle + \dfrac{C\gamma^2(1-C^2)}{2}\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad + C\left(\dfrac{\gamma^2(1+C^2)}{2} - 1\right) = 0 \\ \tau_0(1-\gamma^2C^2)\dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle}{dt} + C(\gamma^2(1+C^2)-2)\langle\sigma_i\rangle - \gamma(1-C^2)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad + 2(1-\gamma^2C^2)\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle - \gamma(1-C^2)\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+2}\rangle \\ \qquad\qquad + C\gamma^2(1-C^2)\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2}\rangle - \gamma = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.34}$$

$$(Ar)\quad \begin{cases} \tau_0(1-u^2)\sqrt{1-C^2}\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \big(1-\gamma(1+u^2)\big)\langle\sigma_i\rangle + \gamma C(1+u^2)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad - u^2C\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle + u^2\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \\ \tau_0\dfrac{(1-u^2)}{(1+u^2)}\sqrt{1-C^2}\dfrac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - (2-\gamma)C\langle\sigma_i\rangle + 2\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad - \gamma\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle + \gamma C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - \gamma = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.35}$$

La présence d'un champ magnétique introduit un couplage des variables dynamiques impaires avec des variables dynamiques paires non exprimées en champ nul. Ces variables paires étant elles-mêmes couplées à de nouvelles variables dynamiques d'ordre supérieur, il n'y a plus de moyen simple de découpler l'équation donnant l'aimantation du reste du système (même dans le cas Glauber).

Dans le cas de conditions aux limites ouvertes, nous devons également expliciter les trois systèmes d'équations. De nouveau, nous avons choisi d'expliciter les équations relatives à l'aimantation par site associées à un spin en bout de chaîne puis à un spin dans la chaîne :

$$(Gl)\quad \begin{cases} \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_1\rangle}{dt} + \langle\sigma_1\rangle - u\langle\sigma_2\rangle + uC\langle\sigma_1\sigma_2\rangle - C = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \langle\sigma_i\rangle - \dfrac{\gamma}{2}(\langle\sigma_{i-1}\rangle + \langle\sigma_{i+1}\rangle) + \dfrac{\gamma C}{2}(\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\rangle + \langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle) - C = 0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.36}$$

$$(SK)\quad \begin{cases} \tau_0(1-u^2C^2)\dfrac{d\langle\sigma_1\rangle}{dt}+(1-u^2C^2)\langle\sigma_1\rangle-u(1-C^2)\langle\sigma_2\rangle-C(1-u^2)=0 \\ \tau_0(1-\gamma^2C^2)\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt}+(1-\gamma^2C^2)\langle\sigma_i\rangle-\dfrac{\gamma}{2}(1-C^2)(\langle\sigma_{i-1}\rangle+\langle\sigma_{i+1}\rangle) \\ \qquad\qquad +\dfrac{C\gamma^2(1-C^2)}{2}\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle+C\left(\dfrac{\gamma^2(1+C^2)}{2}-1\right)=0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.37}$$

$$(Ar)\quad \begin{cases} \tau_0\sqrt{(1-u^2)(1-C^2)}\dfrac{d\langle\sigma_1\rangle}{dt}+\langle\sigma_1\rangle-u\langle\sigma_2\rangle+uC\langle\sigma_1\sigma_2\rangle-C=0 \\ \tau_0(1-u^2)\sqrt{1-C^2}\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt}+\langle\sigma_i\rangle-\dfrac{\gamma}{2}(1+u^2)(\langle\sigma_{i-1}\rangle+\langle\sigma_{i+1}\rangle) \\ \quad +\dfrac{\gamma C}{2}(1+u^2)(\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\rangle+\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle)-u^2C\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle+u^2\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad -C=0 \\ etc\ \ldots \end{cases} \tag{III.38}$$

Dans chaque modèle dynamique, ces équations sont de formes différentes montrant encore une fois que nous levons la dégénérescence sur les variables dynamiques en imposant des conditions aux limites ouvertes. Comme lorsque le champ magnétique est nul, la perte de la propriété d'invariance translationnelle des variables dynamiques rend le problème plus complexe que dans le cas précédent.

En présence d'un champ magnétique, la structure de ces différents systèmes d'équations rend impossible la détermination exacte de la relaxation de l'aimantation, et ce, quelque soit les conditions aux limites considérées*. Dans la suite, nous allons étudier ces systèmes dynamiques analytiquement à l'aide de l'approximation d'équilibre local introduite dans le Chapitre I (*cf.* §I.3.3.1). Dans le cas de systèmes de spins de taille finie, nous chercherons également à explorer la dynamique de relaxation de l'aimantation sans faire d'approximation à l'aide de deux méthodes numériques détaillées dans la partie suivante.

* Exception faite du cas d'un anneau de trois spins pour lequel il n'y a que trois équations dynamiques.

III.2. Méthodes numériques

Dans la partie III.1, nous avons rappelé que le problème de la dynamique d'un modèle d'Ising unidimensionnel peut être exprimé sous la forme d'un système d'équations dynamiques qui dépend de la probabilité de transition choisie. D'autre part, nous avons souligné que généralement ces systèmes d'équations ne peuvent être résolus exactement.

Dans le cas de systèmes comprenant un nombre fini de spins, il nous est possible de traiter ce problème numériquement. Au cours de ce chapitre, nous utiliserons deux méthodes numériques pour déterminer les propriétés dynamiques des chaînes de spins d'Ising dans les trois modèles considérés : la résolution complète du système des équations dynamiques et la simulation Monte Carlo de la relaxation de l'aimantation. La première méthode permet, d'une part, d'obtenir précisément les temps caractéristiques normalisés des différents modes de relaxation, et d'autre part, d'en déduire les courbes de relaxation de toutes les variables dynamiques du système. Cependant, cette méthode nécessitant de résoudre $(2^N - 1)$ équations dynamiques, elle devient rapidement inexploitable au-delà d'un système de 10 spins. La seconde méthode s'appuie uniquement sur l'expression de la probabilité de transition choisie. Celle-ci peut donc s'appliquer à des systèmes comportant un grand nombre de spins sans augmenter dramatiquement le temps de calcul nécessaire.

III.2.1. Résolution du système des équations dynamiques

Nous avons programmé la méthode de résolution du système des équations dynamiques en Fortran90 à l'aide de la librairie Lapack pour les outils de diagonalisation et de résolution de systèmes d'équations linéaires. La première difficulté dans l'élaboration de cette méthode consiste à écrire le système des équations dynamiques sous forme matricielle (*cf.* annexe III.7.1.1). Pour illustrer cette étape, nous choisissons l'exemple d'un anneau de trois spins en présence d'un champ magnétique dans le cadre du modèle de Glauber. Le système des équations dynamiques associé à ce cas s'écrit :

$$\begin{cases} \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + (1-\gamma)\langle\sigma_i\rangle + \gamma C\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - (2-\gamma)C\langle\sigma_i\rangle + (2-\gamma)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + \gamma C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - \gamma = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - 3\gamma\langle\sigma_i\rangle - 3(1-\gamma)C\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + 3\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \end{cases} \quad \text{(III.39)}$$

Ce système d'équations différentielles peut être résumé sous la forme d'une équation matricielle :

$$X'(t) + AX(t) + B = 0$$

avec

$$A = \frac{1}{\tau_0}\begin{pmatrix} 1-\gamma & \gamma C & 0 \\ (\gamma-2)C & 2-\gamma & \gamma C \\ -3\gamma & 3(\gamma-1)C & 3 \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} \langle\sigma_i\rangle \\ \langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \end{pmatrix} \quad B = \frac{1}{\tau_0}\begin{pmatrix} -C \\ -\gamma \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{(III.40)}$$

Dans un premier temps, nous pouvons résoudre l'équation stationnaire $AX_{eq} + B = 0$ grâce à la routine DGESV* afin d'obtenir le vecteur X_{eq} contenant les valeurs à l'équilibre des variables dynamiques. Nous pouvons alors simplifier l'équation (III.40) par le changement de variable $Y(t) = X(t) - X_{eq}$:

$$Y'(t) + A\,Y(t) = 0 \qquad \text{(III.41)}$$

Nous diagonalisons la matrice A à l'aide de la routine DGEEV† pour en calculer les valeurs et les vecteurs propres :

$$A = PDP^{-1} \qquad \text{(III.42)}$$

Avec D la matrice diagonale contenant les valeurs propres $\left(\lambda_1, \dots, \lambda_{(2^N-1)}\right)$ et P la matrice de passage contenant les vecteurs propres. Les valeurs propres permettent de déterminer les différents temps de relaxation de la chaîne de spins :

$$(j = 1, 2^N - 1) \qquad \tau_j = \frac{1}{\lambda_j} \qquad \text{(III.43)}$$

Le calcul peut être arrêté ici si l'objectif recherché est uniquement l'obtention des différents temps de relaxation du système.

Dans le cas où nous souhaitons connaître l'importance relative des modes entre eux pour en déduire les courbes de relaxation des différentes variables dynamiques du système, nous devons résoudre complétement l'équation (III.41). Nous commençons par écrire le vecteur $Y(t)$ comme la somme de ses composantes $Y_j(t)$ sur la base des vecteurs propres v_j :

$$Y(t) = \sum_{j=1}^{2^N-1} Y_j(t)\, v_j \qquad \text{(III.44)}$$

Nous ré exprimons ensuite l'équation différentielle sous la forme d'une somme :

$$Y'(t) = \sum_{j=1}^{2^N-1} Y_j'(t)\, v_j = -\sum_{j=1}^{2^N-1} Y_j(t)\ \lambda_j\, v_j \qquad \text{(III.45)}$$

La solution de cette équation est une somme sur les différentes valeurs propres d'exponentielles décroissantes :

$$Y(t) = \sum_{j=1}^{2^N-1} Y_{j,0}\ \exp\left(-\lambda_j t\right) v_j \qquad \text{(III.46)}$$

Avec $Y_{j,0}$ la projection du vecteur initial $Y_0 = X(t=0) - X_{eq}$ dans la base des vecteurs propres v_j. Nous revenons enfin aux variables dynamiques de départ en ré introduisant le vecteur $X(t)$:

$$X(t) = X_{eq} + \sum_{j=1}^{2^N-1} Y_{j,0}\ \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) v_j \qquad \text{(III.47)}$$

* DGESV est une routine Lapack de résolution de système d'équation linéaire.
† DGEEV est une routine Lapack de diagonalisation de matrice.

Cette méthode numérique est très efficace pour obtenir précisément les temps de relaxation normalisés du système de spins considéré ainsi que les courbes de relaxation des variables dynamiques. Cependant, elle nécessite la résolution d'un nombre d'équations différentielles qui augmente très rapidement avec la taille du système. De ce fait, cette méthode ne peut plus être supportée par des unités de calcul standard au-delà d'une douzaine de spins.

III.2.2. Simulations Monte Carlo

Face aux limitations de la méthode précédente, nous avons choisi de mettre en place une nouvelle approche numérique indépendante du système des équations dynamiques. Nous avons programmé une approche de type Monte Carlo en Fortran90 qui nous permet de simuler simplement la relaxation de l'aimantation d'une longue chaîne de spins. Cette méthode consiste à simuler une succession de configurations de la chaîne de spins, depuis un état initial défini au préalable, vers un état d'équilibre dépendant du système considéré et des paramètres extérieurs. D'une manière générale, l'efficacité d'une telle simulation dépend fortement de la méthode d'échantillonnage choisie pour passer d'une configuration à la suivante[11].

Notre simulation est basée sur un algorithme de type Metropolis[12] dans lequel les configurations successives sont liées par la probabilité de transition du modèle dynamique choisi. Ce faisant, nous passons d'une configuration à la suivante en ne retournant qu'un seul spin de la chaîne. Après avoir défini le système étudié (anneau ou chaîne ouverte de N spins, modèle dynamique) et les paramètres extérieurs de la relaxation (température et champ réduit), nous choisissons une configuration de spins initiale associée au temps $t = 0$. Dans la suite du chapitre, nous utiliserons la même condition initiale pour toutes les relaxations étudiées. Il s'agit de la configuration dans laquelle le système est saturé négativement ($\sigma_i = -1, \forall i$), associée à l'aimantation initiale $m(t = 0) = m_0 = -1$.

La méthode de simulation se décompose ensuite en quatre étapes. Dans un premier temps, nous calculons l'aimantation normalisée par site m de la configuration de spins associée au temps t_{relax} de la simulation*. Dans un second temps, nous calculons la probabilité de transition de chaque spin du système et nous définissons le temps de retournement de chacun d'entre eux de manière aléatoire à l'aide de la relation suivante :

$$(i = 1, N) \qquad t_i = \frac{-\ln(r)}{W_i(\sigma_i)} \qquad \text{(III.48)}$$

Avec r un nombre choisi de manière aléatoire compris entre 0 et 1. Dans un troisième temps, nous retournons le spin σ_i ayant le temps de retournement t_i le plus court, définissant ainsi la nouvelle configuration de spins. Enfin, nous calculons le temps de relaxation incrémenté du temps de retournement :

$$t_{relax} = t_{relax} + t_i \qquad \text{(III.49)}$$

Nous retournons ensuite au calcul de l'aimantation et nous réitérons ces quatre étapes jusqu'à ce que $m(t)$ ait raisonnablement atteint sa valeur d'équilibre m_{eq}. Afin d'avoir

* S'il s'agit du départ de la simulation, alors la configuration courante est celle définie initialement et $t_{relax} = 0$. Sinon la configuration à considérer est celle obtenue à la quatrième étape de simulation et t_{relax} est la somme de tous les temps de retournement sélectionnés depuis le début de la relaxation.

une bonne précision sur les données de relaxation, cette expérience numérique est renouvelée un très grand nombre de fois (généralement 10^5 itérations). Nous échantillonnons ensuite les aimantations obtenues sur une échelle de temps commune et en faisons la moyenne. Ci-dessous, nous présentons des résultats de simulations typiques dans les cas de champ magnétique négatif, nul et positif en fonction du temps normalisé t/τ_0 :

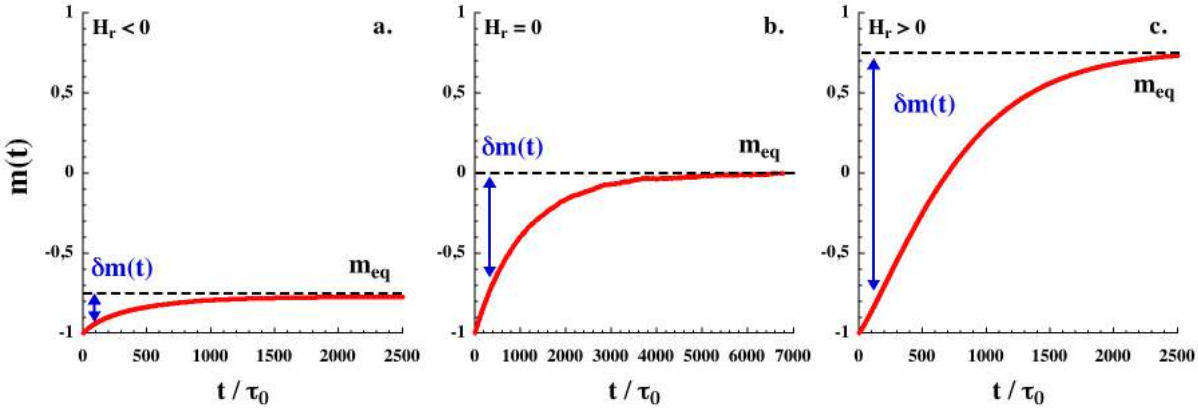

Figure III.2 Simulations Monte Carlo de la relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins à basse température $(\Delta_\xi/k_BT = 4)$ en présence d'un champ négatif $(H_r = -0{,}0075)$ **(a)**, nul **(b)** puis positif $(H_r = 0{,}0075)$ **(c)** dans le cas du modèle de Glauber.

La **Figure III.2** montrent que nous obtenons la relaxation de l'aimantation de manière précise à différentes valeurs du champ appliqué. Cependant, cette représentation ne permet pas de mettre en avant le caractère mono-exponentiel ou non de la relaxation. Il faut pour cela définir l'aimantation réduite normalisée $\delta m(t)$ qui mesure à chaque instant l'écart de l'aimantation à sa valeur d'équilibre :

$$\delta m(t) = \frac{m(t) - m_{eq}}{m_0 - m_{eq}} \tag{III.50}$$

Afin d'obtenir l'aimantation réduite, nous devons calculer l'aimantation à l'équilibre du système considéré. Dans le cas d'un anneau de N spins, la méthode de matrice de transfert[13] conduit à la relation suivante (*cf.* annexe III.7.1.2) :

$$(anneau) \qquad m_{eq} = m_{\infty,eq}\,\frac{{\lambda_+}^N - {\lambda_-}^N}{{\lambda_+}^N + {\lambda_-}^N} \qquad \text{avec} \qquad \begin{aligned} \lambda_\pm &= e^K\left(\cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}\right) \\ m_{\infty,eq} &= \frac{\sinh(h)}{\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \end{aligned} \tag{III.51}$$

Dans le cas d'une chaîne ouverte de N spins, l'aimantation à l'équilibre peut être calculée à l'aide des équations de Matsubara[8, 14] :

$$m_{eq} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\sigma_i\rangle_{i,eq} + u\,\langle\sigma_{N-i}\rangle_{N-i,eq}}{1 + u\,\langle\sigma_i\rangle_{i,eq}\,\langle\sigma_{N-i}\rangle_{N-i,eq}}$$

avec

$$(chaîne\ ouverte) \qquad \langle\sigma_i\rangle_{i,eq} = C\,\frac{{\lambda_+}^i - {\lambda_-}^i}{{\lambda_+}^{i+1} - {\lambda_-}^{i+1} - u\left({\lambda_+}^i - {\lambda_-}^i\right)} \tag{III.52}$$

$$\lambda_\pm = \frac{1+u}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(1-u)^2 + 4uC^2}$$

Les données présentées en **Figure III.2** peuvent être aisément exploitées grâce à la variable réduite $\delta m(t)$:

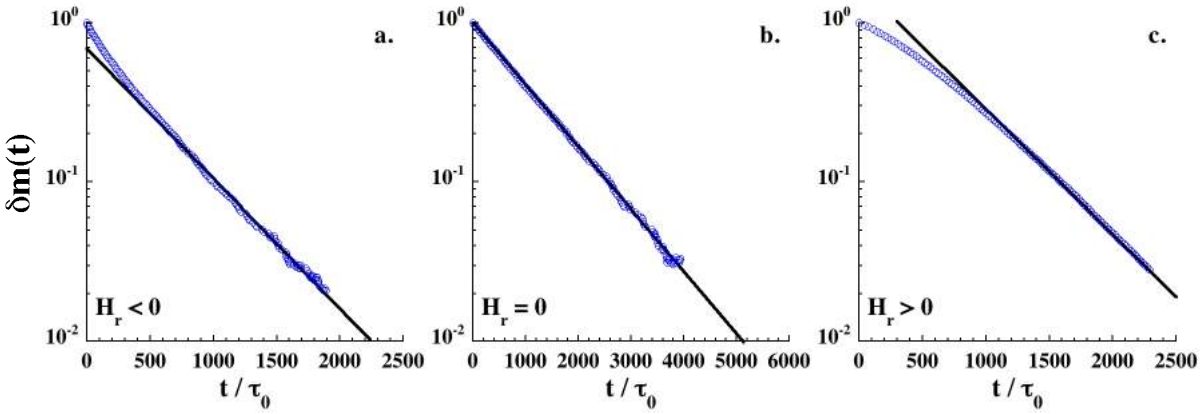

Figure III.3 Relaxation de l'aimantation réduite normalisée d'une chaîne ouverte de 100 spins à basse température $(\Delta_{\xi}/k_B T = 4)$ en présence d'un champ négatif $(H_r = -0{,}0075)$ **(a)**, nul **(b)** puis positif $(H_r = 0{,}0075)$ **(c)** dans le cas du modèle de Glauber.

Ces tracés montrent que la relaxation obtenue est mono-exponentielle aux temps longs. Dans ce domaine de temps, le paramétrage de l'aimantation réduite par une simple exponentielle donne le temps (ou la fréquence) caractéristique normalisé représentatif de la relaxation à temps long. Dans la suite du chapitre, les relaxations seront directement présentées sous la forme de la **Figure III.3** sans montrer au préalable la relaxation de l'aimantation brute.

III.3. Chaîne de spins infinie

La façon la plus simple d'étudier la dynamique du modèle d'Ising est de considérer le cas d'une chaîne de spins infinie. En effet, dans ce type de système, les variables dynamiques sont invariantes par translation, limitant ainsi le nombre d'équations dans le système dynamique. D'autre part, ce choix permet d'éviter tout effet de taille finie (saturation des propriétés statiques et/ou dynamiques) inhérents aux systèmes étudiés dans la suite du chapitre. Toutefois, la dimension infinie de ce système ne nous permet pas de l'étudier numériquement par les méthodes décrites précédemment. Par conséquent, la description de la chaîne de spins infinie sera menée exclusivement analytiquement à l'aide de l'approximation d'équilibre local introduite dans le chapitre I.

Dans cette partie, nous montrerons qu'à l'approximation d'équilibre local, il est possible de calculer l'expression de l'aimantation en champ nul à partir de la probabilité de transition généralisée. Grâce à ce résultat, nous pourrons comparer les temps de relaxation normalisés des modèles de Glauber et d'Arrhénius et en déduire l'existence d'un comportement dynamique universel au voisinage du point critique $(T = 0, H = 0)$. Nous nous intéresserons ensuite à l'application d'un champ magnétique et nous montrerons que le calcul à l'approximation d'équilibre local de l'aimantation en fonction du temps fait par Huang pour le modèle de Glauber est applicable aux deux autres lois de probabilités considérées (Suzuki-Kubo et Arrhénius). A partir de ces résultats, nous caractériserons la relaxation de l'aimantation aux temps longs dans les limites champ faible et champ fort.

Il est important de garder à l'esprit que tous les résultats présentés dans cette partie sont obtenus à l'approximation d'équilibre local. Par la suite, la validité de cette dernière pourra être testée numériquement dans les systèmes de tailles finies, étudiés dans les parties III.4 et III.5.

III.3.1. En l'absence de champ magnétique

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il existe une expression générale de la probabilité de transition permettant de résumer l'infinité de choix possibles pour cette dernière. Par extension, nous avons pu écrire le système des équations dynamiques associé à cette probabilité générale. Cependant, les couplages entre les différentes équations du système ne permettent pas de résoudre exactement ce dernier (exception faite du modèle de Glauber). Ce problème est directement mis en évidence par l'équation dynamique relative à l'aimantation qui est couplée au reste du système (III.19) par la variable dynamique à trois spins $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$:

$$\tau_0(1-\rho)\frac{dm}{dt} + \big(1-\gamma(1+\rho)\big)m + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \qquad \text{(III.53)}$$

Avec m=$\langle\sigma_i\rangle$ l'aimantation par site. Afin de retrouver une équation qui ne dépend que de l'aimantation, nous proposons de remplacer la variable $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$ par une expression de m grâce à l'approximation d'équilibre local.

L'équation liant les variables m_{eq} et $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}$ à l'équilibre est donnée par Marsh[13]:

$$\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} = {m_{eq}}^3 + m_{eq}\big(1-{m_{eq}}^2\big)\big(2\varepsilon_{eq} - {\varepsilon_{eq}}^2\big) \qquad \text{(III.54)}$$

A partir de la définition de ε_{eq}, nous calculons son expression en fonction de ${m_{eq}}^*$:

$$\varepsilon_{eq} = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{{m_{eq}}^2 + \left(1 - {m_{eq}}^2\right) e^{4K}}} \tag{III.55}$$

Nous remplaçons alors ce résultat dans l'expression de $\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle_{eq}$:

$$\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle_{eq} = m_{eq}\left(1 - \frac{4\left(1 - {m_{eq}}^2\right)}{\left(1 + \sqrt{{m_{eq}}^2 + \left(1 - {m_{eq}}^2\right) e^{4K}}\right)^2}\right) \tag{III.56}$$

L'approximation d'équilibre local consiste à considérer que cette relation est valide à chaque instant de la relaxation (*i.e.* à toute valeur de $m(t)$) permettant ainsi de remplacer la variable $\langle \sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1} \rangle$ dans l'équation (III.53). Nous obtenons ainsi une équation différentielle qui, à l'approximation d'équilibre local, est découplée du reste du système des équations dynamiques :

$$\tau_0(1-\rho)\left(\frac{dm}{dt}\right) = -m\left(1 - \gamma(1+\rho) + \rho\left(1 - \frac{4(1-m^2)}{\left(1 + \sqrt{m^2 + (1-m^2)\, e^{4K}}\right)^2}\right)\right) \tag{III.57}$$

Le changement de variable $\sin(\theta) = m\sqrt{1 - e^{-4K}}$ (proposé par Huang dans la résolution du modèle de Glauber sous champ[7] à l'approximation d'équilibre local) nous permet d'écrire cette équation différentielle sous une forme plus facilement intégrable :

$$\frac{e^{2K}\cos(\theta) + 1}{\tan(\theta)\left[(1-\lambda)e^{2K}\cos(\theta) + (1+\lambda)\right]}\, d\theta = -\frac{(1-\gamma)(1+\rho)}{\tau_0(1-\rho)}\, dt$$

avec (III.58)

$$\lambda = \frac{4\rho}{(1-\gamma)(1+\rho)(e^{4K} - 1)}$$

L'intégration de cette équation dans le cas particulier du modèle d'Arrhénius est détaillée en annexe III.7.2.1. Dans le cas du modèle de Glauber ($\rho_{Gl} = 0$), nous rappelons que l'aimantation est obtenue sans approximation en intégrant l'équation (III.53) :

$$(Gl) \qquad m(t) = cst * exp\left(-(1-\gamma)\frac{t}{\tau_0}\right) \tag{III.59}$$

Dans le cas du modèle d'Arrhénius ($\rho_{Ar} = u^2 = \tanh^2(K)$), l'intégration de (III.58) mène à une expression permettant de calculer la valeur de t en fonction de θ (i.e. en fonction de l'aimantation) :

$$(Ar) \qquad u\ln\left(\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) - (1+u)\ln(\sin(\theta)) - \frac{u}{2}\tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = (1-\gamma)(1+u^2)\frac{t}{\tau_0} + cst \tag{III.60}$$

Dans les deux cas, la constante de ces expressions est déterminée par le choix des conditions initiales.

---

* Cette expression de ε_{eq} est obtenue en tenant compte de la dépendance en champ de ce dernier : $\varepsilon_{eq} = 1 - 2\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}\left(\cosh(h) + \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}\right)^{-1} = 1 - 2\left[1 + \left(m_{eq}/C\right)\right]^{-1}$

Le paramètre C est ensuite remplacé par la relation d'équilibre $C = m_{eq}\left({m_{eq}}^2 + \left(1 - {m_{eq}}^2\right) e^{4K}\right)^{-1/2}$ introduite dans le chapitre I (*cf.* §I.3.3.1, équation (I.68)).

Nous comparons la relaxation de l'aimantation en champ nul des deux modèles dynamiques calculée à partir des équations (III.59) et (III.60) :

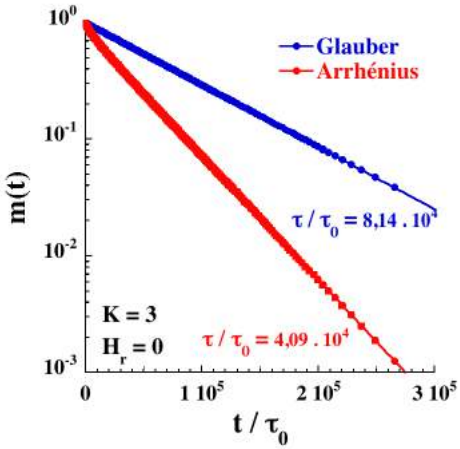

Figure III.4 Relaxation de l'aimantation en champ nul d'une chaîne infinie initialement saturée ($m_0 = 1$) dans les cas Glauber (solution exacte (III.59), bleu) et Arrhénius (approximation EL (III.60), rouge) à la température réduite $\beta\Delta_\xi = 2K = 6$. Les lignes continues sont les paramétrages de l'aimantation par une mono-exponentielle de temps caractéristique τ/τ_0.

Dans les deux cas, la relaxation est principalement mono-exponentielle ne révélant donc qu'un seul temps caractéristique. Dans l'exemple choisi, celui-ci est approximativement deux fois plus petit dans le cas Arrhénius que dans le cas Glauber. Afin d'établir si les dynamiques en champ nul des deux modèles sont différentes ou non, nous devons déterminer la variation de ce temps de relaxation normalisé avec la température réduite.

Analytiquement, le temps de relaxation normalisé du modèle généralisé peut être simplement obtenu à l'approximation d'équilibre local en linéarisant l'équation différentielle (III.57) (*cf.* annexe III.7.2.1) :

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{(1-\rho)}{(1-\gamma)(1-\rho u^2)} \qquad \text{(III.61)}$$

Nous retrouvons dans cette équation le temps de relaxation normalisé en champ nul du modèle de Glauber discuté dans le Chapitre I ainsi que son expression en fonction de l'énergie de paroi Δ_ξ dans la limite basse température ($\rho_{Gl} = 0$) :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1-\gamma} \qquad \text{(III.62)}$$

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp(4K)}{2} \approx \frac{\exp(2\beta\Delta_\xi)}{2} \qquad \text{(III.63)}$$

Dans la cas Arrhénius ($\rho_{Ar} = u^2$), nous obtenons à l'approximation d'équilibre local un résultat proche du précédent :

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{(1-\gamma)(1+u^2)} \qquad \text{(III.64)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{\exp(4K)}{4} \approx \frac{\exp(2\beta\Delta_\xi)}{4} \qquad \text{(III.65)}$$

De manière remarquable, les résultats (III.64) et (III.65) que nous avons déterminés à l'approximation d'équilibre local sont parfaitement identiques à ceux obtenus par Saito dans une approche de type Bethe-Peierls[15] (*cf.* Chapitre I, §I.3.2.1).

En l'absence de champ magnétique, les modèles de Glauber et d'Arrhénius décrivent une relaxation mono-exponentielle de l'aimantation avec un temps caractéristique normalisé qui est activé par l'énergie $2\Delta_\xi$ pour la chaîne de spins infinie. A l'approximation d'équilibre local, les deux temps diffèrent uniquement d'un facteur 2. La forte similitude du temps de relaxation normalisé dans les deux modèles est cohérente avec l'universalité des propriétés dynamiques attendue au voisinage du point critique ($T = 0, H = 0$). Cet argument est renforcé en annexe III.7.2.2 par la description d'un modèle dynamique dans lequel nous avons arbitrairement choisi l'expression du paramètre ρ de manière à pouvoir résoudre celui-ci exactement. Nous y montrons en particulier que malgré son caractère artificiel, ce modèle conduit à un temps de relaxation normalisé dont l'énergie d'activation est encore une fois $2\Delta_\xi$.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'à l'approximation d'équilibre local et en l'absence d'effet de taille finie, l'étude expérimentale d'un système unidimensionnel de spins en champ nul ne permet pas de faire la différence entre les lois de probabilités. De telles expériences ne valident donc ni le modèle de Glauber ni celui d'Arrhénius mais sondent en réalité l'ensemble infini des lois de probabilités respectant la condition de bilan détaillé.

III.3.2. En présence d'un champ magnétique positif

En présence d'un champ magnétique, nous comparons, à l'approximation de l'équilibre local, les dynamiques des modèles introduits dans le Chapitre I. Les équations dynamiques relatives à l'aimantation pour chaque modèle s'écrivent :

$$(Gl) \qquad \tau_0 \frac{dm}{dt} + (1-\gamma)m + \gamma C\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \tag{III.66}$$

$$(SK) \qquad \begin{aligned} \tau_0(1-\gamma^2C^2)\frac{dm}{dt} + (1-\gamma)(1+\gamma C^2)m + \frac{C\gamma^2(1-C^2)}{2}\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle \\ +C\left(\frac{\gamma^2(1+C^2)}{2} - 1\right) = 0 \end{aligned} \tag{III.67}$$

$$(Ar) \qquad \begin{aligned} \tau_0(1-u^2)\sqrt{1-C^2}\frac{dm}{dt} + \big(1-\gamma(1+u^2)\big)m + \gamma C(1+u^2)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ -u^2C\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle + u^2\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \end{aligned} \tag{III.68}$$

Au cours du Chapitre I, nous avons présenté la résolution du cas Glauber (III.66) par Huang à l'aide de l'approximation d'équilibre local. Nous pouvons adopter la même démarche pour résoudre les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius (les résultats pour le modèle de Glauber sont rappelés au cours du calcul pour mettre en évidence les similitudes du développement).

La première étape consiste à établir les relations d'équilibre local entre les variables paires et impaires en annulant les dérivées des équations différentielles*.

* Ces équations sont obtenues en remplaçant le paramètre C par la relation d'équilibre supposée valide à chaque instant dans l'approximation d'équilibre local : $C = m/\sqrt{m^2 + (1-m^2)\,e^{4K}}$

$$(Gl) \quad 1-\gamma\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = (1-\gamma)\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} \tag{III.69}$$

$$(SK) \quad \begin{aligned}\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle - 1 = \frac{2(1-\gamma)}{\gamma}\Big[&\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} \\ &+\frac{1+\gamma}{\gamma}\left(1-\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)\left(1+\frac{m^2}{(1-m^2)\,e^{4K}}\right)\Big]\end{aligned} \tag{III.70}$$

$$(Ar) \quad \begin{aligned}&1-\gamma(1+u^2)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + u^2\langle\sigma_{i-1}\sigma_{i+1}\rangle = \\ &\left(1-\gamma(1+u^2)+u^2\frac{\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{m}\right)\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\end{aligned} \tag{III.71}$$

Nous remplaçons ensuite ces relations dans les équations différentielles (III.66), (III.67) et (III.68)* :

$$(Gl) \quad \tau_0\left(\frac{dm}{dt}\right) = (1-\gamma)\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}-m\right] \tag{III.72}$$

$$(SK) \quad \begin{aligned}\tau_0\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{(1-\gamma)}{(1-\gamma^2C^2)}&\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}-m\right] \\ &\left(1-\gamma C^2-\frac{2C(C-m)\left(1-\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)}{(1-m^2)(1+e^{4K})}\right)\end{aligned} \tag{III.73}$$

$$(Ar) \quad \begin{aligned}\tau_0\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{1}{(1-u^2)\sqrt{1-C^2}}&\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}-m\right] \\ &\left(1-\gamma(1+u^2)+u^2\left(1-\frac{4(1-m^2)}{\left(1+\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)^2}\right)\right)\end{aligned} \tag{III.74}$$

De manière remarquable, nous pouvons exprimer les deux dernières équations différentielles, correspondant aux cas Suzuki-Kubo et Arrhénius, comme le produit du résultat Glauber par une fonction de l'aimantation. Comme précédemment, nous pouvons intégrer ces équations différentielles grâce au changement de variable $\sin(\theta) = m\sqrt{1-e^{-4K}}$ proposé par Huang[7] dans la résolution du modèle de Glauber à l'approximation d'équilibre local. Cependant, comme dans le cas précédent en l'absence de champ magnétique, les équations intégrées donnent le temps en fonction de l'aimantation et sont difficilement inversibles. Pour cette raison, nous privilégions le calcul et l'intégration numérique des équations différentielles (III.72), (III.73) et (III.74) pour obtenir les courbes de relaxation de l'aimantation.

Dans la suite, ces courbes de relaxation sous champ sont toutes calculées pour une température réduite $K = \beta\Delta_\xi/2 = 3$ avec la condition initiale $m_0 = -1$. Nous présenterons ces courbes à l'aide de la variable $\delta m(t)$ (définie par l'équation (III.50)) qui mesure l'écart de l'aimantation à sa valeur d'équilibre†. En plus du calcul des courbes de relaxation, nous déterminerons analytiquement le temps caractéristique normalisé le plus long y intervenant ainsi que sa dépendance en fonction du champ magnétique appliqué dans les limites champ faible et champ fort.

* Dans le cas Arrhénius, la variable dynamique à trois spins est remplacée à l'aide de la relation (III.56).

† L'aimantation d'équilibre de la chaîne infinie est calculable par la relation suivante : $m_{\infty,eq} = \sinh(h)/\sqrt{\sinh^2(h)+e^{-4K}}$ (avec $h = \beta g\mu_B SH = 2KH_r$).

III.3.2.1. Limite champ faible

En considérant la présence d'un champ magnétique faible, nous pouvons étudier les propriétés dynamiques de la chaîne de spins infinie au voisinage du point critique à l'approximation d'équilibre local. En premier lieu nous décrivons l'effet de l'application d'un champ faible sur la forme de la relaxation de l'aimantation calculée à partir des équations (III.72), (III.73) et (III.74) **(Figure III.5)** :

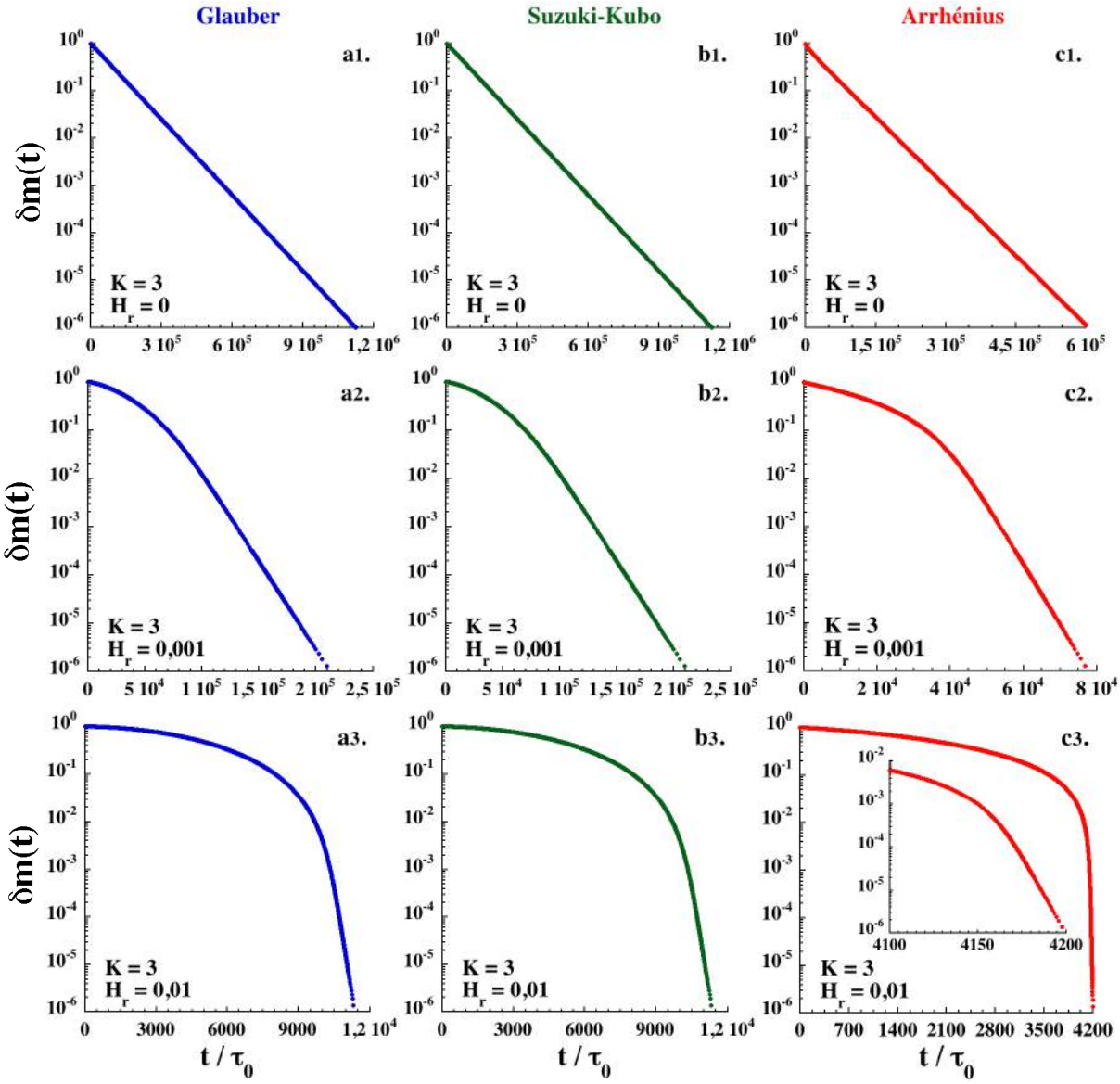

Figure III.5 Relaxation de l'aimantation en champ faible calculée à l'approximation de l'équilibre local ($m_0 = -1$). L'encart de la figure **(c3)** est un agrandissement dans le domaine où la relaxation devient mono-exponentielle.

Lors de l'application d'un champ magnétique, la relaxation de l'aimantation devient plus rapide (par exemple, le temps pour lequel $\delta m(t) = 10^{-6}$ diminue fortement lorsque le champ augmente). Par ailleurs, la relaxation s'éloigne sensiblement du simple régime mono-exponentiel lorsque le champ appliqué augmente. Dans ce cas, le caractère non-linéaire de la relaxation est mis en avant par la présence d'un régime très lent à temps court. Aux temps longs, le régime mono-exponentiel est repoussé aux petites valeurs de δm. Les dynamiques des modèles de Glauber et de Suzuki-Kubo sont parfaitement semblables dans cette limite champ faible tandis que le modèle d'Arrhénius se distingue par une dynamique plus rapide.

Nous pouvons caractériser la fréquence normalisée associée au régime mono-exponentiel aux temps longs, quelque soit le champ magnétique appliqué, en linéarisant les équations différentielles (III.72), (III.73) et (III.74) (*cf.* annexe III.7.2.3) :

$$(Gl) \quad \frac{\tau_0}{\tau} = 1 - \gamma + 2\gamma C^2 \tag{III.75}$$

$$(SK) \quad \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{1-\gamma+2\gamma C^2}{1-\gamma^2 C^2}\left[1-\gamma C^2 - \frac{2e^{4K}C^2\left(1-\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2}{(1-C^2)(e^{4K}+1)}\right] \tag{III.76}$$

$$(Ar) \quad \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\left(1+C^2(e^{4K}-1)\right)}{(1-u^2)\sqrt{1-C^2}}\left[(1+u^2)(1-\gamma) - \frac{4u^2e^{-4K}(1-C^2)}{\left(1+\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2}\right] \tag{III.77}$$

Pour étudier le régime critique, nous développons ces expressions dans les limites champ faible ($C = \tanh(h) \approx h$ et $e^{2K}h \ll 1$) et basse température :

$$(Gl) \quad \frac{\tau(h)}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}/2}{1+e^{4K}h^2} \approx \frac{\tau(h=0)}{\tau_0(1+e^{4K}h^2)} \tag{III.78}$$

$$(SK) \quad \frac{\tau(h)}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}/2}{1+e^{4K}h^2} \approx \frac{\tau(h=0)}{\tau_0(1+e^{4K}h^2)} \tag{III.79}$$

$$(Ar) \quad \frac{\tau(h)}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}/4}{1+\frac{5}{4}e^{4K}h^2} \approx \frac{\tau(h=0)}{\tau_0\left(1+\frac{5}{4}e^{4K}h^2\right)} \tag{III.80}$$

Dans le Chapitre I, nous avons souligné le fait que pour le modèle de Glauber en présence d'un champ magnétique et à l'approximation d'équilibre local, le temps de relaxation normalisé s'écarte de sa valeur en champ nul en $(1+e^{4K}h^2)^{-1}$ dans le domaine critique. Ces résultats montrent donc que cette loi d'échelle est valide pour les trois modèles dynamiques considérés (aux facteurs numériques près). A l'approximation d'équilibre local, la loi d'échelle en $e^{4K}h^2$ est donc universelle tant que la relaxation de l'aimantation du système infini est étudiée dans le domaine critique ($e^{2K}h \ll 1$). Par ailleurs, nous pouvons également remarquer que les résultats que nous obtenons à l'approximation d'équilibre local dans le cas Suzuki-Kubo sont en accord avec ceux obtenus de manière différente par Schwarz[16] et Baumgärtner-Binder[17] *.

III.3.2.2. Limite champ positif fort

Nous poursuivons l'analyse précédente pour des champs magnétiques plus intenses. De nouveau, l'intégration numérique des équations différentielles (III.72), (III.73) et (III.74) nous permet de déterminer la forme de la relaxation de l'aimantation à l'approximation d'équilibre local **(Figure III.6)**.

* Schwarz a développé une approche de cinétique de réaction chimique tandis que Baumgärtner et Binder ont mis en place une méthode décrivant la cinétique de clusters (i.e. de domaines d'aimantation, *cf.* §I.3.3.3).

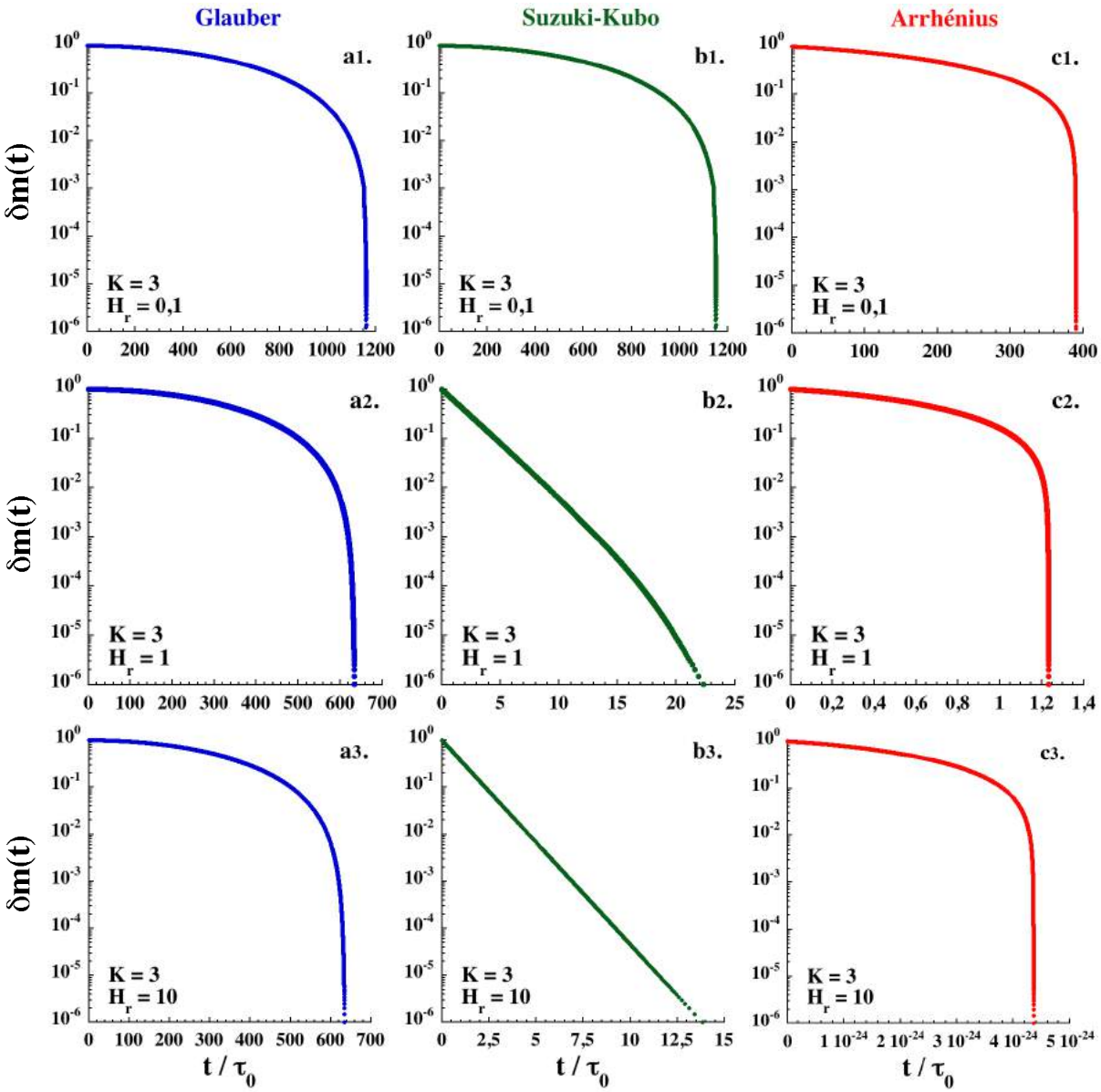

Figure III.6 Relaxation de l'aimantation calculée à l'approximation de l'équilibre local en présence de champs magnétiques modérés à forts ($m_0 = -1$).

La limite champ fort révèle des dynamiques distinctes pour les trois modèles considérés. Dans le cas du modèle de Glauber, le régime lent à temps court que nous avons observé en champ faible est conservé pour des champ plus forts. Par ailleurs, en regardant l'intervalle de temps sur lequel la relaxation prend place, nous remarquons que celle-ci devient indépendante du champ appliqué lorsque $H_r > 0{,}5$. C'est également le cas pour le modèle de Suzuki-Kubo, cependant la relaxation associée à celui-ci redevient mono-exponentielle en présence d'un fort champ magnétique. Dans le cas Arrhénius, le régime lent à temps court subsiste en présence d'un fort champ magnétique mais cette fois la dynamique ne semble pas saturer. Au contraire, celle-ci s'accélère sous champ jusqu'à devenir plus rapide que τ_0 lorsque $H_r > 1$.

A l'exception du cas Suzuki-Kubo en champ fort, le régime à temps long associé au temps de relaxation normalisé le plus grand est toujours confiné aux petites valeurs de δm. Toutefois, nous pouvons déterminer analytiquement ce temps de relaxation normalisé à l'aide des équations linéarisées (III.75), (III.76) et (III.77) obtenues

précédemment. Nous développons ces équations dans les limites champ fort et basse température ($C = \tanh(h) \approx 1 - 2e^{-4KH_r}$) :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{1}{2} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.81)}$$

$$(SK) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx 1 \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.82)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx 2e^{-2K(1+H_r)} \approx 2e^{-\beta(1+H_r)\Delta_\xi} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = -(1+H_r)\Delta_\xi \qquad \text{(III.83)}$$

Ces résultats sont cohérents avec les observations que nous avons faites sur la forme des courbes de relaxation de l'aimantation. Les dynamiques associées aux probabilités de transition Glauber et Suzuki-Kubo saturent en champ fort. Au contraire, la dynamique du modèle d'Arrhénius s'accélère en présence d'un champ magnétique sans jamais saturer.

Ce dernier résultat (obtenu numériquement et analytiquement) semble différer de l'observation numérique d'une dynamique saturée rapportée dans des travaux antérieurs sur l'approximation d'équilibre local dans le cadre du modèle d'Arrhénius[18]. Outre le fait que les méthodes de calculs employées ne sont pas identiques, cette constatation est cohérente avec le fait que les équations différentielles de l'aimantation présentées dans ce manuscrit (III.74) et dans la référence 18 (équation (3.33)) sont différentes. Au vu des résultats (III.72) et (III.74), l'équation donnée dans la référence 18 nous semble proche du cas Glauber (III.72), dont la dynamique sature effectivement en présence d'un champ fort.

A l'approximation d'équilibre local, la présence d'un fort champ magnétique permet donc de mettre en évidence les différentes valeurs de l'énergie d'activation Δ_{τ/τ_0} associée aux corrélations magnétiques le long de la chaîne de spins dans chaque modèle dynamique. Dans le cas Arrhénius, cette énergie d'activation dans la limite champ fort est négative. D'un point de vue expérimental, si l'approximation d'équilibre local est valide et que le modèle d'Arrhénius est adapté à la description de la dynamique des chaînes aimants, la relation $\Delta_\tau = \Delta_{\tau/\tau_0} + \Delta_A$ rappelée en début de chapitre montre que l'énergie d'activation Δ_τ mesurée doit être inférieure à l'énergie d'anisotropie Δ_A des unités magnétiques de la chaîne aimant.

III.3.3. Conclusions sur la chaîne de spins infinie

En s'intéressant au cas de la chaîne de spins infinie, nous avons pu étudier la dynamique des modèles de Glauber, Suzuki-Kubo et Arrhénius en l'absence puis en présence d'un champ magnétique. Les méthodes purement numériques décrites en partie III.2 ne permettant pas de représenter un objet comprenant un nombre infini de spins, cette étude a été menée exclusivement analytiquement à l'aide de l'approximation d'équilibre local. En l'absence de champ magnétique, cette approximation nous a permis de déterminer la dynamique de relaxation de l'aimantation du modèle généralisé introduit dans la partie III.1. Dans le cas d'une probabilité de transition de type Arrhénius, nous avons obtenu une relaxation mono-exponentielle de l'aimantation avec un temps caractéristique normalisé activé par l'énergie $2\Delta_\xi$. Ces résultats étant similaires à ceux connus dans le cadre du modèle de Glauber, nous en avons déduit que la dynamique de relaxation de l'aimantation en champ nul d'une chaîne de spins infinie

ne dépend pas du détail du modèle dynamique considéré à l'approximation choisie. Cet argument d'universalité est cohérent avec le fait que nous étudions le voisinage du point critique pour lequel tous les modèles dynamiques physiquement acceptables doivent converger. L'approximation d'équilibre local nous amène donc à penser qu'il est impossible de vérifier expérimentalement la validité d'un modèle dynamique plutôt qu'un autre en l'absence de champ magnétique.

Nous avons ensuite exploré le voisinage du point critique en considérant la présence d'un champ magnétique faible au cours de la relaxation. A l'approximation d'équilibre local, celui-ci a pour effet d'introduire un régime de relaxation lente à temps court tout en conservant un régime mono-exponentiel à temps long. En continuité avec les conclusions apportées sur le cas champ nul, nous avons observé que le temps de relaxation associé à ce régime mono-exponentiel dépend très peu du modèle dynamique choisi dans la limite des champs faibles. Ainsi, toujours à l'approximation d'équilibre local, les modèles de Glauber, Suzuki-Kubo et Arrhénius décrivent tout les trois une diminution du temps de relaxation sous champ suivant la loi d'échelle $(1 + e^{4K}h^2)^{-1}$.

Nous avons terminé notre étude des propriétés dynamiques de la chaîne de spins infinie en déterminant l'effet d'un champ magnétique fort sur la relaxation de l'aimantation toujours grâce à l'approximation d'équilibre local. Contrairement aux deux situations précédentes, ce choix nous a permis de nous éloigner du domaine critique et d'ainsi révéler des dynamiques de relaxation différentes pour les trois modèles. En particulier, si tous ces modèles décrivent un régime de relaxation mono-exponentiel à temps long, le temps caractéristique associé à celui-ci reste activé dans le cas Arrhénius contrairement aux cas Glauber et Suzuki-Kubo. Ces résultats, obtenus à l'approximation d'équilibre local, indiquent que l'étude de la dynamique de relaxation sous champ peut permettre de déterminer expérimentalement le modèle dynamique le plus adapté au cas des chaînes aimants.

Dans le but de rapprocher la théorie de l'étude expérimentale des chaînes aimants, il est nécessaire de déterminer ce que deviennent ces propriétés dynamiques dans le cas d'un système de taille finie. Le choix de systèmes de taille finie nous permettra également de déterminer numériquement (*ie.* sans approximation) leur propriétés dynamiques et ainsi de discuter la validité de l'approximation d'équilibre local. Ce travail est présenté dans les deux parties suivantes décrivant respectivement le cas d'un anneau et d'une chaîne ouverte de spins comprenant un nombre limité de spins.

III.4. Anneau de spins

Dans la partie précédente, nous avons étudié le cas de la chaîne de spins infinie. En pratique, les chaînes aimants comprennent des défauts inhérents à leur synthèse qui sont de nature à limiter les corrélations le long de la chaîne. Ceci peut être pris en compte dans le modèle de chaîne de spins étudié ici en considérant des systèmes possédant un nombre fini de spins. Dans ce cas, il faut également choisir les conditions aux limites décrivant les extrémités de la chaîne de spins.

Dans un premier temps, le choix le plus simple est celui des conditions aux limites périodiques qui mènent alors à la description d'un anneau de spins de taille finie. Dans cet objet, la propriété d'invariance translationnelle étant conservée, les variables dynamiques sont indépendantes de la position du ou des sites concernés dans la chaîne. Cette propriété en fait un objet de choix pour l'étude des effets de taille finie sur les propriétés statiques ou dynamiques des chaînes de spins. Par exemple, il a été montré par Luscombe[9] que la dynamique de relaxation de l'aimantation d'un anneau de spins, en l'absence de champ magnétique, est identique à celle d'une chaîne infinie dans le cadre du modèle de Glauber.

Dans cette partie, nous décrirons les propriétés dynamiques d'anneaux de spins de taille finie par l'intermédiaire d'approches numériques et de calculs analytiques. Tout d'abord, nous discuterons la dynamique des modèles de Glauber et d'Arrhénius en l'absence de champ magnétique et nous montrerons que celles-ci sont compatibles avec celle de la chaîne de spins infinie décrite dans la partie précédente[*]. Nous poursuivrons avec l'étude du voisinage du point critique en présence d'un champ magnétique faible. Nous montrerons en particulier que la taille finie de l'anneau introduit une nouvelle loi d'échelle à basse température. Nous explorerons ensuite la dynamique des anneaux de spins pour un champ magnétique positif quelconque. Nous montrerons alors qu'il existe un comportement dynamique asymptotique dans la limite des champs forts que nous caractériserons analytiquement.

III.4.1. En l'absence de champ magnétique

Le choix d'un anneau de taille finie comme objet d'étude nous a permis d'utiliser les méthodes numériques pour en déterminer les propriétés dynamiques. A l'aide des simulations de type Monte Carlo (*cf. §*III.2.2), nous avons obtenu les courbes de relaxation de l'aimantation d'un anneau d'une centaine de spins à partir des probabilités de transition des modèles de Glauber et d'Arrhénius **(Figure III.7)**. Les simulations décrivent une relaxation de type mono-exponentielle sur un large intervalle de temps avant que celle-ci soit perturbée par le bruit de simulation. Dans le cas Glauber **(Figure III.7 a)** ces résultats sont parfaitement en accord avec l'expression de l'aimantation calculée exactement en champ nul (III.59). Au contraire, dans le cas Arrhénius **(Figure III.7 b)**, le temps de relaxation normalisé obtenu par l'approximation d'équilibre local est deux fois plus court que celui déduit de la simulation Monte Carlo.

[*] Nous rappelons qu'en l'absence de champ magnétique, les modèles de Suzuki-Kubo et de Glauber sont identiques.

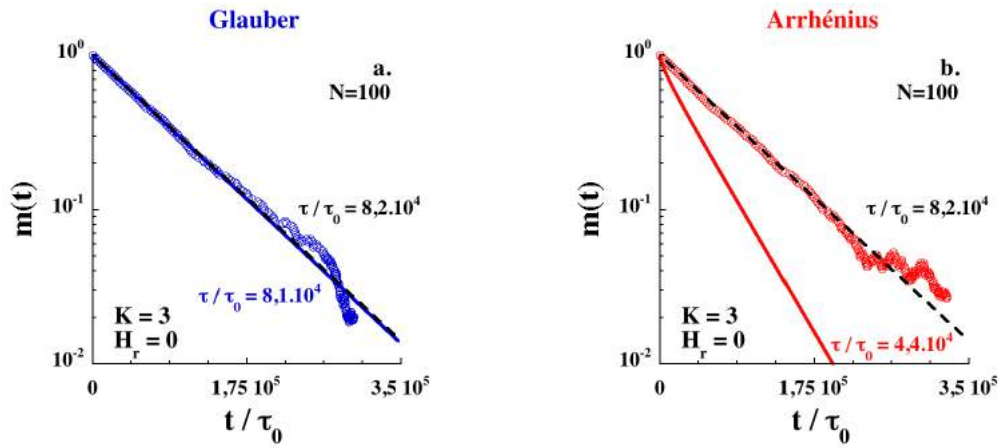

Figure III.7 Simulations Monte Carlo de la relaxation de l'aimantation d'un anneau de 100 spins en l'absence de champ magnétique dans les cas Glauber **(a)** et Arrhénius **(b)**. Les lignes continues sont les relaxations de l'aimantation d'une chaîne infinie calculées exactement dans le cas Glauber (III.59) et à l'approximation d'équilibre local dans le cas Arrhénius (III.60). Les lignes pointillées noir sont les paramétrages mono-exponentiels des données Monte Carlo.

Toutefois, nous pouvons vérifier que la loi d'échelle sur l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé de la chaîne infinie est retrouvée numériquement. Pour cela, nous poursuivons l'analyse précédente à différentes températures réduites :

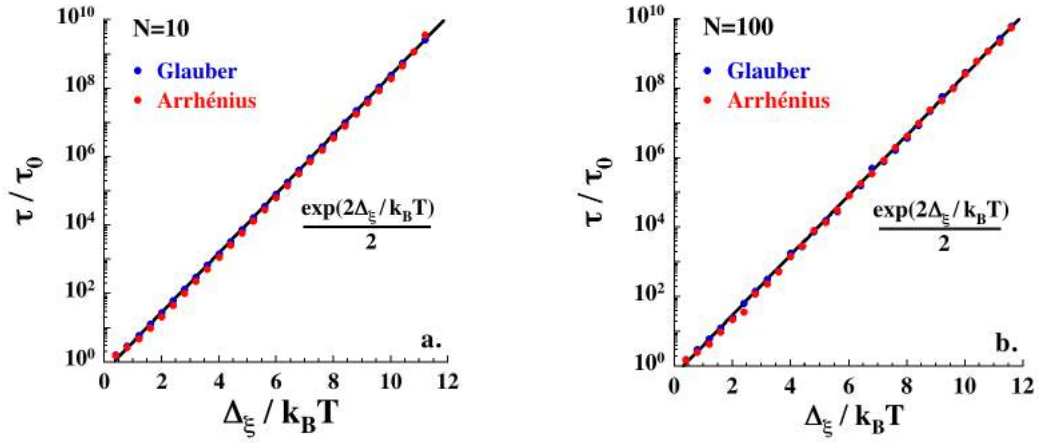

Figure III.8 Temps de relaxation normalisé en l'absence de champ de magnétique pour des anneaux de 10 spins **(a)** et 100 spins **(b)** obtenu respectivement par la résolution numérique du système des équations dynamiques et par simulation Monte Carlo.

De manière remarquable, les modèles de Glauber et d'Arrhénius conduisent à des temps de relaxation normalisés très similaires en l'absence de champ magnétique **(Figure III.8)**. Nous observons également que ces temps caractéristiques sont identiques pour les deux tailles d'anneaux considérées. Le temps de relaxation déterminé est activé avec une barrière d'énergie $2\Delta_\xi$ en cohérence avec celle de la chaîne de spins infinie décrite dans le paragraphe III.3.1 par les équations (III.63) et (III.65). En ce qui concerne le modèle d'Arrhénius, le préfacteur associé au régime activé est différent de celui attendu par l'approximation d'équilibre local (III.65) ce qui est à l'origine de l'écart entre les courbes de relaxation de la **Figure III.7 b**.

En l'absence de champ magnétique, la dynamique de relaxation de l'aimantation d'un anneau de spins est donc, en première approximation, indépendante de la taille de celui-ci d'une part et du choix de la probabilité de transition d'autre part.

III.4.2. Limite champ faible

L'application d'un champ magnétique faible sur l'anneau de spins permet d'étudier l'évolution de la dynamique de relaxation lorsque nous nous éloignons du point critique. Dans un premier temps, nous déterminons la forme des courbes de relaxation d'un anneau de 100 spins à l'aide des simulations Monte Carlo **(Figure III.9)** :

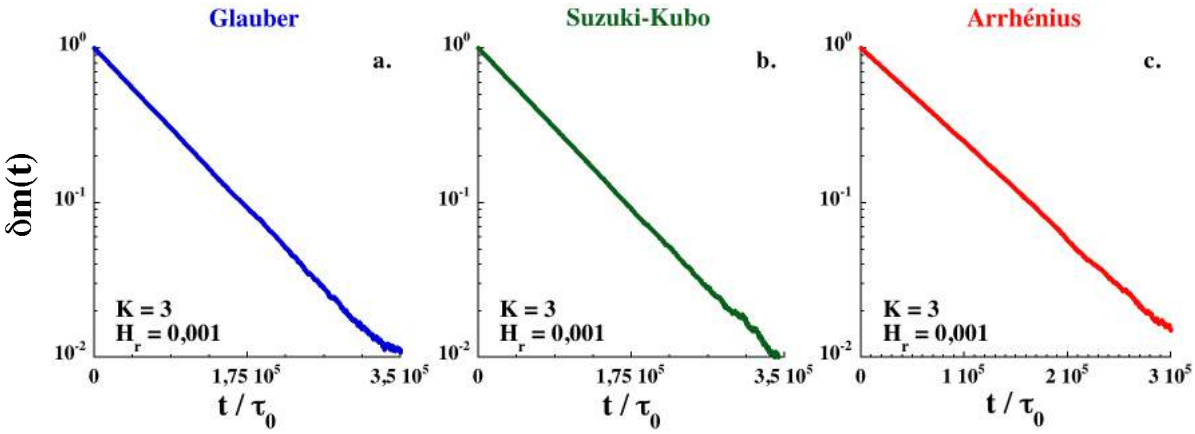

Figure III.9 Relaxations de l'aimantation d'un anneau de 100 spins obtenues par simulation Monte Carlo en présence d'un champ magnétique faible pour les modèles de Glauber **(a)**, Suzuki-Kubo **(b)** et Arrhénius **(c)**.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus à l'approximation d'équilibre local pour la chaîne de spins infinie met en avant une différence majeure dans la forme des courbes de relaxation. En effet, nous observons que les simulations décrivent une relaxation mono-exponentielle de l'aimantation en champ faible tandis que l'approximation d'équilibre local prévoit en premier lieu la présence d'un régime lent à temps courts avant de retrouver un régime mono-exponentiel aux temps longs **(Figure III.5 a2, b2 et c2)**. Au-delà de cette différence, nous pouvons comparer les régimes mono-exponentiels de l'anneau et de la chaîne infinie afin de vérifier si l'approximation d'équilibre local décrit correctement la partie linéaire de la relaxation.

Par continuité avec les résultats en champ nul, nous nous attendons à retrouver le régime critique défini dans le cas de la chaîne infinie par les équations (III.78), (III.79) et (III.80) obtenues grâce à l'approximation d'équilibre local. A partir de ces équations, nous pouvons déduire que la fréquence normalisée en champ nul $\nu_n = \tau(h=0)/\tau(h)$ est la variable la plus adaptée pour décrire le régime critique puisqu'elle dépend linéairement de la variable réduite $e^{4K}h^2$:

$$(Gl) \qquad \nu_n = 1 + e^{4K}h^2 \qquad \text{(III.84)}$$

$$(SK) \qquad \nu_n = 1 + e^{4K}h^2 \qquad \text{(III.85)}$$

$$(Ar) \qquad \nu_n = 1 + \frac{5}{4}e^{4K}h^2 \qquad \text{(III.86)}$$

Afin de vérifier la validité des ces relations, nous avons déterminé numériquement ν_n dans la limite des champ faibles ($e^{4K}h^2 \ll 1$). La variation du temps de relaxation normalisé en fonction du champ magnétique étant très faible dans cette limite, il est nécessaire d'avoir une très bonne précision sur la valeur de celui-ci pour comparer les résultats numériques aux lois d'échelles précédentes. Pour cette raison, nous nous sommes appuyés sur la méthode de résolution numérique du système des équations dynamiques appliquée à un anneau de 10 spins **(Figure III.10)**.

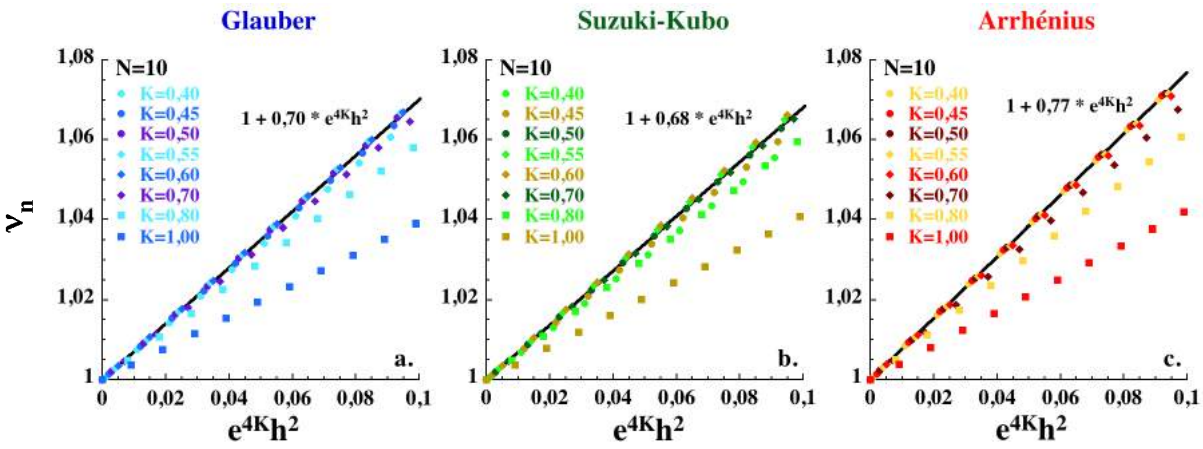

Figure III.10 Fréquence normalisée en champ nul d'un anneau de 10 spins en fonction de la variable réduite $e^{4K}h^2$ dans la limite champ faible pour les modèles de Glauber **(a)**, Suzuki-Kubo **(b)** et Arrhénius **(c)**.

Ces résultats confirment qualitativement l'existence d'un régime critique décrit par une loi d'échelle en $e^{4K}h^2$ lorsque la longueur de corrélation ξ est inférieure à la taille de l'anneau ($e^{2K} \ll N$) et ce quelque soit le modèle dynamique considéré. Cependant, les coefficients de la variable réduite que nous avons déterminés numériquement sont différents de ceux obtenus à l'approximation d'équilibre local, comme c'était déjà le cas en champ nul pour le modèle d'Arrhénius. A mesure que la température diminue, nous observons que la dynamique de l'anneau de spins s'écarte de celle d'une chaîne infinie puisque le coefficient de loi d'échelle en $e^{4K}h^2$ n'est plus constant. Dans le paragraphe suivant nous montrerons qu'il s'agit ici d'un effet dû à la taille finie de l'anneau de spins.

III.4.2.1. Régime de taille finie

Pour comprendre cet écart à la dynamique d'une chaîne infinie, nous proposons de tenir compte de la taille finie du système dans l'approximation d'équilibre local dans le cas du modèle de Glauber*. Nous reprenons l'équation différentielle (III.66) que nous linéarisons à l'aide de la relation $m = m_{eq} + \delta m$ [8]:

$$(Gl) \qquad \tau_0 \frac{dm_N}{dt} = -\left(1 - \gamma + \gamma C \frac{d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N}{dm_N}\right) \delta m_N \qquad \text{(III.87)}$$

Avec m_N et $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N$ les variables dynamiques associées à l'aimantation et à la corrélation à deux spins voisins lorsque celles-ci dépendent de la taille de l'anneau de spins. A l'équilibre, nous pouvons montrer (*cf.* annexe III.7.3.1) que le gradient $d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N / dm_N$ est proportionnel à h :

$$\frac{d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N}{dm_N} = \alpha_N \, h$$

$$(Gl) \qquad \text{avec} \qquad \text{(III.88)}$$

$$\alpha_N = 2 - 2Ne^{-2K} \frac{[1 - \tanh^2(Ne^{-2K})]}{\tanh(Ne^{-2K})}$$

Où Ne^{-2K} apparaît comme la variable réduite déterminant la valeur du coefficient de proportionnalité α_N dans les limites haute température ($e^{2K} \ll N$) et basse température

* Dans les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius, nous nous limiterons à une estimation numérique de l'effet de taille finie sur la loi d'échelle.

$(e^{2K} \gg N)$. En remplaçant dans l'équation (III.87), nous obtenons la nouvelle expression de la fréquence normalisée dans la limite champ faible et basse température :

$$(Gl) \qquad \nu_n = 1 + \frac{\alpha_N}{2} e^{4K} h^2 \qquad \text{(III.89)}$$

Le tracé du coefficient en h^2 de la fréquence normalisée en fonction de la température réduite révèle l'existence d'un cross-over sur ce dernier :

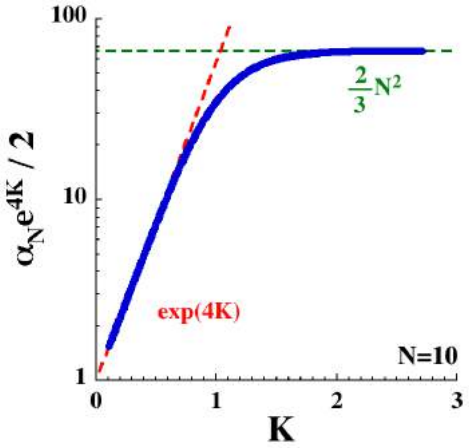

Figure III.11 Evolution du coefficient de h^2 dans l'expression de la fréquence normalisée en champ nul calculé à partir de l'équation (III.88) pour un anneau de 10 spins dans le cadre du modèle de Glauber.

Nous pouvons en déduire que dans la limite champ faible, la dynamique d'un anneau de spins de taille finie dans le modèle de Glauber peut être caractérisée par deux régimes distincts de la fréquence normalisée : à haute température, le régime infini associé à la loi d'échelle en $e^{4K}h^2$ et à basse température le régime de taille finie associé à la loi d'échelle en N^2h^2 :

$$(Gl) \qquad \begin{array}{ll} \text{Régime infini :} & \\ (e^{2K} \ll N) & \nu_n = 1 + e^{4K}h^2 \\ \text{Régime de taille finie :} & \\ (e^{2K} \gg N) & \nu_n = 1 + \frac{2}{3}N^2h^2 \end{array} \qquad \text{(III.90)}$$

Cette seconde loi d'échelle peut expliquer l'écart au régime infini observé numériquement **(Figure III.10 a, b et c)** lorsque la température diminue. Pour le vérifier, nous traçons la fréquence normalisée obtenue numériquement en fonction de la nouvelle loi d'échelle dans la limite basse température et champ faible pour différentes tailles d'anneaux de spins :

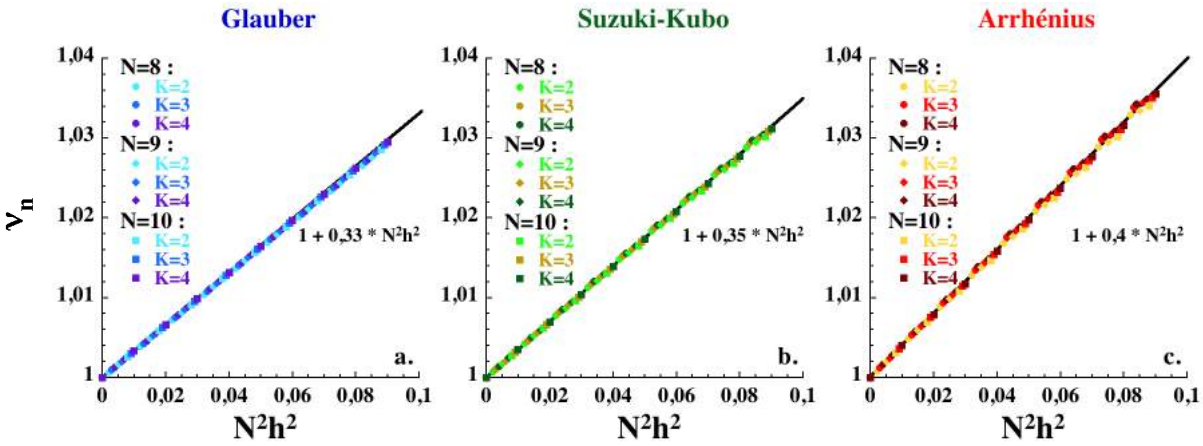

Figure III.12 Fréquence normalisée en champ nul d'anneaux de 8, 9 et 10 spins obtenue par la méthode de résolution numérique du système des équations dynamiques. Le choix de la variable réduite N^2h^2 dans les limites champ faible et basse température permet de mettre en évidence une nouvelle loi d'échelle.

Pour toutes les températures et tailles d'anneau considérées, la fréquence normalisée décrit une droite unique **(Figure III.12)**. Ces résultats nous permettent de confirmer l'existence de la seconde loi d'échelle associée au régime de taille finie. Au-delà du modèle de Glauber, ce régime est également présent dans les cas Arrhénius et Suzuki-

Kubo. Pour ce dernier modèle, le résultat obtenu numériquement **(Figure III.12 b)** est cohérent avec l'expression analytique du temps de relaxation normalisé dans le régime de taille finie présente dans la littérature[8, 19].

Toutefois, dans les cas Glauber et Suzuki-Kubo*, le coefficient de la variable réduite N^2h^2 calculé numériquement est deux fois plus faible que celui attendu analytiquement. Dans le paragraphe suivant, nous mettons en évidence l'origine de ce facteur 2 sur le coefficient de la loi d'échelle en étudiant le cas d'un anneau de 3 spins pour le modèle de Glauber.

III.4.2.2. Correction à l'approximation d'équilibre local

Afin de comprendre la différence entre les coefficients de loi d'échelle obtenus numériquement et leur estimation par l'approximation d'équilibre local, nous proposons d'étudier le cas d'un anneau de 3 spins dans le cadre du modèle de Glauber. Dans ce cas, le système des équations dynamiques est limité à trois équations :

$$(Gl) \qquad \begin{cases} \tau_0 \dfrac{dm}{dt} + (1-\gamma)m + \gamma C\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - C = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - (2-\gamma)Cm + (2-\gamma)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + \gamma C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - \gamma = 0 \\ \tau_0 \dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - 3\gamma m - 3C(1-\gamma)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + 3\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.91)}$$

Comme nous l'avons écrit précédemment dans le calcul de type taille finie, le temps de relaxation normalisé le plus long associé à l'aimantation peut être déterminé en linéarisant la première équation :

$$(Gl) \qquad \tau_0 \frac{dm}{dt} = -\left(1 - \gamma + \gamma C \frac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dm}\right)\delta m \qquad \text{(III.92)}$$

Pour faire ce calcul, il est donc nécessaire d'estimer le gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dm$. Dans la suite, nous comparerons les estimations de ce dernier obtenues par l'approche de type « équilibre local » (en prenant le système d'équations (III.91) à l'équilibre) ainsi qu'à une approche de type « dynamique ». Cette dernière fait l'hypothèse que les variables dynamiques associées à un nombre pair de spins relaxent très rapidement devant les autres.

- Approche « Equilibre local » :

Dans cette approche, nous partons du système d'équations (III.91) à l'équilibre :

$$\begin{cases} (1-\gamma)m_{eq} = C\big(1 - \gamma\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\big) \\ (2-\gamma)\big(\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} - Cm_{eq}\big) = \gamma\big(1 - C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\big) \\ \langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} = \gamma m_{eq} + C(1-\gamma)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} \end{cases} \qquad \text{(III.93)}$$

La résolution de ce système d'équations permet de déterminer les expressions des variables dynamiques à l'équilibre dans le cas d'un anneau de trois spins :

* L'expression analytique de ce temps dans le cas Suzuki Kubo, donnée dans le chapitre I (*cf.* équation (I.76) §I.3.3.3) est identique à celle du cas Glauber calculée ici (III.90). A notre connaissance, aucune expression équivalente dans le cas Arrhénius n'a été proposée à ce jour dans la littérature.

$$\begin{cases} m_{eq} = C\dfrac{2+\gamma+\gamma C^2}{2-\gamma+3\gamma C^2} \\ \langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} = \dfrac{\gamma+(2+\gamma)C^2}{2-\gamma+3\gamma C^2} \\ \langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} = C\dfrac{3\gamma+(2-\gamma)C^2}{2-\gamma+3\gamma C^2} \end{cases} \tag{III.94}$$

Afin d'estimer la valeur du gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}/dm_{eq}$, nous linéarisons le système d'équations (III.93) en δC en se limitant au premier ordre en C (limite champ faible)* :

$$\begin{cases} (1-\gamma)\delta m_{eq} = \delta C\big(1-\gamma\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\big) \\ (2-\gamma)\big(\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} - m_{eq}\delta C - C\delta m_{eq}\big) = -\gamma\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\delta C - \gamma C\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} \\ \delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq} = \gamma\delta m_{eq} + (1-\gamma)\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}\delta C \end{cases} \tag{III.95}$$

La première équation du système, permet d'obtenir la relation entre δm_{eq} et δC :

$$\frac{\delta m_{eq}}{\delta C} = \frac{m_{eq}}{C} \tag{III.96}$$

En remplaçant cette relation ainsi que l'expression de $\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}$ dans la troisième équation, nous calculons l'expression du rapport $\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}/\delta m_{eq}$ au premier ordre en C et nous vérifions que celui-ci est identique au rapport $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}/m_{eq}$ † dans la limite champ faible :

$$\frac{\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}}{\delta m_{eq}} = \frac{\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}}{m_{eq}} = \frac{3\gamma}{2+\gamma} \tag{III.97}$$

Enfin, en remplaçant les relations (III.96) et (III.97) dans la deuxième équation du système linéarisé, nous obtenons la valeur du gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}/dm_{eq}$:

$$\frac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}}{dm_{eq}} = \frac{\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}}{\delta m_{eq}} = \frac{8(1-\gamma^2)}{4-\gamma^2}C \tag{III.98}$$

- <u>Approche « dynamique » :</u>

Dans une approche « dynamique », nous calculons le gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dm$ à partir de la version linéarisée des deux dernières équations du système (III.91) :

$$(Gl)\quad \begin{cases} \tau_0\dfrac{d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - (2-\gamma)C\,\delta m + (2-\gamma)\,\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + \gamma C\,\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ \tau_0\dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - 3\gamma\,\delta m - 3C(1-\gamma)\,\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle + 3\,\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \end{cases} \tag{III.99}$$

La comparaison de ce système d'équations avec sa version d'équilibre (III.95) permet déjà de mettre en évidence l'une des différences entre les deux méthodes. En effet si la deuxième équation du système (III.99) prise à l'équilibre redonne la troisième équation du système (III.95), ce n'est pas le cas pour l'équation de $\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$. Du point de vue de l'approche dynamique, le champ appliqué est considéré constant. De ce fait l'estimation du gradient $\delta(Cm)$ est $C\delta m$. Cependant, à l'équilibre, le système (III.95) montre que l'aimantation d'équilibre est directement proportionnelle au champ appliqué. De ce fait

*En pratique, ce choix revient à négliger les termes en $C\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_{eq}$ d'ordre 2 en C.

† Celui-ci est calculable directement à partir des expressions des variables dynamiques à l'équilibre.

l'estimation du gradient $\delta(Cm_{eq})$ est $C\delta m_{eq} + m_{eq}\delta C$, soit le double du gradient dynamique. Cette analyse est également valide pour le gradient $\delta(C\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle)$.

En faisant l'hypothèse que les variables dynamiques comprenant un nombre pair de spins relaxent très rapidement devant les autres* et en se limitant au premier ordre en C, nous simplifions le système précédent :

$$(Gl) \qquad \begin{cases} (2-\gamma)\,\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - (2-\gamma)C\,\delta m + \gamma C\,\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ \left(3-\dfrac{\tau_0}{\tau}\right)\,\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle - 3\gamma\,\delta m = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.100)}$$

La seconde équation nous permet d'estimer le gradient $\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/\delta m$:

$$(Gl) \qquad \frac{\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{\delta m} = \frac{3\gamma}{3-{}^{\tau_0}/_{\tau}} \qquad \text{(III.101)}$$

Dans l'esprit d'une approximation dans la limite des champs faibles, nous pouvons remplacer le temps de relaxation normalisé dans l'équation précédente par sa valeur en champ nul :

$$(Gl) \qquad \frac{\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{\delta m} \approx \frac{3\gamma}{3-(1-\gamma)} \approx \frac{3\gamma}{2+\gamma} \qquad \text{(III.102)}$$

Ce résultat est identique à celui obtenu par l'approximation d'équilibre local (III.97). A l'aide de cette relation, nous pouvons déterminer le gradient $\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/\delta m$ dans la première équation du système (III.100) :

$$(Gl) \qquad \frac{\delta\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{\delta m} = \left(1-\frac{\gamma}{(2-\gamma)}\,\frac{\delta\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{\delta m}\right)C = \frac{4(1-\gamma^2)}{4-\gamma^2}C \qquad \text{(III.103)}$$

Ce calcul nous permet donc de montrer que le gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dm$ calculé par une approche dynamique est deux fois plus petit que son estimation par l'approximation d'équilibre local (III.98). La généralisation de ce calcul pour des anneaux de tailles supérieures (*cf.* annexe III.7.3.2) montre que cette différence entre les deux approches s'applique à toutes les variables dynamiques de deux spins. Dans ce dernier cas, nous trouvons que le rapport entre le résultat de l'approximation d'équilibre local et celui de l'approche dynamique tend également vers 2 dans la limite des basses températures.

- <u>Conséquence sur la dynamique d'un anneau de spins dans la limite bas champ</u>

Dans la partie précédente, nous avons montré, lors du calcul de la fréquence normalisée en champ nul, que les coefficients des lois d'échelles sont proportionnels au gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dm$. Par conséquent, nous pouvons corriger les expressions de cette fréquence dans chaque régime pour le modèle de Glauber en divisant par 2 le coefficient des variables réduites :

$$(Gl) \qquad \begin{array}{cc} \text{Régime infini :} \\ (e^{2K} \ll N) \end{array} \quad \nu_n = 1 + \frac{1}{2}e^{4K}h^2 \qquad \text{(III.104)}$$

$$\begin{array}{cc} \text{Régime de taille finie :} \\ (e^{2K} \gg N) \end{array} \quad \nu_n = 1 + \frac{1}{3}N^2h^2$$

* Cette approximation revient à considérer que la dérivée $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dt$ est nulle.

Dans le régime infini, malgré la correction apportée, les coefficients analytiques et numériques de la loi d'échelle sont toujours sensiblement différents **(Figure III.10 a)**. Cette différence peut trouver son origine dans le fait que le régime infini est restreint aux très petites valeurs de K pour un anneau de seulement 10 spins rendant inadaptée l'approximation de basse température dans les calculs précédents*. Dans le régime de taille finie (limite basse température) l'expression corrigée est parfaitement en accord avec les résultats numériques **(Figure III.12 a)**. Au-delà du modèle de Glauber, cette expression (III.104) est une assez bonne approximation de la dynamique en présence d'un champ faible dans les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius dont les coefficients de N^2h^2 sont proches de $1/3$. Au moins dans cette limite basse température, ces résultats montrent qu'en complément des mesures statiques, les expériences de dynamiques en champ faible permettent également d'obtenir une estimation de la taille d'un anneau de spins.

III.4.3. Champ positif quelconque

III.4.3.1. Approche numérique

Au-delà du domaine critique, nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique appliqué sur la relaxation de l'aimantation d'un anneau de 100 spins à l'aide des simulations Monte Carlo. Dans un premier temps, nous présentons des courbes de relaxation de l'aimantation dans le régime infini ($e^{2K} < N$):

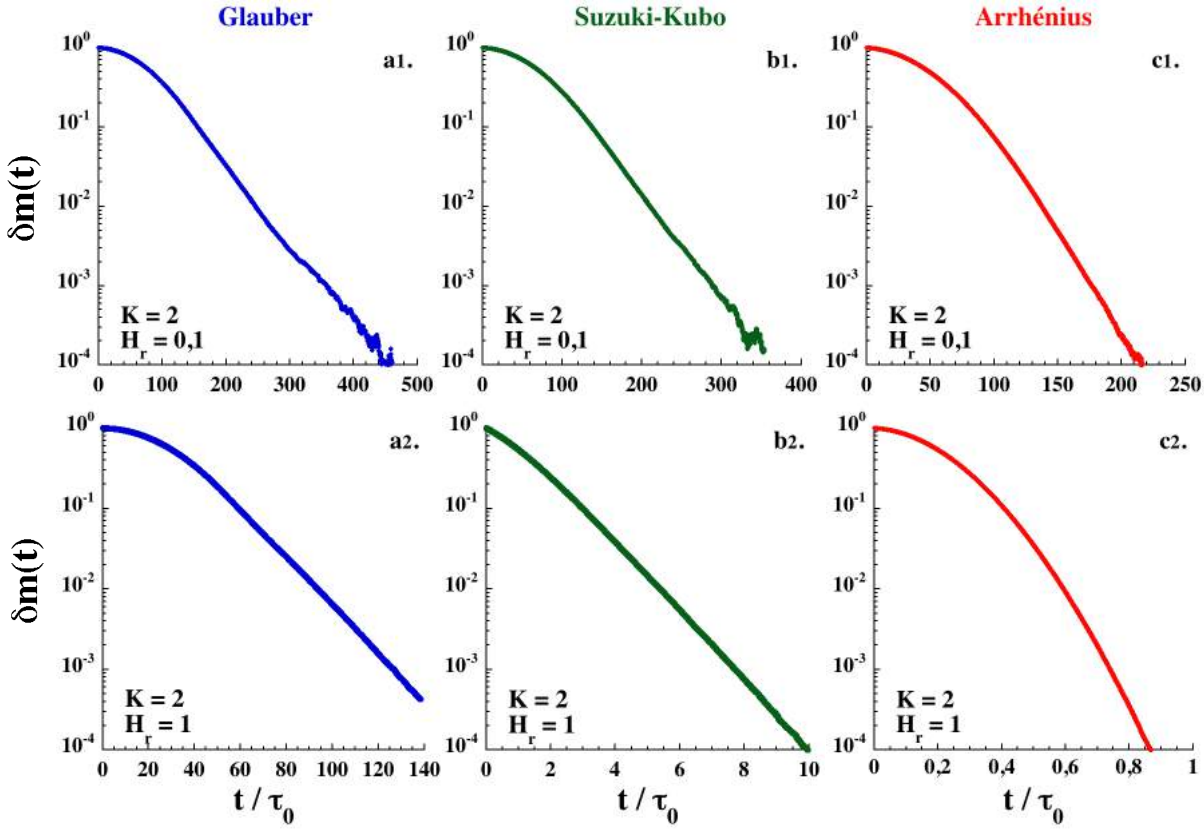

Figure III.13 Relaxations de l'aimantation d'un anneau de 100 spins en présence d'un champ magnétique obtenues par simulation Monte Carlo dans le régime infini ($e^{2K} < N$).

* Nous rappelons que le choix d'un anneau de 10 spins pour étudier la limite bas champ est motivé par le besoin de précision sur les résultats numériques afin d'établir les lois d'échelles.

Contrairement au cas champ faible, il apparaît pour des champs plus forts un régime de relaxation lente à temps court suivi d'un régime mono-exponentiel à temps long **(Figure III.13)**. Ce scénario de relaxation est proche de celui déterminé dans le cas de la chaîne de spins infinie à l'approximation d'équilibre local **(Figure III.6)**. Cependant, dans le cas présent, le régime mono-exponentiel domine largement la relaxation, même dans le cas d'un champ magnétique réduit de l'ordre de 1. En observant l'évolution de l'intervalle de temps sur lequel la relaxation prend place, nous remarquons que la diminution de celui-ci est relativement limité dans le cas Glauber entre $H_r = 0{,}1$ et $H_r = 1$. Dans les deux autres cas, cet intervalle est considérablement réduit sous champ indiquant que le temps de relaxation normalisé devient de l'ordre de 1 ($\tau \approx \tau_0$) dans le cas Suzuki-Kubo et inférieur à 1 ($\tau < \tau_0$) dans le cas Arrhénius.

Dans un second temps, nous diminuons la température de manière à simuler la relaxation de l'aimantation dans le régime de taille finie ($e^{2K} > N$) :

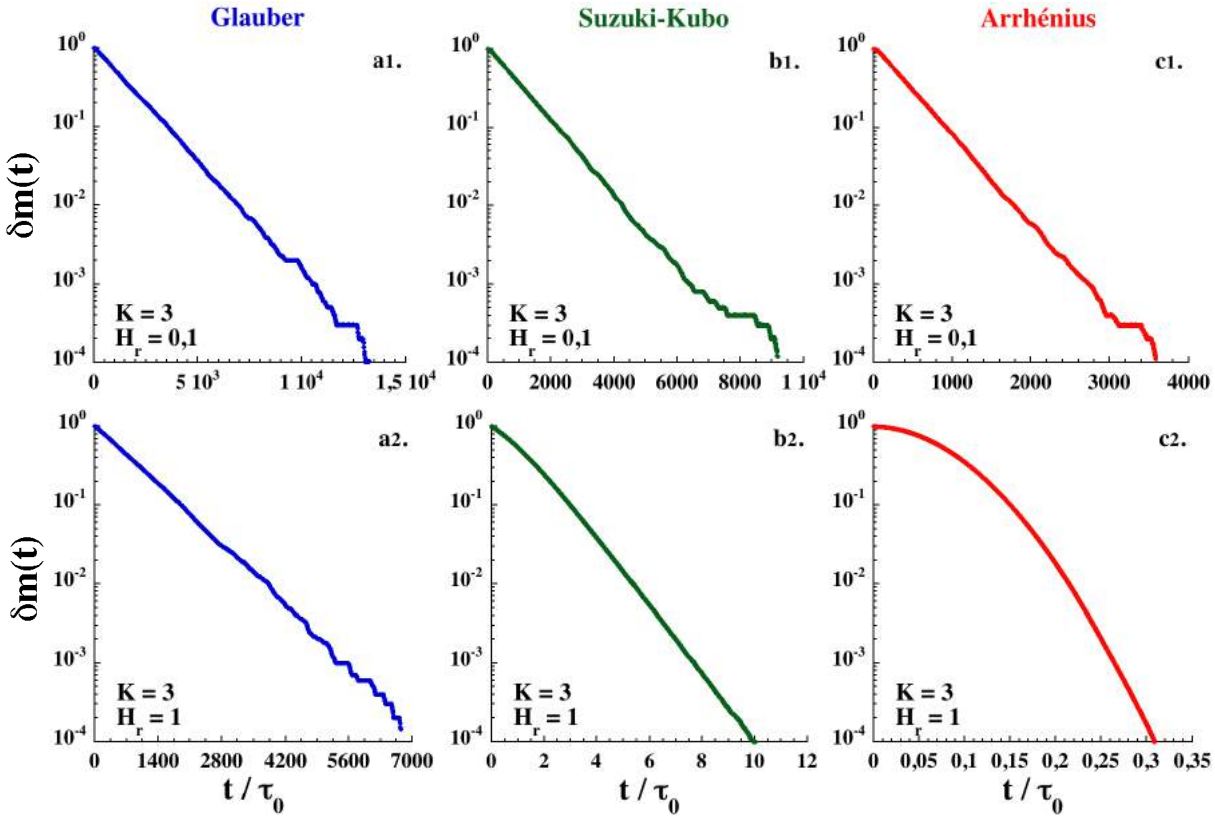

Figure III.14 Relaxations de l'aimantation d'un anneau de 100 spins en présence d'un champ magnétique obtenues par simulation Monte Carlo dans le régime de taille finie ($e^{2K} > N$).

D'une manière générale, nous observons que la diminution de la température à champ magnétique fixé tend à faire disparaître le régime de relaxation lente à temps court au profit du régime à temps long. Cet effet est très marqué dans le cas Glauber où le régime à temps court à complètement disparu dans les données présentées **(Figure III.14)**. Dans le cas Arrhénius, cet effet est limité dans le cas d'un champ magnétique fort à la température réduite choisie. Cependant, nous retrouvons une relaxation dominée par le régime mono-exponentiel pour des températures plus faibles (*cf.* annexe III.7.3.3). L'évolution globale du temps de relaxation normalisé du régime à temps long est identique à celle décrite dans le régime infini : pour le modèle de Glauber celui-ci reste très long tandis que dans les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius, il devient respectivement de l'ordre de 1 et inférieur à 1.

Si la caractérisation précise du régime à temps court s'avère difficile de par sa forme non mono-exponentielle, nous pouvons aisément déterminer le temps caractéristique normalisé du régime à temps long qui domine la relaxation de l'aimantation à basse température **(Figure III.15)** :

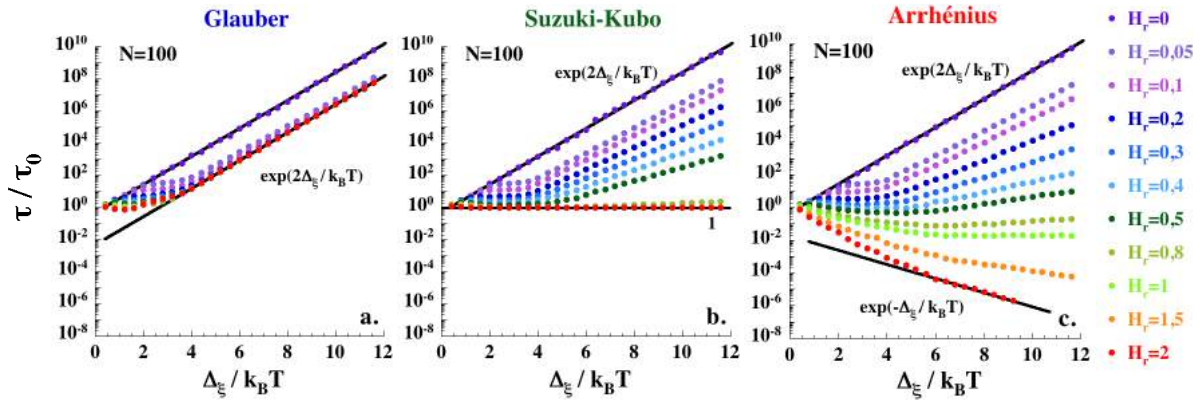

Figure III.15 Temps de relaxation normalisé du régime à temps long pour un anneau de 100 spins en présence d'un champ magnétique pour les modèles de Glauber **(a)**, Suzuki-Kubo **(b)** et Arrhénius **(c)**.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'application d'un champ magnétique conduit à des dynamiques de relaxation très différentes pour les trois modèles. Ainsi dans le cas Glauber, quelque soit le champ appliqué, nous observons que le temps de relaxation normalisé conserve l'énergie d'activation déduite à champ nul. Au contraire dans les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius, l'énergie d'activation diminue avec le champ appliqué. Dans le premier cas, cette énergie s'annule à partir de $H_r = 1$ tandis que dans le second elle diminue continument de telle sorte qu'elle devient négative pour $H_r > 1$. Nous pouvons en déduire que l'énergie d'activation Δ_{τ/τ_0}, associée aux corrélations magnétiques dans l'anneau de spins, permet de faire la différence entre les lois de probabilité lorsqu'elle est tracée en fonction du champ magnétique appliqué:

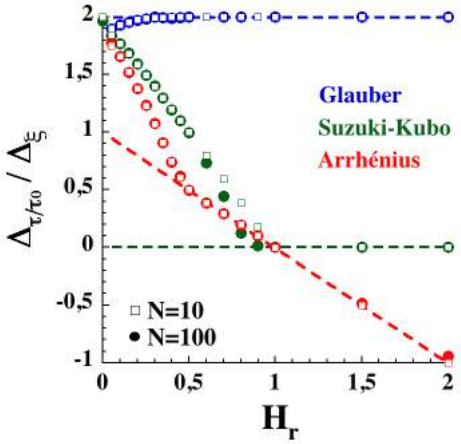

Figure III.16 Energie d'activation normalisée à l'énergie de paroi Δ_ξ pour des anneaux de 10 (carré) et 100 (ronds) spins. Les droites pointillées illustrent la présence d'une limite simple en champ fort.

La **Figure III.16** nous permet de mettre en évidence le fait que l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé de chaque modèle possède une limite simple en présence d'un champ magnétique fort. Ainsi nous vérifions que dans les cas Glauber et Suzuki-Kubo, cette énergie est indépendante du champ appliqué pour $H_r > 1$ tandis que dans le cas Arrhénius elle varie linéairement avec celui-ci lorsque $H_r > 0{,}5$. D'autre part, la comparaison de ces résultats pour des anneaux de 10 et 100 spins nous permet d'affirmer que l'énergie d'activation est indépendante de la taille du système dans la limite basse température.

Nous pouvons alors proposer les expressions suivantes pour décrire l'évolution de l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé associé au régime mono-exponentiel dans la limite basse température et champ magnétique fort :

$$(Gl) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 2\Delta_\xi \qquad \text{(III.105)}$$

$$(SK) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.106)}$$

$$(Ar) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = (1 - H_r)\Delta_\xi \qquad \text{(III.107)}$$

En comparant ces expressions à celles obtenues pour la chaîne de spins infinie à l'approximation d'équilibre local (III.81), (III.82) et (III.83), nous mettons en évidence les limites de cette dernière lorsque le champ magnétique appliqué est fort. En effet, si cette approximation conduit à un résultat satisfaisant dans le cas du modèle de Suzuki-Kubo, elle sous-estime de $2\Delta_\xi$ l'énergie d'activation associée au modèle d'Arrhénius. Enfin dans le cas du modèle de Glauber, elle se révèle incapable de prédire le fait que le temps de relaxation normalisé reste activé sous champ.

A ce stade, il est important de se rappeler que ces résultats concernent uniquement la contribution des corrélations magnétiques au temps de relaxation dans l'anneau de spins. Comme nous l'avons déjà discuté dans le cas de la chaîne infinie, une valeur négative de Δ_{τ/τ_0} signifie que l'énergie d'activation Δ_τ du temps de relaxation mesuré expérimentalement doit être inférieur à Δ_A si le modèle d'Arrhénius décrit correctement la dynamique des chaînes aimants.

Dans la partie suivante, nous montrerons que la limite simple de l'énergie d'activation Δ_{τ/τ_0} en champ fort peut être retrouvée analytiquement pour les trois modèles dynamiques à l'aide d'une approche cinétique.

III.4.3.2. Limite champ positif fort

Nous avons vu précédemment qu'en présence d'un champ magnétique, il est impossible de résoudre exactement le système des équations dynamiques et donc d'en déduire analytiquement le temps de relaxation normalisé du régime mono-exponentiel. Nous avons également pu constater que si l'approximation d'équilibre local permet d'obtenir les lois d'échelles décrivant la dynamique de relaxation de l'aimantation en présence d'un champ magnétique nul ou faible, celle-ci s'avère inadaptée en présence d'un champ magnétique fort. Afin de décrire analytiquement les limites simples de la dynamique en champ fort observées numériquement, nous avons employé une approche cinétique de la relaxation inspirée des travaux de Baumgärtner et Binder[17, 20] (*cf.* Chapitre I §I.3.3.3).

La méthode consiste à décrire la relaxation de l'aimantation d'un anneau de N spins de l'état initial saturé négativement ($m_0 = -1$) vers l'état d'équilibre en champ fort pour lequel tous les spins ont été retournés $(m_{eq} = 1)$. La cinétique de relaxation entre ces deux états sera divisée en $N + 1$ étapes correspondant chacune à un état de l'anneau associé à la probabilité P_n dans lequel n spins ont été retournés ($0 \leq n \leq N$). Ces étapes sont reliées entre elles par les 6 différentes transitions possibles au sein d'un anneau de spins. Si nous prenons l'exemple d'un anneau de 3 spins, cette description mène au schéma cinétique présenté en **Figure III.17** :

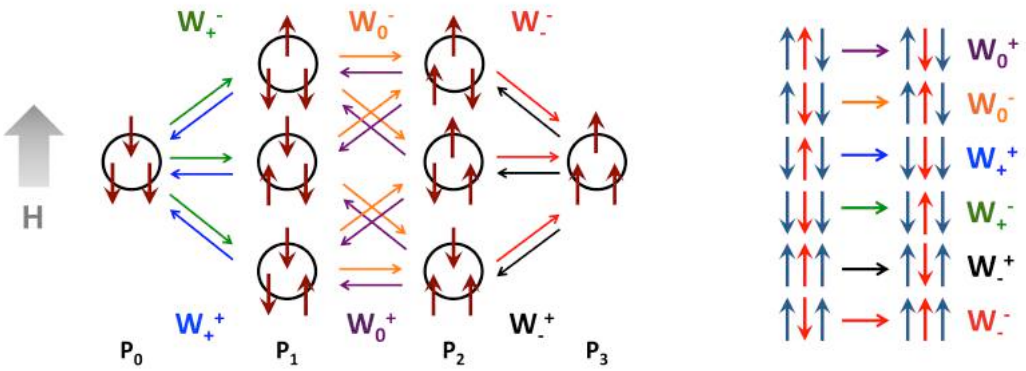

Figure III.17 Schéma cinétique de la relaxation d'un anneau de 3 spins et détail des 6 transitions possibles pour un spin dans l'anneau. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Sous cette forme, le schéma cinétique est associé à un système d'équations en P_n fortement couplées entre elles. Cependant, dans la limite où le champ magnétique appliqué est fort, les probabilités de transition W_-^+ et W_0^+ sont très faibles (*cf.* **Tableau III.1**) ce qui nous permet de simplifier le modèle précédent **(Figure III.18)** :

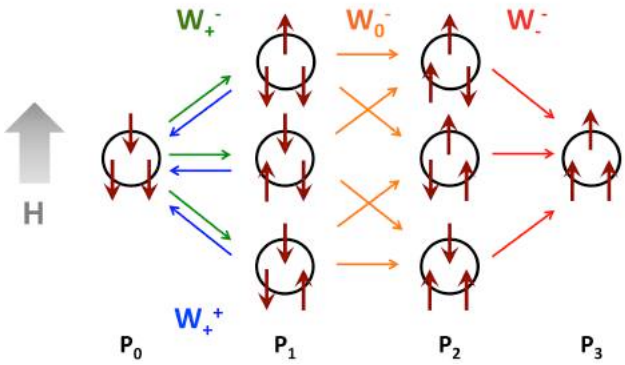

Figure III.18 Schéma cinétique simplifié de la relaxation d'un anneau de 3 spins dans la limite champ fort. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Cette approche cinétique simplifiée peut alors être décrite sous la forme d'un système simple d'équations en P_n :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + 3W_+^- P_0 - W_+^+ P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + (2W_0^- + W_+^+)P_1 - 3W_+^- P_0 = 0 \\ \dfrac{dP_2}{dt} + W_-^- P_2 - 2W_0^- P_1 = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.108)}$$

Ce système d'équation se généralise très simplement quelque soit N dans la limite basse température :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + NW_+^- P_0 - W_+^+ P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + (2W_0^- + W_+^+)P_1 - NW_+^- P_0 = 0 \\ \dots \\ \left.\begin{array}{l} \dfrac{dP_i}{dt} + 2W_0^- P_i - 2W_0^- P_{i-1} = 0 \end{array}\right\} (N-3)\ \acute{e}quations \\ \dots \\ \dfrac{dP_{N-1}}{dt} + W_-^- P_{N-1} - 2W_0^- P_{N-2} = 0 \end{cases} \quad \text{(III.109)}$$

Ce système d'équations différentielles peut être écrit sous la forme d'une équation matricielle :

$$X'(t) = AX(t) \quad \text{(III.110)}$$

Les valeurs propres λ de la matrice A sont obtenues en résolvant l'équation suivante :

$$A - \lambda I = 0 \quad \text{(III.111)}$$

Avec I la matrice identité de dimension N. Ce calcul appliqué au système (III.109) conduit à l'équation suivante :

$$[\lambda^2 - \lambda(NW_+^- + 2W_0^- + W_+^+) + 2NW_+^- W_0^-](2W_0^- - \lambda)^{N-3}(W_-^- - \lambda) = 0 \quad \text{(III.112)}$$

Sous cette forme, nous pouvons directement identifier la solution $\lambda_N = \tau_0/\tau_N = W_-^-$ ainsi que la solution $\lambda_{N-3} = \tau_0/\tau_{N-3} = 2W_0^-$ dégénérée $(N-3)$ fois. Les deux dernières solutions sont obtenues en résolvant l'équation du second ordre :

$$\lambda_\pm = \frac{\tau_0}{\tau_\pm} = \frac{1}{2}\left(NW_+^- + W_+^+ + 2W_0^- \pm \sqrt{(NW_+^- + W_+^+ + 2W_0^-)^2 - 8NW_+^- W_0^-}\right) \quad \text{(III.113)}$$

Cette approche cinétique simplifiée en champ fort permet donc d'identifier quatre temps de relaxation normalisés quelque soit la taille de l'anneau de spins :

$$\frac{\tau_\pm}{\tau_0} = \frac{2}{NW_+^- + W_+^+ + 2W_0^- \pm \sqrt{(NW_+^- + W_+^+ + 2W_0^-)^2 - 8NW_+^- W_0^-}} \quad \text{(III.114)}$$

$$\frac{\tau_N}{\tau_0} = \frac{1}{W_-^-} \quad \text{(III.115)}$$

$$\frac{\tau_{N-3}}{\tau_0} = \frac{1}{2W_0^-} \quad \text{(III.116)}$$

Jusqu'ici, nous avons pu décrire la cinétique de relaxation dans le cas général. Afin de comparer cette approche aux résultats numériques, nous devons spécifier les expressions des différentes probabilités de transition pour chaque modèle dynamique à partir des expressions (III.24), (III.26) et (III.28).

	Glauber	Suzuki-Kubo	Arrhenius
W_0^+	$\frac{(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_0^-	$\frac{(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$
W_+^+	$\frac{(1+\gamma)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1-C)}{2(1-\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_+^-	$\frac{(1-\gamma)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+C)}{2(1-\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$
W_-^+	$\frac{(1-\gamma)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1-C)}{2(1+\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_-^-	$\frac{(1+\gamma)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+C)}{2(1+\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$

Tableau III.1 Expressions des probabilités de transition pour chacun des trois modèles dynamiques.

A partir de ces expressions, nous pouvons calculer les différents temps de relaxation normalisés du modèle cinétique. Parmi ces quatre solutions, le temps de relaxation le plus long est donné par les temps normalisés τ_-/τ_0 et τ_N/τ_0 qui se croisent aux faibles valeurs de Δ_ξ/k_BT. Nous ne conservons donc que ces deux temps que nous comparons aux résultats des simulations Monte Carlo pour un anneau de 100 spins :

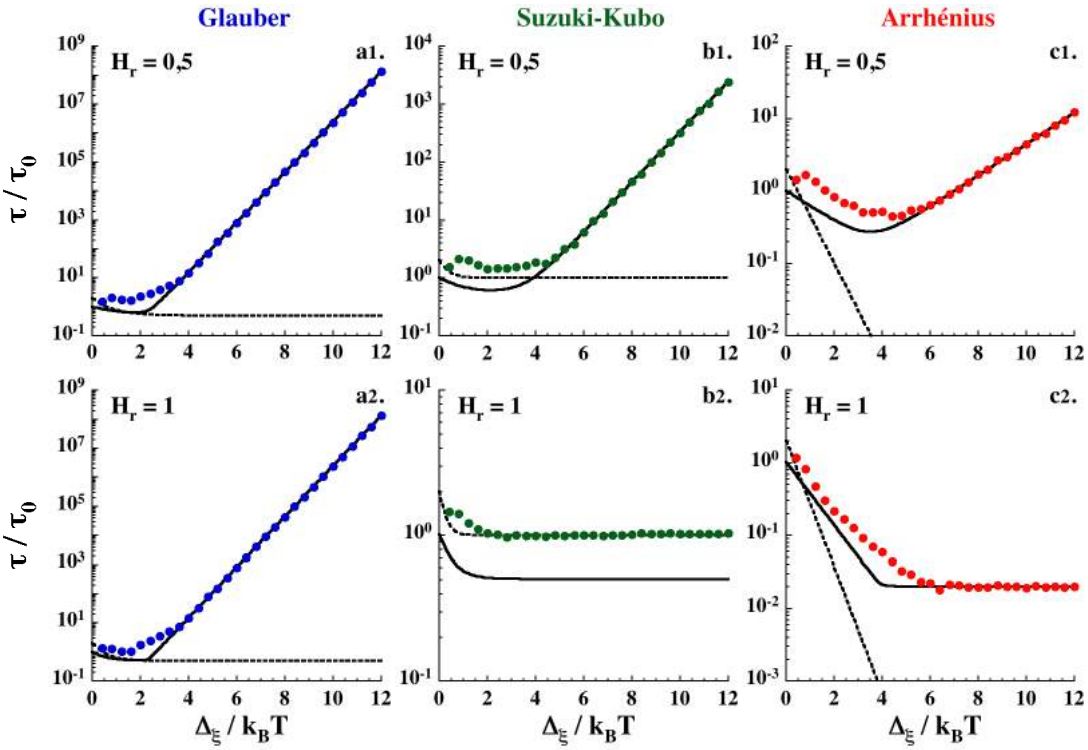

Figure III.19 Comparaisons des temps de relaxation normalisés obtenus numériquement (ronds) aux solutions τ_- (ligne continue) et τ_N (tirets) du modèle cinétique pour un anneau de 100 spins.

A l'aide de ces résultats **(Figure III.19)**, nous montrons que l'approche cinétique simplifiée reproduit de manière satisfaisante la limite champ fort du temps de relaxation normalisé déterminé à l'aide des simulations Monte Carlo. Afin de décrire l'ensemble du domaine de température étudié, seuls les deux temps de relaxation les plus longs du modèle cinétique sont nécessaires. D'une manière générale, la solution τ_- permet de retrouver le temps de relaxation normalisé à basse température tandis que la solution τ_N est valide dans le domaine haute température. Le croisement observé à haute température entre ces deux solutions est artificiellement créé par les approximations champ fort et basse température qui négligent les couplages entre celles-ci. Il est toutefois possible de retrouver une solution unique pour décrire tout le domaine de température à l'aide d'une méthode perturbative. Si ces observations sont parfaitement illustrées par les cas Glauber et Arrhénius, la **Figure III.19 b2** montre que le cas Suzuki-Kubo est quelque peu différent. En effet, en présence d'un champ magnétique réduit de l'ordre de 1, seule la solution τ_N décrit l'ensemble du domaine de température.

En plus de confirmer les résultats numériques obtenus par simulation Monte Carlo, l'approche cinétique simplifiée permet d'identifier le mécanisme dominant la relaxation de l'aimantation de l'anneau de spins à basse température. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, dans ce domaine le temps de relaxation normalisé peut généralement être identifié à la seule solution τ_- associée au retournement du premier spin de l'anneau. Dans le cas Suzuki-Kubo, la solution τ_N pertinente en champ fort indique que le temps de relaxation normalisé est cette fois principalement associé au retournement du dernier spin de la chaîne.

Nous pouvons déterminer analytiquement les limites basse température et champ fort du temps de relaxation normalisé ainsi que son énergie d'activation en développant les équations (III.114) et (III.115) :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx \frac{e^{4K}}{2N} \approx \frac{e^{2\beta\Delta_\xi}}{2N} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 2\Delta_\xi \qquad \text{(III.117)}$$

$$(SK) \qquad \frac{\tau_N}{\tau_0} \approx 1 \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.118)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx \frac{2}{N} e^{2K(1-H_r)} \approx \frac{2}{N} e^{\beta(1-H_r)\Delta_\xi} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = (1-H_r)\Delta_\xi \qquad \text{(III.119)}$$

De manière surprenante, le temps de relaxation normalisé dans la limite champ fort est d'autant plus petit que la taille de l'anneau de spins est grande dans les cas Glauber et Arrhénius. Ce résultat est une conséquence du fait que dans cette limite, la dynamique de relaxation est entièrement dominée par le retournement du premier spin de l'anneau. Dans ces conditions, plus l'anneau contient de spins, plus le nombre de sites à partir de laquelle la relaxation peut débuter est grand rendant ainsi de plus en plus probable le retournement d'un premier spin. Par ailleurs, nous retrouvons, dans ces expressions du temps de relaxation normalisé, les énergies d'activation proposées dans les équations (III.105), (III.106) et (III.107) suite aux analyses des résultats numériques.

L'approche cinétique de la relaxation de l'aimantation nous permet donc de vérifier l'existence d'une limite simple en présence d'un champ magnétique fort. De plus, cette méthode permet d'interpréter la relaxation en termes d'étapes cinétiques simples. Ainsi dans les modèles de Glauber et Arrhénius, à basse température et en présence d'un fort champ magnétique, la relaxation peut être décrite par un retournement très lent du premier spin suivi d'une relaxation très rapide vers l'état d'équilibre.

III.4.4. Conclusions sur l'anneau de spins

Dans cette partie, nous avons étudié la dynamique de relaxation de l'aimantation dans le cas d'un anneau de spins. En considérant que cet anneau est composé d'un nombre fini de spins, nous nous sommes rapprochés des systèmes réels dans lesquels la présence de défauts limitant les corrélations magnétiques est inévitable. D'autre part, cette propriété nous a permis de mettre en place des calculs et des simulations numériques pour étudier la relaxation de l'aimantation de chaque modèle dynamique sans avoir recours à l'approximation d'équilibre local.

En l'absence de champ magnétique, nous avons confirmé numériquement l'existence d'un comportement dynamique universel (*i.e.* indépendant du choix de la loi de probabilité) en accord avec la dynamique d'une chaîne de spins infinie. Nous avons également exploré le voisinage du point critique $(T = 0,\ H = 0)$ par l'application d'un champ magnétique faible. Nous avons ainsi confirmé le caractère universel de la dynamique de relaxation prédit analytiquement en montrant que les dépendances en champ du temps de relaxation normalisé des différents modèles dynamiques obéissent à la même loi d'échelle en $e^{4K}h^2$. Nous avons également pu déduire de cette étude que l'application d'un champ magnétique révèle la taille finie de l'anneau de spins par l'émergence d'une nouvelle loi d'échelle en N^2h^2 à basse température.

Loin du domaine critique, nous avons montré à l'aide de simulations Monte Carlo que la relaxation de l'aimantation est dominée par le régime mono-exponentiel à temps long. Nous avons déterminé dans ce régime la variation du temps de relaxation normalisé ainsi que son énergie d'activation en présence d'un champ magnétique. Nous en avons déduit que les dynamiques des trois modèles considérés sont très différentes sous champ. En particulier, nous avons mis en évidence une limite simple en présence d'un champ magnétique fort dans laquelle l'énergie d'activation est indépendante du champ appliqué dans le cas Glauber, nulle dans le cas Suzuki-Kubo tandis qu'elle dépend linéairement du champ réduit dans le cas Arrhénius. Nous avons également pu retrouver analytiquement cette limite simple en décrivant la relaxation de manière cinétique, montrant par la même occasion que, dans les conditions de champ fort et basse température, la dynamique de relaxation est dominée par le retournement lent du premier spin de l'anneau.

III.5. Chaîne de spins ouverte

Dans la partie précédente, nous avons étudié le cas d'une chaîne de spins avec des conditions aux limites périodiques. En nous appuyant sur les résultats obtenus dans ce cas, nous pouvons décrire le cas d'une chaîne de spins ouverte qui est l'objet le plus proche des chaînes aimants expérimentales dans ce chapitre. Cependant, ce choix de conditions aux limites ne permet pas de conserver l'invariance translationnelle des variables dynamiques. De ce fait, le nombre de variables augmente considérablement et les approximations analytiques deviennent plus difficiles à mettre en œuvre.

Dans cette partie, nous détaillerons dans un premier temps les effets de taille finie sur la relaxation de l'aimantation en l'absence de champ magnétique. Nous explorerons dans un second temps le voisinage du point critique en présence d'un champ magnétique faible et nous discuterons, en termes de lois d'échelles, la dynamique de relaxation dans ce domaine. Dans un troisième temps nous discuterons l'effet d'un champ magnétique positif quelconque **(Figure III.1 a)** sur la dynamique de relaxation à l'aide des méthodes numériques ainsi que de l'approche cinétique développée dans la partie précédente. Enfin nous nous intéresserons au cas d'un champ magnétique négatif **(Figure III.1 b)** et nous montrerons que cette condition est particulièrement intéressante pour déterminer expérimentalement la loi de probabilité la plus adaptée à la description des chaînes aimants.

III.5.1. En l'absence de champ magnétique

Nous avons simulé les courbes de relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins en l'absence de champ magnétique. Dans la figure suivante, nous comparons ces données à celles obtenues pour un anneau de même taille:

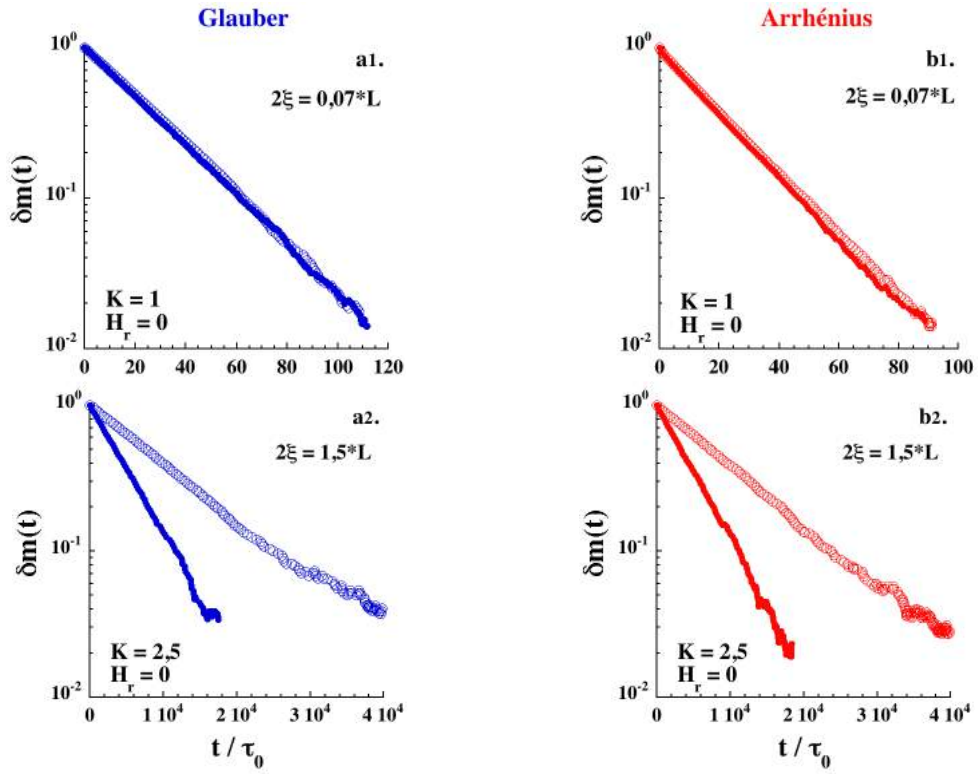

Figure III.20 Relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte (ronds pleins) et d'un anneau (rond vides) de 100 spins dans le régime infini ($\exp(2K) < N$) ainsi que dans le régime de taille finie ($\exp(2K) > N$). L est la taille de la chaîne ouverte ($L = Nd$ avec d le paramètre de maille de la chaîne).

Dans le premier cas **(Figure III.20 a1 et b1)**, les dynamiques de la chaîne et de l'anneau de spins sont identiques. Cet exemple illustre le régime infini ($2\xi < L$ soit $\exp(2K) < N$) indépendant des conditions aux limites pour lequel la longueur de corrélation d'une chaîne infinie est inférieure à la taille de la chaîne*. Le deuxième exemple illustre le régime de taille finie ($2\xi > L$ soit $\exp(2K) > N$) dans lequel les corrélations sont saturées **(Figure III.20 a2 et b2)**. Dans ce cas, le temps de relaxation normalisé de la chaîne de spins ouverte est inférieur à celui de l'anneau. Ce résultat est cohérent avec les régimes statiques et dynamiques en champ nul décrits dans le Chapitre I. Nous y avons mentionné que l'existence d'un régime dynamique de taille finie a été démontrée analytiquement par Luscombe[9] dans le cadre du modèle de Glauber (*cf.* §I.3.2.2 et §I.5.4) puis vérifiée expérimentalement[21-24]. Les figures précédentes montrent donc que ce régime est également présent lorsque l'on considère une loi de probabilité d'Arrhénius. Dans la suite, nous allons appliquer le calcul de Luscombe au cas de la probabilité de transition généralisée grâce à l'approximation d'équilibre local.

III.5.1.1. Régime de taille finie pour le modèle généralisé

Pour des raisons de symétrie propres à la résolution du problème dynamique dans le régime de taille finie, nous considérerons dans ce calcul une chaîne ouverte de $N+1$ spins numérotés de $-N/2$ à $N/2$ [10]. En l'absence de champ magnétique, nous avons introduit précédemment l'équation dynamique générale donnant la relaxation de l'aimantation d'un spin dans la chaîne (III.20) :

$$\tau_0(1-\rho)\frac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \langle\sigma_i\rangle - \frac{\gamma}{2}(1+\rho)(\langle\sigma_{i-1}\rangle + \langle\sigma_{i+1}\rangle) + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \qquad \text{(III.120)}$$

Pour se ramener à une fonction ne dépendant que de l'aimantation, nous devons remplacer la variable dynamique $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle$. En s'inspirant des travaux de Matsubara[14], nous avons déterminé, en l'absence de champ magnétique, la relation liant cette variable de trois spins à l'aimantation de chacun d'eux† :

$$\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = u(\langle\sigma_{i-1}\rangle + \langle\sigma_{i+1}\rangle) - u^2\langle\sigma_i\rangle \qquad \text{(III.121)}$$

A l'approximation d'équilibre local l'équation dynamique (III.120) devient :

$$\tau_0(1-\rho)\frac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + (1-\rho u^2)\langle\sigma_i\rangle + \left(\rho u - \frac{\gamma}{2}(1+\rho)[\langle\sigma_{i-1}\rangle + \langle\sigma_{i+1}\rangle]\right) = 0 \qquad \text{(III.122)}$$

Comme dans le cas Glauber, la symétrie du problème est révélée lorsque les spins de la chaîne sont numérotés de $-N/2$ à $N/2$ [10](*cf.* §I.5.4). De nouveau, les solutions de l'équation (III.122) sont du type $\langle\sigma_p\rangle = \cos(pqd)\, e^{-t/\tau}$, avec q le vecteur d'onde associé au mode de relaxation‡. Celles-ci permettent d'obtenir l'expression du temps de relaxation normalisé de l'aimantation pour un spin dans la chaîne :

$$\frac{\tau_q}{\tau_0} = \frac{1-\rho}{1-\rho u^2 + [2\rho u - \gamma(1+\rho)]\cos(qd)} \qquad \text{(III.123)}$$

* Nous rappelons l'expression de la longueur de corrélation d'une chaîne infinie : $\xi/d = e^{2K}/2$.

† Ce calcul étant long, il ne sera pas détaillé dans ce manuscrit.

‡ L'indice p est un entier remplaçant l'indice i, ce dernier pouvant prêter à confusion dans la suite du calcul. d est le paramètre de maille de la chaîne.

A partir de cette relation de dispersion, nous pouvons retrouver le temps de relaxation normalisé du régime infini pour un vecteur d'onde nul ($q = 0$) :

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_0} = \frac{1-\rho}{1-\rho u^2 + 2\rho u - \gamma(1+\rho)} = \frac{1-\rho}{(1-\rho u^2)(1-\gamma)} \qquad \text{(III.124)}$$

Nous écrivons maintenant l'équation dynamique donnant la relaxation de l'aimantation d'un spin en bout de chaîne :

$$\frac{\tau_0}{\rho'}\frac{d\langle\sigma_{N/2}\rangle}{dt} + \langle\sigma_{N/2}\rangle - u\langle\sigma_{(N/2)-1}\rangle = 0 \qquad \text{(III.125)}$$

A l'aide des solutions précédentes, cette équation devient :

$$1 - \frac{1}{\rho'}\frac{\tau_0}{\tau_q} - u\cos(qd) = u\tan\left(\frac{Nqd}{2}\right)\sin(qd) \qquad \text{(III.126)}$$

En posant $Nqd = \omega$, nous pouvons simplifier l'expression précédente développée pour q petit :

$$1 - \frac{1}{\rho'}\frac{\tau_0}{\tau_q} - u\cos(qd) \approx u\,\frac{\omega}{N}\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \qquad \text{(III.127)}$$

Les équations (III.123) et (III.126) doivent être compatibles pour décrire le temps de relaxation normalisé de la chaîne ouverte. En les égalisant, nous obtenons au premier ordre la relation suivante dans la limite des petits vecteurs d'onde:

$$u\,\frac{\omega}{N}\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \approx 1 - u - \frac{1}{\rho'(1-\rho)}\left(1-\rho u^2 + 2\rho u - \gamma(1+\rho)\right) \qquad \text{(III.128)}$$

$$u\,\frac{\omega}{N}\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \approx 1 - u - \frac{1}{\rho'}\frac{\tau_0}{\tau_\infty} \qquad \text{(III.129)}$$

L'étape suivante consiste à prendre la limite basse température de cette expression. Cependant, pour en comparer les différents termes, il faut en toute rigueur connaître la dépendance en température du paramètre ρ', ce qui revient à choisir un modèle dynamique particulier. Toutefois, si nous admettons que ce paramètre varie plus lentement en température que le temps de relaxation normalisé de la chaîne infinie*, nous pouvons négliger le troisième terme dans la limite basse température† et ainsi continuer de décrire le cas du modèle généralisé :

$$\omega\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \approx 2Ne^{-2K} \approx \frac{L}{\xi} \approx x \qquad \text{(III.130)}$$

A ce niveau d'approximation, nous remarquons que cette relation est identique à celle déterminée dans le cas Glauber. Nous voulons maintenant déterminer la fonction de cross-over $f_\tau = \tau_q/\tau_\infty$ décrivant le passage entre les régimes infini et de taille finie pour le modèle dynamique général. Nous repartons de la relation de dispersion (III.123) développée dans la limite des petits vecteurs d'ondes :

$$(1-\rho)\frac{\tau_0}{\tau_q} = 1 - \rho u^2 + 2\rho u - \gamma(1+\rho) + \left(\frac{\gamma}{2}(1+\rho) - \rho u\right)q^2 d^2 \qquad \text{(III.131)}$$

---

* En pratique, cette hypothèse est vérifiée dans les cas Glauber ($\rho' = 1$, $\tau_\infty/\tau_0 \sim e^{4K}$) et Arrhénius ($\rho' \sim e^K$, $\tau_\infty/\tau_0 \sim e^{4K}$).

† Dans ces conditions, $1 - u \approx 2e^{-2K}$ et le terme $\frac{1}{\rho'}\frac{\tau_0}{\tau_\infty}$ est au moins de l'ordre de e^{-4K}.

Pour introduire la fonction de cross-over, nous factorisons l'expression précédente afin de faire apparaître le temps de relaxation normalisé du régime infini :

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_q} = {f_\tau}^{-1} = 1 + \frac{\frac{\gamma}{2}(1+\rho) - \rho u}{1 - \rho u^2 + 2\rho u - \gamma(1+\rho)} \frac{\omega^2}{N^2} = 1 + \frac{\gamma}{2(1-\gamma)} \frac{\omega^2}{N^2} \qquad \text{(III.132)}$$

Dans la limite basse température, nous retrouvons la fonction de cross-over décrite par Luscombe dans le cas du modèle de Glauber :

$$f_\tau \approx \frac{1}{1 + \frac{e^{4K}\omega^2}{4N^2}} = \frac{1}{1 + \frac{\xi^2\omega^2}{L^2}} = \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{x^2}} \qquad \text{(III.133)}$$

Aux approximations du calcul, la fonction de cross-over est donc indépendante du paramètre ρ, laissant supposer qu'elle est universelle. La description faite par Luscombe du cross-over entre les régimes infini et de taille finie lorsque $2\xi \approx L$ reste donc valide dans le cas du modèle généralisé. Dans la limite basse température*, le temps de relaxation normalisé du modèle généralisé dans le régime de taille finie s'obtient à partir de la fonction de cross-over (III.133) :

$$\frac{\tau_q}{\tau_0} \approx \frac{L}{2\xi} \frac{\tau_\infty}{\tau_0} \qquad \text{(III.134)}$$

Dans le cas du modèle d'Arrhénius, en remplaçant le temps de relaxation normalisé dans le régime infini dans la limite basse température (III.66), nous déterminons l'expression de ce même temps dans le régime de taille finie :

$$(Ar) \qquad \frac{\tau_q}{\tau_0} \approx \frac{N}{4}\exp(2K) \approx \frac{N}{4}\exp\left(\beta\Delta_\xi\right) \qquad \text{(III.135)}$$

Les temps de relaxation normalisés des modèles de Glauber et d'Arrhénius possèdent la même énergie d'activation dans le régime de taille finie (*cf.* Chapitre I §I.3.2.2). Nous pouvons désormais vérifier numériquement la validité de ces résultats analytiques.

III.5.1.2. Comparaison aux résultats numériques

En introduction de cette partie sur la dynamique en l'absence de champ magnétique, nous avons montré que la relaxation de l'aimantation obtenue numériquement est raisonnablement mono-exponentielle **(Figure III.20)**. Nous pouvons alors déduire des données numériques le temps de relaxation normalisé des modèles de Glauber et d'Arrhénius sur un domaine de température représentatif des régimes infini et de taille finie **(Figure III.21)**.

* Dans la limite basse température, l'équation (III.130) s'approxime sous la forme $\omega^2 \approx 2x$.

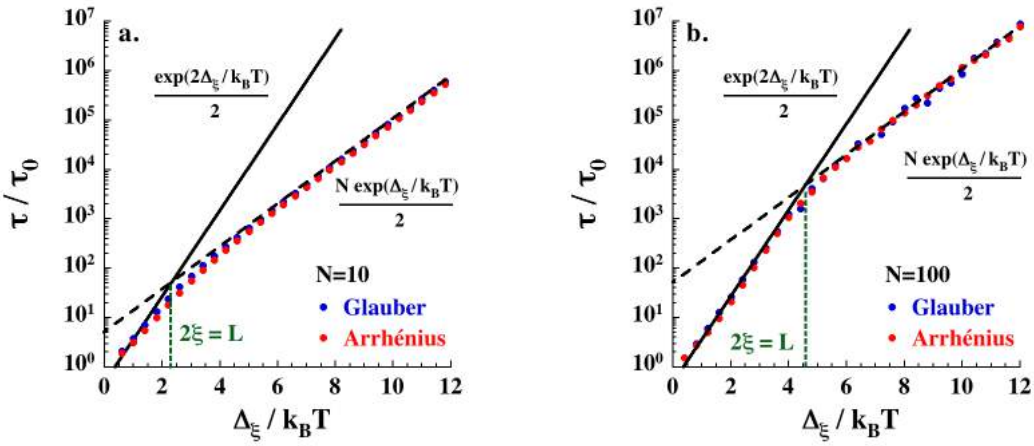

Figure III.21 Temps de relaxation normalisés en l'absence de champ de magnétique pour des chaînes ouvertes de 10 spins **(a)** et 100 spins **(b)** obtenus respectivement par la résolution numérique du système des équations dynamiques et par simulation Monte Carlo.

Pour les deux tailles de chaînes considérées, nous observons que le temps de relaxation normalisé des deux modèles sont de nouveau similaires en champ nul. Ce résultat est encore une illustration de l'universalité de la dynamique au voisinage du point critique. Nous vérifions également l'existence du cross-over entre les régimes infini et de taille finie lorsque $2\xi \approx L$. Les résultats numériques permettent donc de vérifier les lois d'échelles en $\exp(2\beta\Delta_\xi)$ et $\exp(\beta\Delta_\xi)$ de l'énergie d'activation déterminées analytiquement. Par ailleurs, nous retrouvons dans le cas Arrhénius que l'approximation d'équilibre local sous estime d'un facteur 2 le pré-facteur des deux régimes activés.

En l'absence de champ magnétique, la dynamique de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins ouverte est donc indépendante du choix de la probabilité de transition. La taille de la chaîne détermine quant à elle le pré-facteur du régime de taille finie et donc la température du cross-over entre les deux régimes.

III.5.2. Limite champ faible

Comme dans le cas de l'anneau de spins, l'application d'un champ magnétique faible sur la chaîne ouverte permet d'étudier l'évolution de la dynamique de relaxation lorsque nous nous éloignons du point critique. L'analyse des données de relaxation dans le cas de l'anneau de spins nous avait conduit à déterminer deux régimes dynamiques distincts ayant pour origine la taille finie du système considéré. Dans le cas de la chaîne de spins ouverte, ces deux régimes sont déjà présents en l'absence de champ magnétique. Nous nous attendons donc à les conserver lors de l'application d'un champ magnétique faible.

Nous avons déterminé les courbes de relaxation d'une chaîne ouverte de 100 spins dans ces deux régimes à l'aide des simulations Monte Carlo **(Figure III.22)**. En présence d'un champ magnétique faible, nous observons que les relaxations sont toujours raisonnablement mono-exponentielles et ce dans les deux régimes dynamiques.

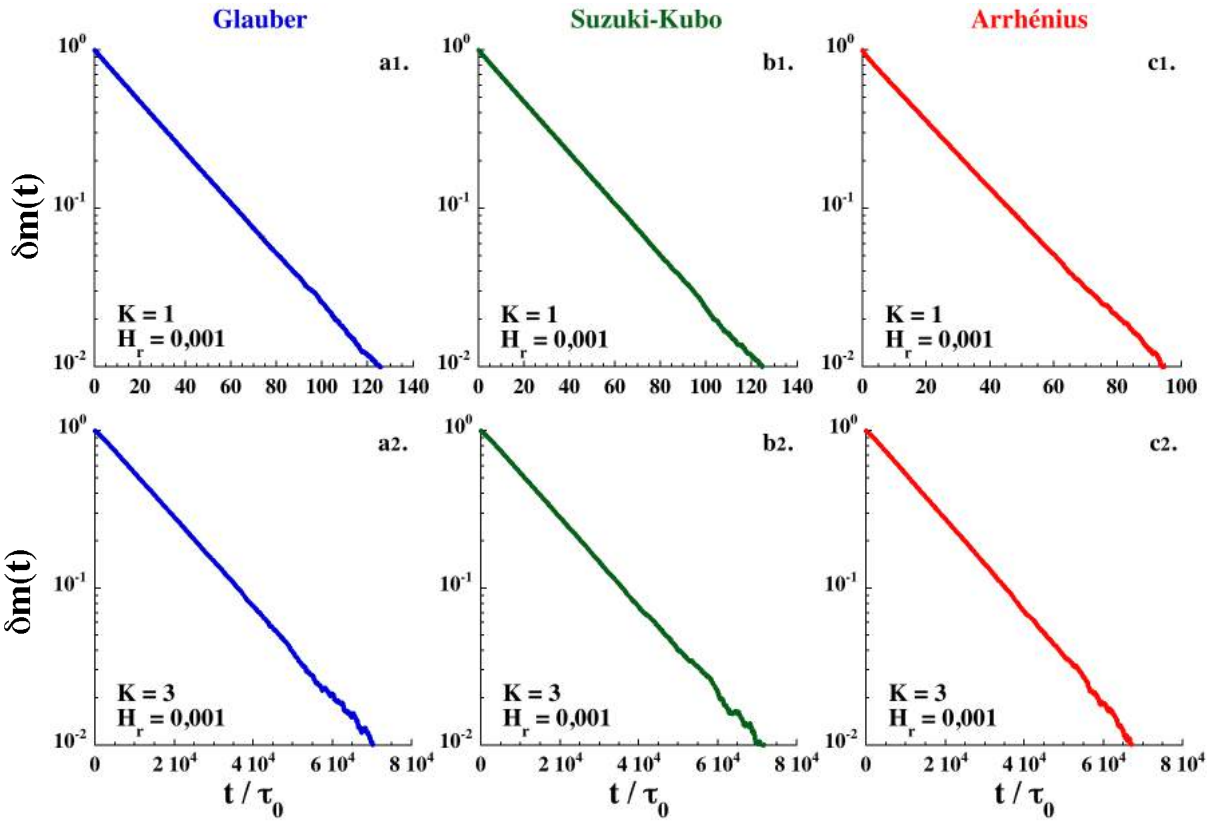

Figure III.22 Relaxation de l'aimantation en champ faible d'une chaîne ouverte de 100 spins obtenue par simulation Monte Carlo dans les régimes infini **(a1, b1, c1)** et de taille finie **(a2, b2, c2)**.

Comme précédemment, nous allons caractériser ces relaxations à l'aide la fréquence normalisée en champ nul ν_N **(Figure III.23)**. Ce choix nous permet d'étudier la dynamique de relaxation de la chaîne de spins ouverte dans le domaine critique sans avoir à tenir compte du cross-over sur le temps de relaxation en champ nul. De nouveau, nous mènerons cette étude du domaine critique à l'aide de la méthode de résolution numérique du système des équations dynamiques pour une chaîne ouverte de 10 spins afin d'avoir une bonne précision sur la détermination des lois d'échelle.

Nous commençons par discuter les résultats obtenus dans le régime infini en fonction de la variable réduite $e^{4K}h^2$:

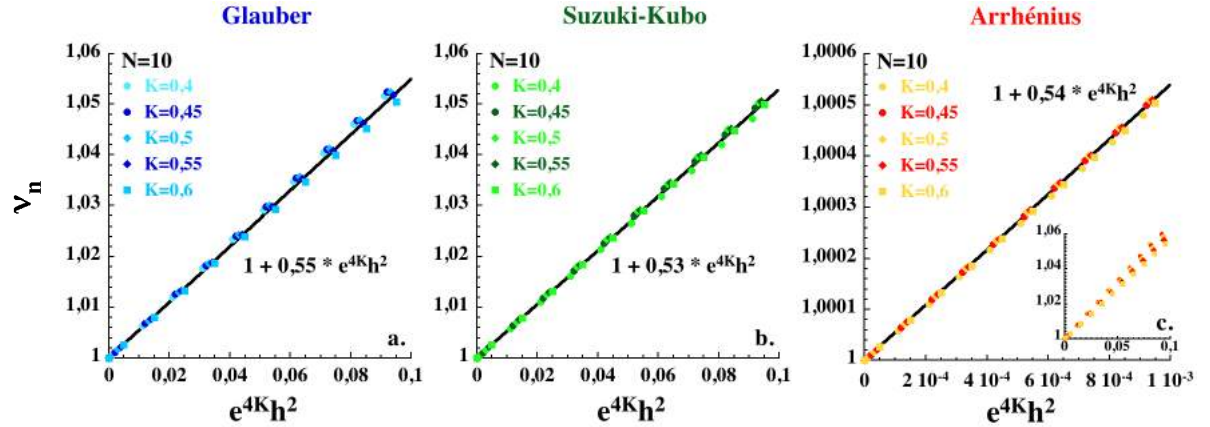

Figure III.23 Fréquence normalisée en champ nul d'une chaîne ouverte de 10 spins dans le régime infini en fonction de la variable réduite $e^{4K}h^2$. L'encart de la figure **(c)** montre l'écart à la loi d'échelle dans le cas Arrhénius lorsque $e^{4K}h^2 > 0{,}01$.

Pour les trois modèles dynamiques considérés, nous retrouvons la loi d'échelle en $e^{4K}h^2$ déterminée dans le cas de l'anneau de spins (*cf.* **Figure III.10**). Ce résultat est cohérent avec le fait que les conditions aux limites de la chaîne de spins ne doivent pas intervenir dans le régime infini ($e^{2K} \ll N$) . Dans les trois cas, le coefficient de la variable réduite est voisin de la valeur 1/2 avancée analytiquement dans le cas Glauber après correction de l'approximation d'équilibre local (*cf.* §III.4.2.2, équation (III.104)). Dans le cas Arrhénius, nous observons que le régime critique est plus restreint que dans les deux autres modèles puisqu'il faut se limiter au domaine $e^{4K}h^2 \ll 1.10^{-3}$ afin de retrouver une loi d'échelle satisfaisante **(Figure III.23 c)**.

A basse température, nous étudions le régime de taille finie pour vérifier l'existence d'une seconde loi d'échelle, dépendante cette fois de la taille de la chaîne :

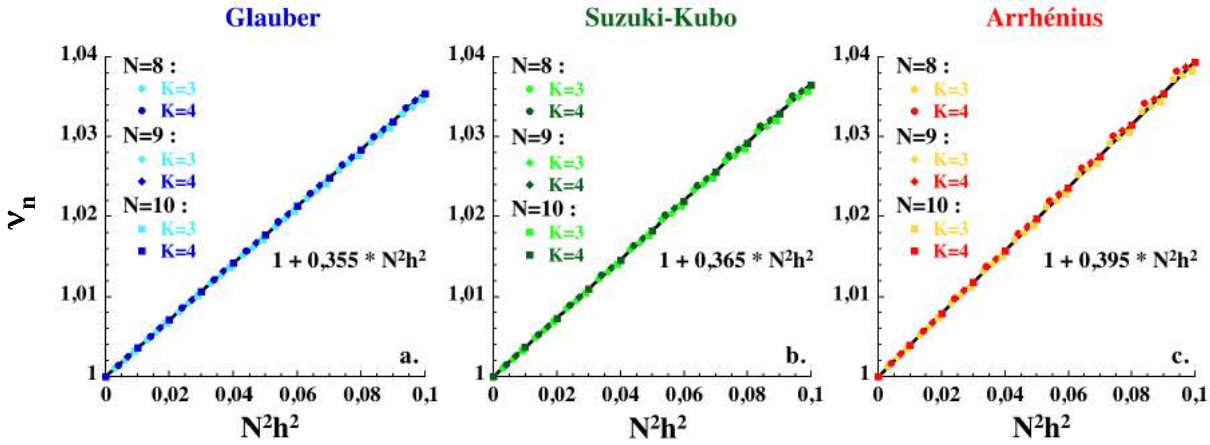

Figure III.24 Fréquence normalisée en champ nul de chaînes ouvertes de 8, 9 et 10 spins dans le régime de taille finie en fonction de la variable réduite N^2h^2.

De manière remarquable, nous retrouvons pour la chaîne ouverte **(Figure III.24)** des lois d'échelles identiques à celles identifiées dans le cas de l'anneau de spins (*cf.* **Figure III.12**). Dans les trois cas, le coefficient de la variable réduite est compris entre 0,35 et 0,4 ce qui est proche de la valeur 1/3 attendue analytiquement dans le cas Glauber après correction de l'approximation d'équilibre local (*cf.* §III.4.2.2, équation (III.104)).

L'ensemble de ces résultats dans les deux régimes montre que la fréquence normalisée en champ nul ν_n suit les mêmes lois d'échelles dans le cas de la chaîne ouverte et de l'anneau de spins pour les trois modèles dynamiques considérés. Ceci met une nouvelle fois en avant le caractère universel de la relaxation de l'aimantation au voisinage du point critique. Nous pouvons donc considérer que les expressions (III.104) constituent des approximations satisfaisantes de ν_n dans chaque régime dynamique quelque soit le modèle et les conditions aux limites considérés :

$$\begin{array}{ll} \text{Régime infini :} & \\ (e^{2K} \ll N) & \nu_n = 1 + \frac{1}{2}e^{4K}h^2 \\ \text{Régime de taille finie :} & \\ (e^{2K} \gg N) & \nu_n = 1 + \frac{1}{3}N^2h^2 \end{array} \qquad \text{(III.136)}$$

L'intérêt de ce résultat réside dans le fait qu'il permet d'obtenir une estimation de l'énergie de création de paroi Δ_ξ ou de la taille N de la chaîne à partir de mesures dynamiques en champ faible. Cette approche expérimentale, venant s'ajouter à celle couramment utilisée en l'absence de champ magnétique, est cependant sensible à la morphologie de l'échantillon mesuré. En effet, les équations ci-dessus sont valides pour une chaîne isolée en présence d'un champ magnétique appliqué dans la direction de

l'axe de facile aimantation. Dans le cas d'une poudre, il a été montré qu'il faut appliquer un facteur de normalisation 3/5 aux coefficients des lois d'échelles précédentes pour rendre compte de l'effet de moyenne sur l'orientation du champ magnétique appliqué[8].

Dans la section suivante, nous décrivons plus généralement l'effet d'un champ magnétique quelconque sur la relaxation de l'aimantation de la chaîne de spins ouverte.

III.5.3. Champ positif quelconque

En suivant la méthodologie appliquée à l'anneau de spins, nous étudions l'effet d'un champ magnétique positif modéré à fort sur la relaxation de l'aimantation de la chaîne ouverte à l'aide des simulations Monte Carlo. Ensuite nous décrivons analytiquement la limite champ fort et basse température de cette relaxation à l'aide de l'approche cinétique. La comparaison de cette approche aux résultats numériques nous permettra de proposer une interprétation du mécanisme de relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins ouverte en présence d'un fort champ magnétique.

III.5.3.1. Approche numérique

A l'aide des simulations Monte Carlo, nous avons déterminé la forme des courbes de relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins dans les régimes infini **(Figure III.25)** et de taille finie **(Figure III.26)**. Dans le premier cas, les résultats obtenus sont très proches de ceux présentés pour l'anneau de spins **(Figure III.13)** :

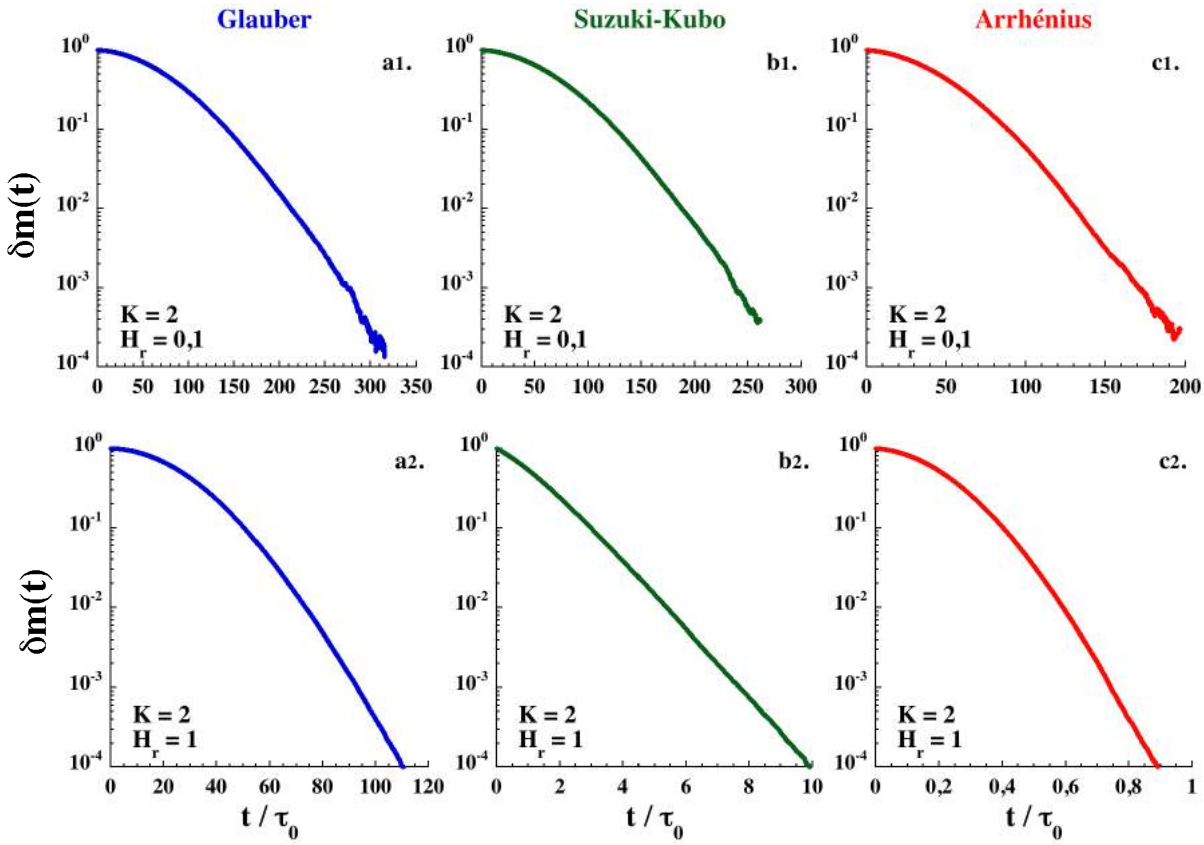

Figure III.25 Relaxations de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins obtenues par simulation Monte Carlo dans le régime infini ($e^{2K} < N$) en présence d'un champ magnétique positif.

Nous retrouvons la présence d'un régime lent à temps court suivi d'un régime mono-exponentiel à temps long. De nouveau, la dynamique de relaxation des modèles de Suzuki-Kubo et d'Arrhénius devient beaucoup plus rapide sous champ que celle du

modèle de Glauber. Nous considérons ensuite le cas d'une température plus faible caractéristique du régime de taille finie :

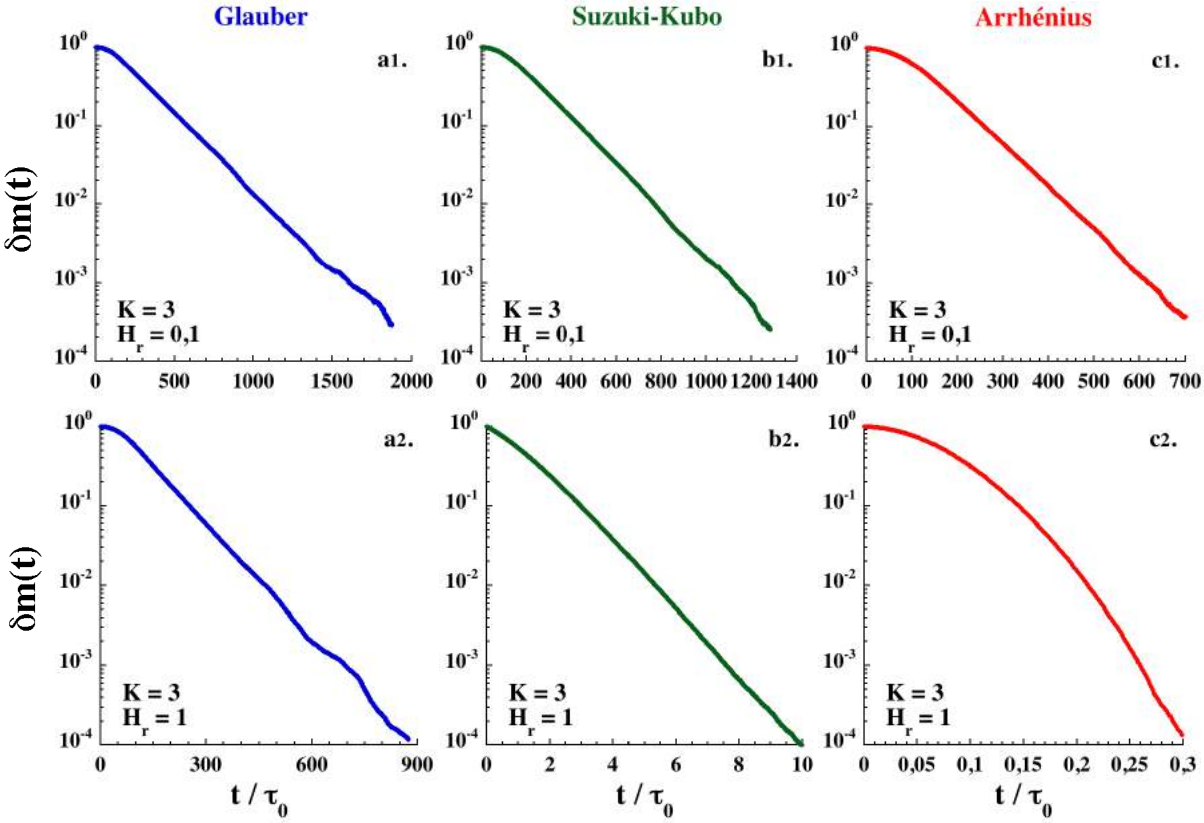

Figure III.26 Relaxations de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins obtenues par simulation Monte Carlo dans le régime de taille finie ($e^{2K} > N$) en présence d'un champ magnétique positif.

D'une manière générale, nous observons que la diminution de la température entraîne une réduction du régime lent à temps court. Dans le cas Arrhénius, cet effet n'est vraiment prononcé qu'à très basse température (*cf.* annexe III.7.4.1). La comparaison des dynamiques des différents modèles est identique à la précédente : la relaxation de l'aimantation dans les modèles de Suzuki-Kubo et d'Arrhénius devient très rapide sous champ (respectivement de l'ordre de τ_0 et inferieur à τ_0) en comparaison de celle du modèle de Glauber. A partir des courbes de relaxation de l'aimantation, nous avons déterminé l'évolution du temps caractéristique normalisé du régime à temps long pour différentes valeurs du champ magnétique positif appliqué **(Figure III.27)** :

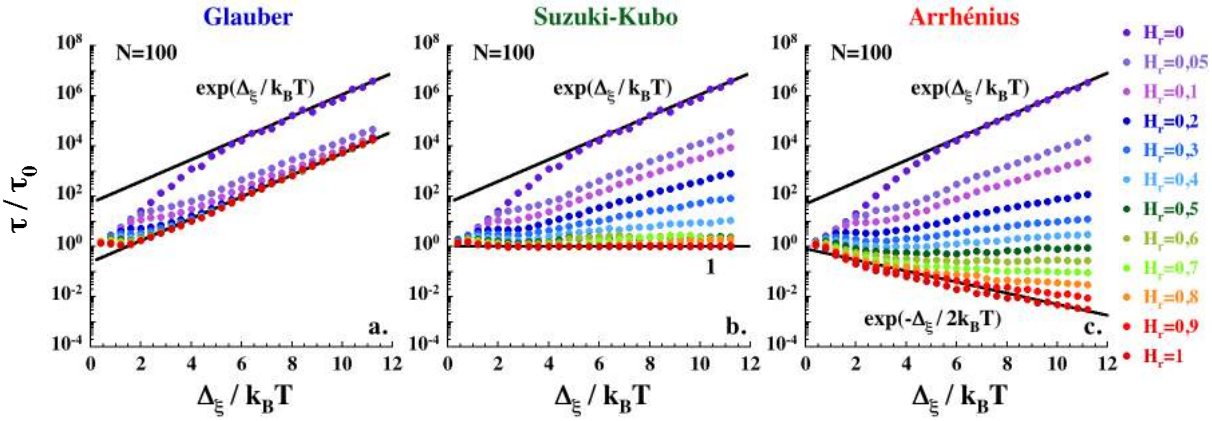

Figure III.27 Temps de relaxation normalisé du régime à temps long pour une chaîne ouverte de 100 spins en présence d'un champ magnétique positif.

Comme dans le cas de l'anneau de spins, la présence d'un champ magnétique révèle des dynamiques très différentes pour les trois modèles considérés. Dans le cas Glauber, nous observons que l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé associé au régime de taille finie en champ nul est conservée quelque soit le champ appliqué. Dans les deux autres cas, l'énergie d'activation diminue avec le champ appliqué, devenant respectivement nulle et négative à partir de $H_r = 0{,}5$ dans les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius. Nous pouvons en déduire que l'énergie d'activation Δ_{τ/τ_0}, associée aux corrélations magnétiques dans la chaîne ouverte de spins, permet de faire la différence entre les lois de probabilité lorsqu'elle est tracée en fonction du champ magnétique positif appliqué **(Figure III.28)** :

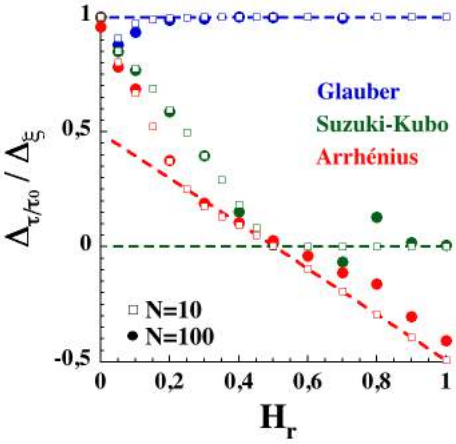

Figure III.28 Energie d'activation normalisée à l'énergie de paroi Δ_ξ du temps de relaxation normalisé pour des chaînes ouvertes de 10 (carré) et 100 (ronds) spins. Les droites pointillées illustrent la présence d'une limite simple en champ fort.

De nouveau, nous trouvons que l'énergie d'activation de la chaîne de spins est indépendante de la taille de celle-ci. Nous observons également la présence d'une limite simple en présence d'un champ magnétique fort (typiquement $H_r > 0{,}5$) pour chacun des modèles dynamiques étudiés. Dans cette limite, les énergies d'activation des modèles de Glauber et Suzuki-Kubo deviennent respectivement constante égale à Δ_ξ dans le premier cas et nulle dans le second. Dans le cas Arrhénius, l'énergie d'activation varie linéairement avec le champ appliqué. Dans cette limite, nous pouvons proposer les expressions de la page suivante pour décrire l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé du régime à temps long.

$$(Gl) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = \Delta_\xi \qquad \text{(III.137)}$$

$$(SK) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.138)}$$

$$(Ar) \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = (1 - 2H_r)\frac{\Delta_\xi}{2} \qquad \text{(III.139)}$$

Comme précédemment, il faut se rappeler que ces résultats concernent uniquement la contribution des corrélations magnétiques au temps de relaxation de la chaîne de spins ouverte. Une valeur négative de Δ_{τ/τ_0} signifie donc que l'énergie d'activation Δ_τ du temps de relaxation mesuré expérimentalement doit être inférieure à Δ_A si le modèle d'Arrhénius décrit correctement la dynamique des chaînes aimants.

Comme dans le cas de l'anneau de spins, nous montrons dans la partie suivante que cette limite simple en champ fort peut être retrouvée analytiquement à l'aide d'une approche de type cinétique.

III.5.3.2. Limite champ positif fort

Dans cette partie, nous adaptons à la chaîne ouverte l'approche cinétique développée dans le cas de l'anneau de spins afin d'étudier la limite champ fort. Dans le cas présent, les conditions aux limites ouvertes introduisent quatre nouvelles transitions associées aux spins en bout de chaîne. Celles-ci viennent s'ajouter aux six transitions précédemment décrites associées aux spins dans la chaîne. A partir de cet ensemble de transitions, nous pouvons établir le schéma cinétique décrivant la relaxation d'une chaîne ouverte de trois spins initialement saturée négativement $(m_0 = 1)$ vers son état d'équilibre en champ fort pour lequel tout les spins ont été retournés $(m_{eq} = 1)$ **(Figure III.29)** :

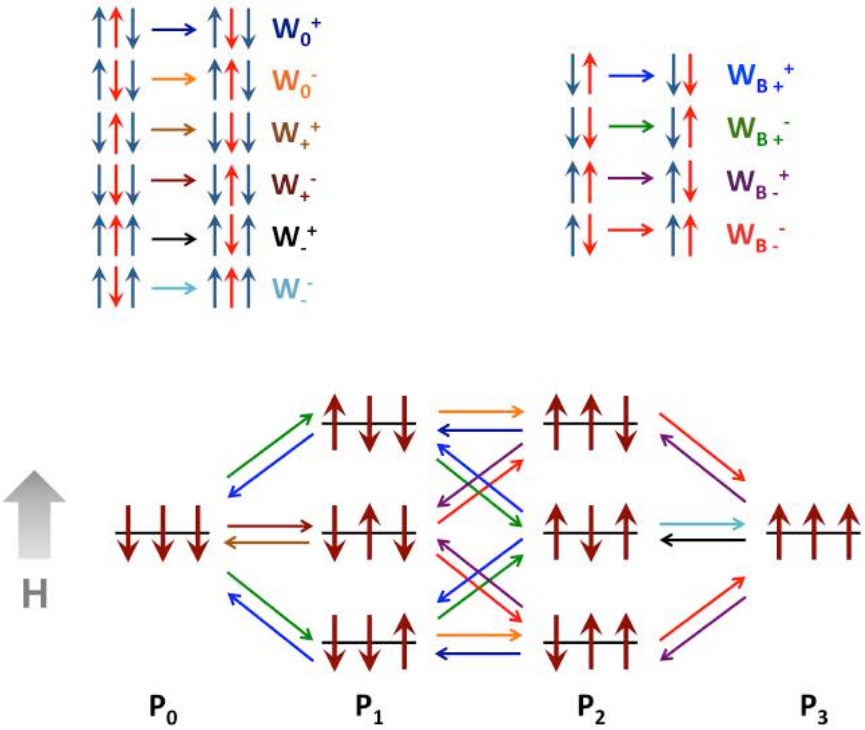

Figure III.29 Schéma cinétique de la relaxation d'une chaîne ouverte de 3 spins et détail des 10 transitions possibles pour les spins à l'intérieur ou en bout de chaîne. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Sous cette forme, le schéma cinétique est associé à un système d'équations en P_n fortement couplées entre elles. Nous pouvons simplifier celui-ci dans la limite basse température et champ fort **(Figure III.30)**. La première limite revient à ne conserver, à chaque étape, que les transitions les plus favorables à l'énergie d'échange. Cette approximation nous conduit à ignorer dans l'étape 1 la configuration correspondant au retournement du spin dans la chaîne et dans l'étape 2 la configuration pour laquelle les deux spins de bout de chaîne sont retournés. Nous introduisons ensuite la limite champ fort de la même manière que pour l'anneau de spins en négligeant les transitions de faible probabilité de l'étape 2 vers l'étape 1 et de l'étape 3 vers l'étape 2 (*cf.* **Tableau III.2**). Le schéma cinétique dans les limites basse température et champ fort peut alors être décrit à l'aide de seulement 4 transitions :

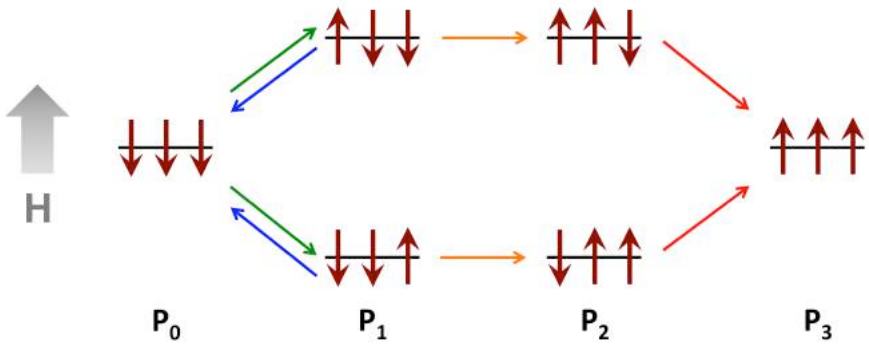

Figure III.30 Schéma cinétique de la relaxation d'une chaîne ouverte de trois spins dans les limites basse température et champ fort. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Dans ces limites, cette approche cinétique simplifiée peut alors être décrite sous la forme d'un système simple d'équations en P_n :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + 2W_{B_+}^{-}P_0 - W_{B_+}^{+}P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + \left(W_0^{-} + W_{B_+}^{+}\right)P_1 - 2W_{B_+}^{-}P_0 = 0 \\ \dfrac{dP_2}{dt} + W_{B_-}^{-}P_2 - W_0^{-}P_1 = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.140)}$$

Ce système d'équations se généralise très simplement quelque soit N dans la limite basse température :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + 2W_{B_+}^{-}P_0 - W_{B_+}^{+}P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + \left(W_0^{-} + W_{B_+}^{+}\right)P_1 - 2W_{B_+}^{-}P_0 = 0 \\ \dots \\ \left.\begin{array}{l} \dfrac{dP_i}{dt} + W_0^{-}P_i - W_0^{-}P_{i-1} = 0 \end{array}\right\} (N-3)\ \textit{équations} \\ \dots \\ \dfrac{dP_{N-1}}{dt} + W_{B_-}^{-}P_{N-1} - W_0^{-}P_{N-2} = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.141)}$$

Ce système d'équations différentielles peut être écrit sous forme matricielle :

$$X'(t) = AX(t) \qquad \text{(III.142)}$$

Les valeurs propres λ de la matrice A sont obtenues en résolvant l'équation suivante :

$$A - \lambda I = 0 \qquad \text{(III.143)}$$

Avec I la matrice identité de dimension N. Ce calcul appliqué au système (III.141) conduit à l'équation suivante :

$$\left[\lambda^2 - \lambda\left(2W_{B_+}^{-} + W_0^{-} + W_{B_+}^{+}\right) + 2W_{B_+}^{-}W_0^{-}\right](W_0^{-} - \lambda)^{N-3}\left(W_{B_-}^{-} - \lambda\right) = 0 \qquad \text{(III.144)}$$

Sous cette forme, nous pouvons directement identifier la solution $\lambda_N = \tau_0/\tau_N = W_{B_-}^{-}$ et la solution $\lambda_{N-3} = \tau_0/\tau_{N-3} = W_0^{-}$ dégénérée $(N-3)$ fois. Les deux dernières solutions $(\lambda_{\pm})$ sont obtenues en résolvant l'équation du second ordre.

$$\lambda_{\pm} = \frac{\tau_0}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{2}\left(2W_{B_+^-} + W_{B_+^+} + W_0^- \pm \sqrt{\left(2W_{B_+^-} + W_{B_+^+} + W_0^-\right)^2 - 8W_{B_+^-}W_0^-}\right) \quad \text{(III.145)}$$

Cette approche cinétique simplifiée en champ fort permet donc d'identifier quatre temps de relaxation normalisés quelque soit la taille de la chaîne de spins ouverte :

$$\frac{\tau_{\pm}}{\tau_0} = \frac{2}{2W_{B_+^-} + W_{B_+^+} + W_0^- \pm \sqrt{\left(2W_{B_+^-} + W_{B_+^+} + W_0^-\right)^2 - 8W_{B_+^-}W_0^-}} \quad \text{(III.146)}$$

$$\frac{\tau_N}{\tau_0} = \frac{1}{W_{B_-^-}} \quad \text{(III.147)}$$

$$\frac{\tau_{N-3}}{\tau_0} = \frac{1}{W_0^-} \quad \text{(III.148)}$$

De manière remarquable, aucun de ces quatre temps ne dépend de la taille de la chaîne de spins ouverte dans ces limites. Ce résultat sera repris à la fin de cette partie pour l'interprétation cinétique de la relaxation.

Jusqu'ici, nous avons pu décrire la cinétique de relaxation d'une chaîne de spins ouverte dans le cas général. Afin de comparer cette approche aux résultats numériques, nous devons spécifier les expressions des différentes probabilités de transition pour chaque modèle dynamique. A partir de ces expressions (données dans le **Tableau III.2**), nous pouvons calculer les différents temps de relaxation normalisés du modèle cinétique. Parmi les quatre temps déterminés dans ce modèle, seul le temps le plus long (τ_-/τ_0) est comparé aux résultats des simulations Monte Carlo pour une chaîne ouverte de 100 spins :

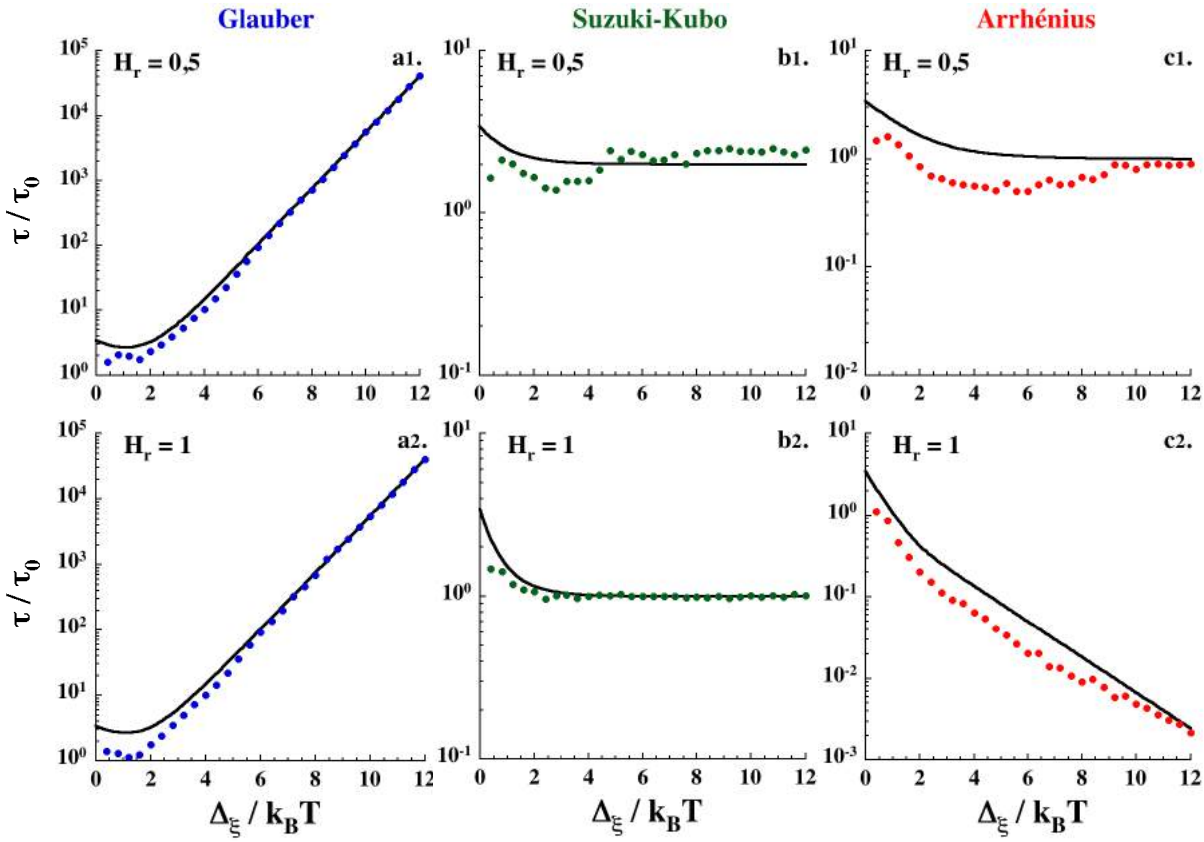

Figure III.31 Comparaisons des temps de relaxation normalisés obtenus numériquement (rond) à la solution τ_- du modèle cinétique (ligne) pour une chaîne ouverte de 100 spins.

	Glauber	Suzuki-Kubo	Arrhenius
W_0^+	$\frac{(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_0^-	$\frac{(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$
W_+^+	$\frac{(1+\gamma)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1-C)}{2(1-\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_+^-	$\frac{(1-\gamma)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+C)}{2(1-\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$
W_-^+	$\frac{(1-\gamma)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1-C)}{2(1+\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1-C}{1+C}}$
W_-^-	$\frac{(1+\gamma)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+C)}{2(1+\gamma C)\tau_0}$	$\frac{(1+\gamma)(1+u^2)}{2(1-u^2)\tau_0}\sqrt{\frac{1+C}{1-C}}$
${W_B}_+^+$	$\frac{(1+u)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+u)(1-C)}{2(1-uC)\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{(1-C)(1+u)}{(1+C)(1-u)}}$
${W_B}_+^-$	$\frac{(1-u)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-u)(1+C)}{2(1-uC)\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{(1+C)(1-u)}{(1-C)(1+u)}}$
${W_B}_-^+$	$\frac{(1-u)(1-C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1-u)(1-C)}{2(1+uC)\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{(1-C)(1-u)}{(1+C)(1+u)}}$
${W_B}_-^- $	$\frac{(1+u)(1+C)}{2\tau_0}$	$\frac{(1+u)(1+C)}{2(1+uC)\tau_0}$	$\frac{1}{2\tau_0}\sqrt{\frac{(1+C)(1+u)}{(1-C)(1-u)}}$

Tableau III.2 Expressions des probabilités de transition pour chacun des trois modèles dynamiques.

A basse température et en présence d'un champ magnétique fort, le temps de relaxation normalisé du régime à temps long obtenu numériquement est généralement bien représenté par la solution τ_- de l'approche cinétique simplifiée* **(Figure III.31)**. Dans le détail, les deux temps sont cohérents dès $\Delta_\xi/k_BT = 6$ dans le cas Glauber et sur presque tout le domaine de température étudié dans le cas Suzuki-Kubo. Dans le cas Arrhénius, nous obtenons un bon accord entre les deux temps seulement à très basse température (typiquement $\Delta_\xi/k_BT > 10$).

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la dynamique de relaxation de l'aimantation dans les limites basse température et champ fort est principalement dominée par le retournement du premier spin en bout de chaîne qui est associé au temps de relaxation normalisé τ_-/τ_0. De ce fait, la dynamique ne dépend donc pas de la

* Cette conclusion doit être nuancée dans le cas Suzuki-Kubo en présence d'un fort champ magnétique. Dans ces conditions, les solutions τ_N et τ_{N-3} sont également très proches des résultats numériques.

taille de la chaîne ouverte dans cette limite. A plus haute température, le modèle cinétique dévie des résultats numériques car l'approximation négligeant la situation dans laquelle un spin dans la chaîne est le premier à se retourner devient trop restrictive. Nous proposons en annexe III.7.4.2 une méthode combinant les cinétiques d'une chaîne de spins ouverte et d'un anneau de $(N-2)$ spins, permettant ainsi d'obtenir un très bon accord avec les temps de relaxation normalisés déterminés numériquement dès $\Delta_\xi/k_BT = 6$.

En restant sur le modèle simple d'une chaîne de spins ouverte, nous pouvons déterminer analytiquement les limites basse température et champ fort du temps de relaxation normalisé ainsi que l'énergie d'activation associée en développant l'équation (III.146) :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx \frac{e^{2K}}{4} \approx \frac{e^{\beta\Delta_\xi}}{4} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = \Delta_\xi \qquad \text{(III.149)}$$

$$(SK) \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx 1 + e^{-2K(2H_r-1)} \approx 1 \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.150)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx e^{K(1-2H_r)} \approx e^{\beta(1-2H_r)\frac{\Delta_\xi}{2}} \qquad \Delta_{\tau/\tau_0} = (1-2H_r)\frac{\Delta_\xi}{2} \qquad \text{(III.151)}$$

Dans ces expressions du temps de relaxation obtenues grâce à l'approche cinétique, nous retrouvons les énergies d'activation (III.137), (III.138) et (III.139) déduites numériquement. Comme dans le cas de l'anneau de spins, l'approche cinétique simplifiée est donc une très bonne approximation de la dynamique de relaxation de l'aimantation en présence d'un champ magnétique fort.

Dans cette partie, nous avons montré que la présence d'un champ magnétique fort permet de faire la différence entre les dynamiques des trois modèles considérés. Cependant, les conditions nécessaires pour étudier de telles relaxations non-linéaires sont difficilement réalisables expérimentalement. En effet, afin de pouvoir comparer expérience et théorie dans ce cas, il faut saturer l'aimantation de la chaîne à l'aide d'un champ magnétique négatif puis faire varier ce dernier vers le champ magnétique positif auquel nous souhaiterions suivre la relaxation de l'aimantation. La variation de champ magnétique doit être faite très rapidement afin d'éviter que l'aimantation de l'échantillon ne commence à relaxer avant que le champ soit stabilisé à sa valeur de mesure. Ce constat nous a conduit à considérer le cas de relaxations en présence d'un champ magnétique négatif toujours en partant de l'état initial $m_0 = -1$. L'effet de ce champ magnétique négatif sur la relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins ouverte est discuté dans la partie suivante.

III.5.4. Champ négatif quelconque

III.5.4.1. Approche numérique

L'effet d'un champ magnétique négatif sur la relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins ouverte présente l'intérêt d'être plus simple à observer expérimentalement que l'effet d'un champ positif. Dans ce cas, la différence entre le champ magnétique de saturation et le champ magnétique de mesure est plus faible, ce qui permet de basculer de l'un à l'autre rapidement.

Dans un premier temps, nous voulons déterminer la forme des courbes de relaxation en champ négatif, à l'aide des simulations Monte Carlo, pour une chaîne ouverte de 100 spins **(Figure III.32)** :

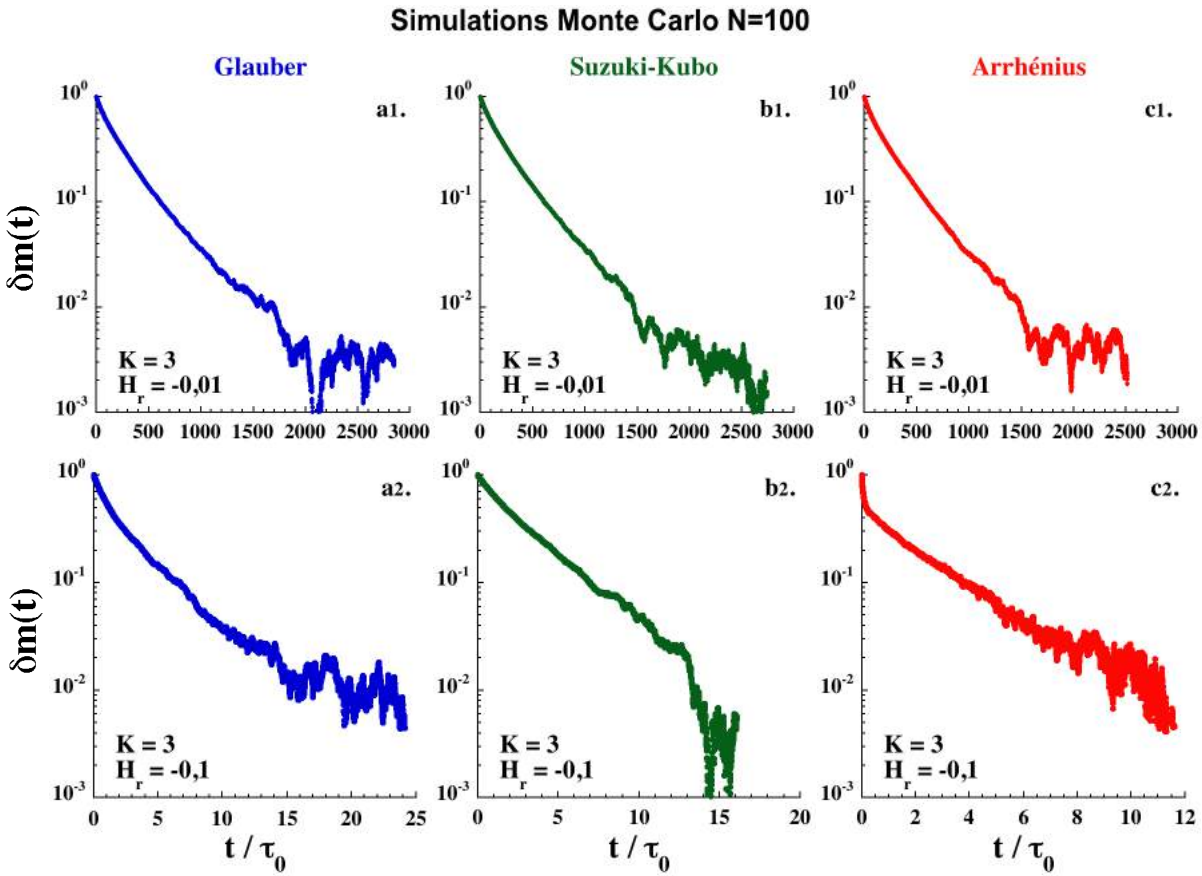

Figure III.32 Relaxations de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins obtenues par simulations Monte Carlo en présence d'un champ magnétique négatif.

La faible différence entre l'aimantation initiale $m_0 = -1$ et l'aimantation d'équilibre négative ne permet pas d'obtenir des relaxations très précises, et ce, malgré le très grand nombre d'itérations effectuées lors des simulations*. Nous pouvons toutefois observer la présence à temps court d'un régime de relaxation rapide. A temps long, la dynamique est ralentie mais le bruit de simulation est trop important pour que nous puissions caractériser ce régime. Cette méthode se révèle donc peu adaptée à l'étude de l'effet d'un champ magnétique négatif sur la relaxation de l'aimantation, aussi bien du point de vue de la précision des données simulées que du temps de calcul nécessaire à leur obtention.

A partir de ce constat, nous avons choisi d'étudier les relaxations à l'aide de la méthode de résolution numérique du système des équations dynamiques pour une chaîne de 10 spins **(Figure III.33)**.

* A titre d'exemple, les relaxations présentées dans la **Figure III.32** sont obtenues après 10^7 itérations Monte Carlo, soit environ 100 fois plus que dans la plupart des données de ce chapitre.

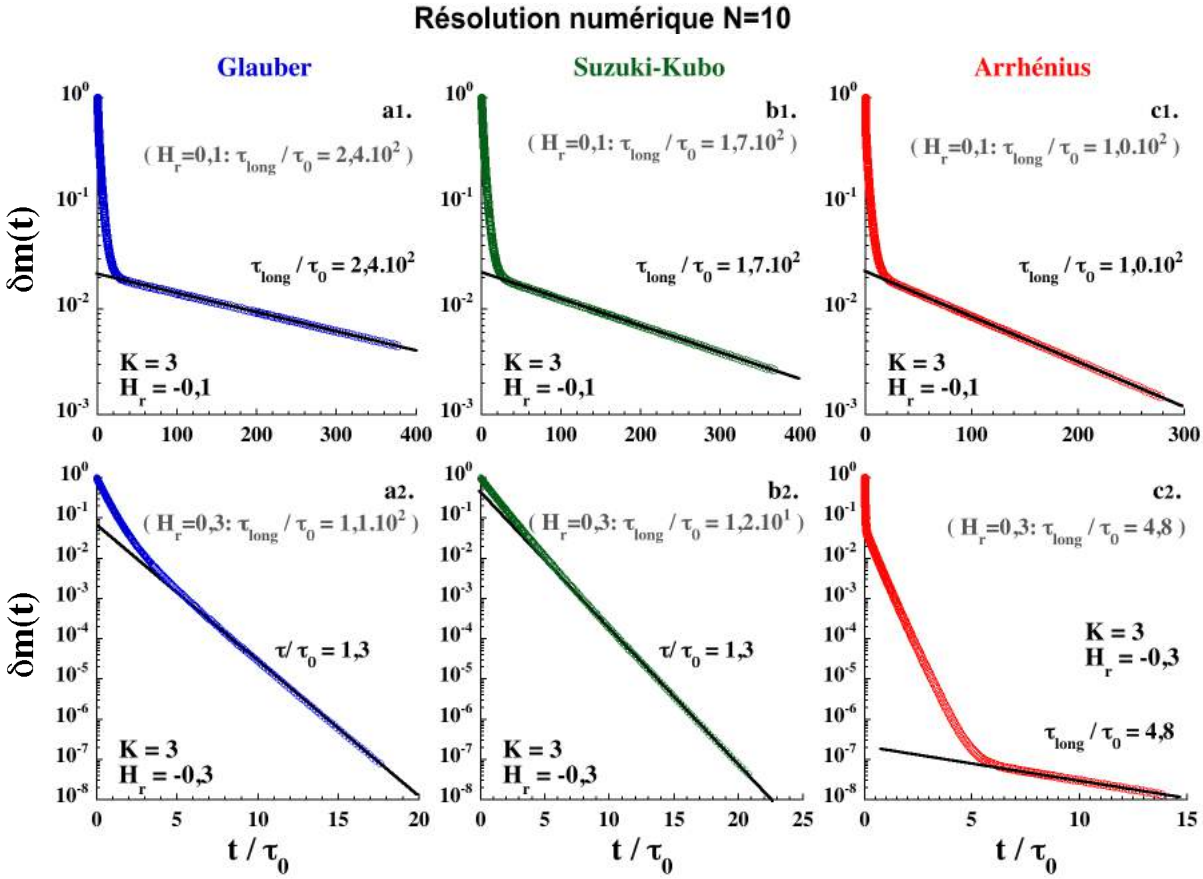

Figure III.33 Relaxations de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 10 spins obtenues par la résolution numérique du système des équations dynamiques en présence d'un champ magnétique négatif. Les droites noires symbolisent le dernier régime mono-exponentiel observable dans la fenêtre de calcul. Le temps de relaxation associé à ce régime est comparé à celui associé au temps long du cas champ positif.

Les relaxations présentées ici sont calculées après résolution du système des équations dynamiques dont les valeurs propres donnent les temps de relaxation normalisés et les vecteurs propres, associés à la valeur initiale de l'aimantation, donnent les poids des $(2^N - 1)$ modes de relaxation. Parmi eux, le temps de relaxation normalisé le plus long est identique à celui déterminé dans le cas d'un champ positif puisque le système d'équations reste inchangé lorsque nous inversons le signe du champ appliqué. Seules changent les valeurs des variables dynamiques à l'équilibre entraînant alors une variation des poids relatifs des différents modes de relaxation.

Les deux valeurs du champ magnétique choisies dans la **Figure III.33** nous renseignent sur l'évolution des régimes de relaxation rapide et lent pour les trois modèles considérés. Dans le premier cas ($H_r = -0{,}1$ **Figure III.33 a1, b1 et c1**), les relaxations des trois modèles sont similaires. Le régime rapide à temps court relaxe une grande partie de l'aimantation, repoussant le régime lent aux petites valeurs de δm. Par ailleurs, la détermination de ce dernier permet de retrouver le temps long du cas champ positif. Dans le second cas ($H_r = -0{,}3$ **Figure III.33 a2, b2 et c2**), le régime à temps court domine la relaxation allant jusqu'à repousser le régime lent en dehors de la fenêtre de calcul dans les cas Glauber et Suzuki-Kubo. En effet dans ces deux cas, le régime mono-exponentiel caractérisé ne correspond pas au temps de relaxation le plus long obtenu dans le cas d'un champ positif. Ainsi ces données montrent l'existence d'un nouveau régime mono-exponentiel dont le temps caractéristique normalisé est respectivement 100 fois et 10 fois plus court que le temps long des modèles de Glauber et Suzuki-Kubo. Dans le cas Arrhénius, le régime à temps long est encore observable,

permettant ainsi de mettre en évidence l'existence de deux régimes mono-exponentiels rapides à temps court associés à des temps de relaxation normalisés différents.

Dans la suite nous étudions ces relaxations à l'aide d'un paramétrage à trois temps caractéristiques que nous désignerons par la variable τ_{long} pour le temps symétrique de celui caractérisé en champ positif et par les variables τ_{inter} et τ_{court} pour les deux temps des régimes rapides* :

$$\delta m(t) = a_{court} e^{-t/\tau_{court}} + a_{inter} e^{-t/\tau_{inter}} + a_{long} e^{-t/\tau_{long}}$$
$$a_{court} + a_{inter} + a_{long} = 1 \qquad \text{(III.152)}$$

Avec a_{court}, a_{inter} et a_{long} les poids relatifs des trois modes de relaxation. A l'aide de cette fonction de paramétrage, nous pouvons déterminer la dépendance en champ des trois temps de relaxation normalisés et de leurs poids associés à basse température :

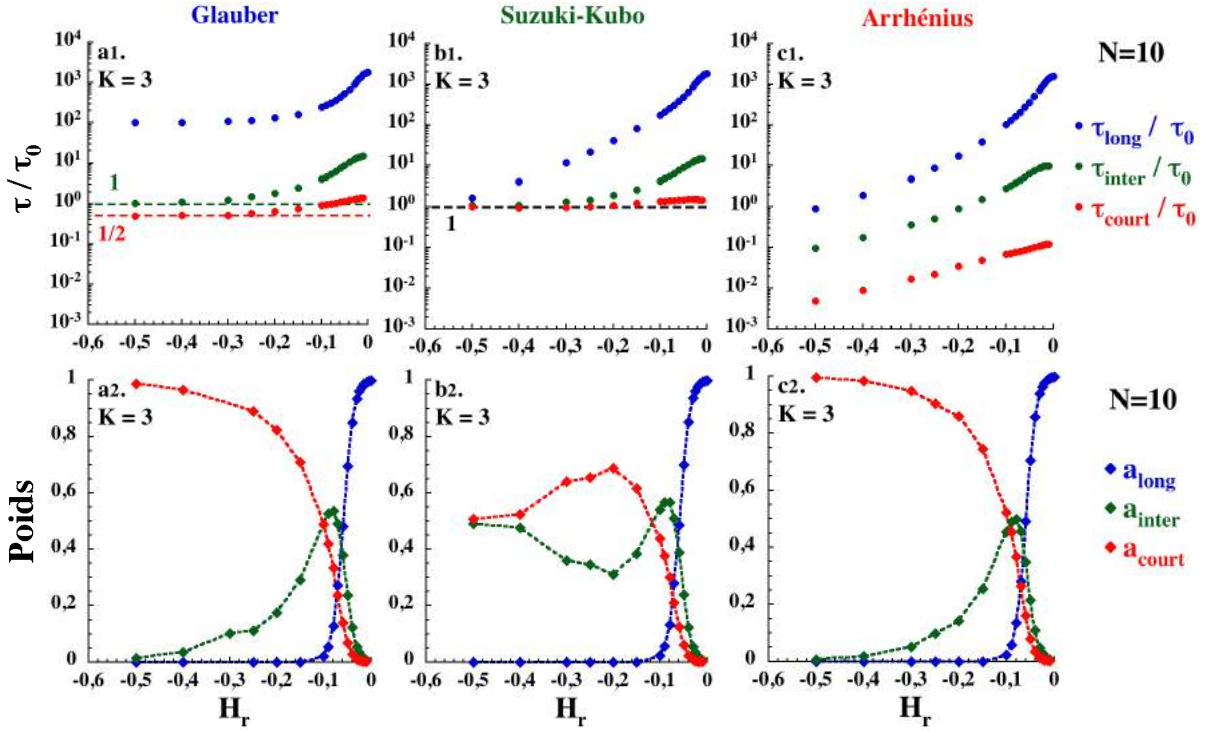

Figure III.34 Dépendance en champ des temps de relaxation normalisés des trois régimes dynamiques **(a1, b1 et c1)** et des poids relatifs associés à ces modes de relaxation **(a2, b2 et c2)** dans le cas d'une chaîne ouverte de 10 spins à basse température $(\Delta_\xi/k_B T = 6)$.

L'analyse des temps caractéristiques obtenus dans l'exemple choisi révèle différentes dynamiques de relaxation pour les trois modèles considérés **(Figure III.34 a1, b1 et c1)**. Dans le cas Glauber, le temps long, symétrique de celui caractérisé en présence d'un champ positif, conserve le même comportement activé quelque soit le champ appliqué (*cf.* **Figures III.35** et **III.36**). Les deux autres temps saturent à partir de $H_r = -0{,}3$ aux valeurs $\tau_{inter} = \tau_0$ et $\tau_{court} = \tau_0/2$. Dans le cas Suzuki-Kubo, les trois temps caractéristiques saturent à la même valeur de τ_0. Contrairement au deux cas précédents, les trois temps de relaxation normalisés du modèle d'Arrhénius dépendent du champ appliqué sur tout le domaine exploré. Par ailleurs, ces trois temps restent séparés d'au moins une décade quelque soit la valeur du champ appliqué. Les poids associés à ces différents modes de relaxation permettent de déterminer l'importance

* En pratique, ce paramétrage est réduit à trois variables en déterminant au préalable le poids et le temps de relaxation du régime mono-exponentiel à temps long.

relative de ces derniers en fonction du champ appliqué. Lorsque $H_r > -0{,}1$, le régime lent (dominant en champ nul) entre en compétition avec le régime intermédiaire en perdant de l'importance au profit de ce dernier **(Figure III.34 a2, b2 et c2)**. Le régime intermédiaire passe ensuite par un maximum avant de céder la place au régime le plus court dans les cas Glauber et Arrhénius. Dans le cas Suzuki-Kubo, l'interprétation en terme de trois temps de relaxation normalisés devient rapidement inadaptée lorsque les temps τ_{inter} et τ_{court} sont semblables. Dans cette limite, les deux modes rapides s'unifient, justifiant ainsi le fait que leurs poids respectifs deviennent similaires.

Nous avons également étudié la dépendance en température de ces temps de relaxation normalisés :

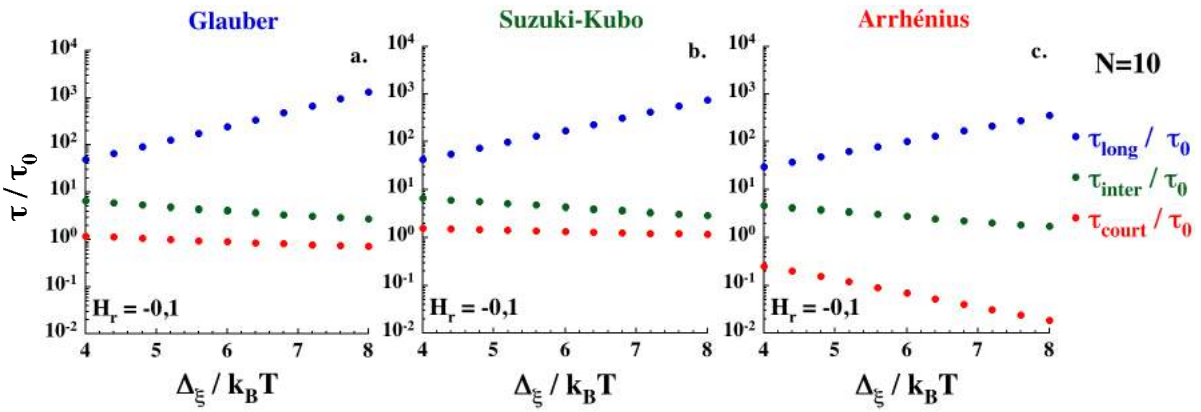

Figure III.35 Dépendance en température des temps de relaxation normalisés des trois régimes dynamiques à une valeur fixée du champ appliqué ($H_r = -0{,}1$).

Dans la limite basse température, ces temps caractéristiques dépendent toujours de manière exponentielle de la température réduite **(Figure III.35)**. Nous pouvons donc discuter ces différentes dynamiques en terme de régimes activés ou non. Dans l'exemple choisi, les temps courts et intermédiaire des modèles de Glauber et Suzuki-Kubo ne sont presque plus activés. Au contraire, dans le cas Arrhénius, le temps de relaxation normalisé le plus court reste activé à cette valeur du champ appliqué avec une énergie d'activation négative. En poursuivant cette analyse à différentes valeurs du paramètre H_r, nous avons déterminé la dépendance en champ de l'énergie d'activation des trois temps de relaxation normalisés pour chacun des modèles dynamiques considérés :

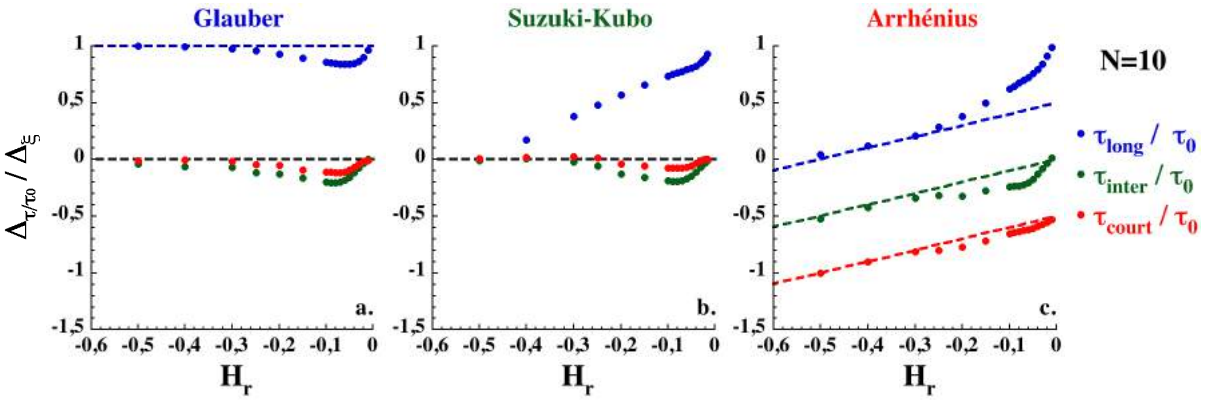

Figure III.36 Energie d'activation (normalisée à l'énergie de paroi Δ_ξ) des trois temps de relaxation normalisés pour la chaîne ouverte de 10 spins. Les droites pointillées illustrent la présence d'une limite simple en champ fort négatif.

Les énergies d'activation obtenues mettent en évidence les différentes limites de la dynamique de relaxation de l'aimantation des trois modèles en présence d'un champ magnétique négatif fort **(Figure III.36)**. Dans le cas Glauber, nous trouvons que les

énergies d'activation des trois temps de relaxation normalisés deviennent indépendantes du champ appliqué à partir de $H_r = -0{,}3$. Dans cette limite, le temps long reste activé par l'énergie Δ_ξ tandis que les deux temps normalisés les plus courts ne sont plus activés confirmant ainsi qu'ils saturent aux valeurs $\tau_{inter} = \tau_0$ et $\tau_{court} = \tau_0/2$ comme nous l'avions mentionné auparavant. Dans le cas Suzuki-Kubo, l'énergie du temps long n'atteint sa limite que pour $H_r = -0{,}5$ comme c'était le cas dans la situation d'un champ positif **(Figure III.28)**[*]. L'évolution des énergies d'activation des temps court et intermédiaire est similaire à celle obtenue dans le cas Glauber en étant cette fois associée à une saturation des temps à la même valeur $\tau_{court} = \tau_{inter} = \tau_0$. Dans le cas Arrhénius, nous trouvons que les énergies d'activation ont toutes la même dépendance linéaire avec le champ appliqué. Seul un offset de $\Delta_\xi/2$ les séparent les unes des autres en cohérence avec celui que nous avons observé sur les temps de relaxation **(Figure III.34 c1)**.

Dans la limite champ fort négatif, nous pouvons donc proposer les expressions suivantes pour décrire les énergies d'activation des trois temps de relaxation normalisés associés aux corrélations magnétiques dans la chaîne de spins ouverte :

$$(Gl) \qquad \Delta\tau_{long}/_{\tau_0} = \Delta_\xi \qquad \Delta\tau_{inter}/_{\tau_0} = 0 \qquad \Delta\tau_{court}/_{\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.153)}$$

$$(SK) \qquad \Delta\tau_{long}/_{\tau_0} = 0 \qquad \Delta\tau_{inter}/_{\tau_0} = 0 \qquad \Delta\tau_{court}/_{\tau_0} = 0 \qquad \text{(III.154)}$$

$$(Ar) \qquad \Delta\tau_{long}/_{\tau_0} = (2H_r + 1)\frac{\Delta_\xi}{2} \qquad \Delta\tau_{inter}/_{\tau_0} = H_r\Delta_\xi \qquad \Delta\tau_{court}/_{\tau_0} = (2H_r - 1)\frac{\Delta_\xi}{2} \qquad \text{(III.155)}$$

Comme précédemment, pour avoir une estimation de ce que deviennent ces énergies dans le cas d'une chaîne aimant expérimentale, il faut ajouter à ces résultats la contribution Δ_A associée à l'anisotropie des unités magnétiques de la chaîne.

De nouveau, nous cherchons à retrouver ces limites simples de manière analytique. Nous adaptons à la présence d'un champ magnétique négatif fort l'approche cinétique développée dans la partie champ positif.

III.5.4.2. Limite champ négatif fort

Dans un premier temps, nous proposerons une cinétique réduite à deux étapes permettant d'interpréter l'origine du temps le plus court. Ensuite, nous compléterons ce schéma par l'ajout d'une troisième étape dans la cinétique et nous montrerons que cette approche permet de mettre en évidence l'existence du temps intermédiaire. Au-delà de ce schéma à trois étapes, la résolution analytique du système d'équations associé devient complexe voire impossible. Dans ces conditions, nous ne pourrons caractériser le temps long qu'à l'aide d'une résolution numérique du système des équations cinétiques, perdant ainsi l'intérêt d'un modèle simple soluble à la main.

[*] La limite de précision numérique sur les poids des différents modes de relaxation ayant été atteinte pour $H_r = -0{,}5$ dans le cas du modèle de Suzuki-Kubo, nous n'avons pas pu déterminer les temps de relaxation et donc l'énergie d'activation de celui-ci pour des champs appliqués plus négatifs. Cependant, les limites de l'énergie d'activation des temps court et intermédiaire sont déjà atteintes dans cette limite et celle du temps long est connue par symétrie avec le cas du champ positif.

- Modèle cinétique à deux étapes :

En présence d'un champ magnétique négatif fort, nous cherchons à décrire la relaxation de l'aimantation d'une chaîne de spins ouverte initialement saturée négativement ($m_0 = -1$). Nous prenons ici l'exemple d'une chaîne de 3 spins, cependant les résultats obtenus ci-après sont valides quelque soit la taille de la chaîne. Dans ces conditions, le schéma cinétique le plus simple décrit le retournement dans les deux directions d'un spin en bout de chaîne (limite basse température) **(Figure III.37)** :

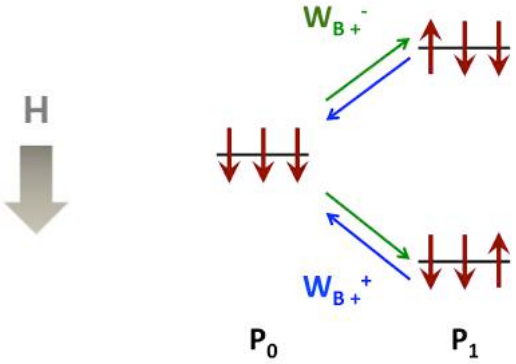

Figure III.37 Schéma cinétique à deux étapes de la relaxation d'une chaîne ouverte de 3 spins en présence d'un champ magnétique négatif fort. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Cette approche peut être décrite sous la forme d'un système de deux équations :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + 2W_{B+}^{-}\,P_0 - W_{B+}^{+}\,P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + W_{B+}^{+}\,P_1 - 2W_{B+}^{-}P_0 = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.156)}$$

La solution non triviale de ce système d'équations nous conduit au temps de relaxation normalisé général de ce modèle :

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{2W_{B+}^{-} + W_{B+}^{+}} \qquad \text{(III.157)}$$

A l'aide des expressions des probabilités de transition **(Tableau III.2)** nous pouvons déterminer la limite basse température de ce temps de relaxation normalisé pour les trois modèles dynamiques en développant l'équation précédente :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{1}{2} \qquad \text{(III.158)}$$

$$(SK) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx 1 \qquad \text{(III.159)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau}{\tau_0} \approx 2e^{K(2H_r-1)} \approx 2e^{\beta(2H_r-1)\frac{\Delta\xi}{2}} \qquad \text{(III.160)}$$

Les expressions obtenues nous permettent d'identifier ce temps de relaxation normalisé comme étant le temps court caractérisé numériquement en présence d'un champ magnétique négatif fort. L'approche cinétique nous permet donc, dans le cas le plus simple, d'associer la présence d'un temps de relaxation court au retournement dans les deux directions d'un spin en bout de chaîne. Cependant ce modèle est à ce stade trop restrictif pour obtenir les temps de relaxation long et intermédiaire.

- <u>Modèle cinétique à trois étapes :</u>

Afin de proposer une interprétation à la présence du temps intermédiaire, nous devons compléter le schéma cinétique précédent **(Figure III.37)**. Nous considérons maintenant la possibilité de retourner un deuxième spin dans la chaîne **(Figure III.38)** :

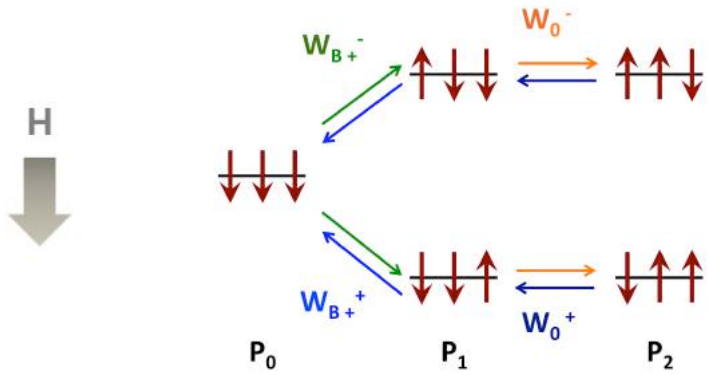

Figure III.38 Schéma cinétique à trois étapes de la relaxation d'une chaîne ouverte de 3 spins en présence d'un champ magnétique négatif fort. P_n est la probabilité associée à l'étape dans lesquels n spins ont été retournés dans la direction du champ appliqué.

Cette description mène au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_0}{dt} + 2W_{B+}^- P_0 - W_{B+}^+ P_1 = 0 \\ \dfrac{dP_1}{dt} + \left(W_0^- + W_{B+}^+\right) P_1 - 2W_{B+}^- P_0 - W_0^+ P_2 = 0 \\ \dfrac{dP_2}{dt} + W_0^+ P_2 - W_0^- P_1 = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.161)}$$

Ce système à trois variables possède une solution triviale ainsi que deux valeurs propres associées à deux temps de relaxation normalisés :

$$\frac{\tau_\pm}{\tau_0} = \frac{2}{2W_{B+}^- + W_{B+}^+ + W_0^+ + W_0^- - \sqrt{(2W_{B+}^- + W_{B+}^+ - W_0^+ - W_0^-)^2 + 4W_0^- W_{B+}^+}} \qquad \text{(III.162)}$$

Le développement de ces solutions dans les limites champ fort et basse température (à l'aide des expressions des probabilités de transition **(Tableau III.2)**) nous permet de déterminer les limites des temps de relaxation normalisés des trois modèles dynamiques :

$$(Gl) \qquad \frac{\tau_+}{\tau_0} \approx \frac{1}{2} \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx 1 \qquad \text{(III.163)}$$

$$(SK) \qquad \frac{\tau_+}{\tau_0} \approx 1 \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx 1 \qquad \text{(III.164)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{\tau_+}{\tau_0} \approx 2e^{K(2H_r-1)} \approx 2e^{\beta(2H_r-1)\frac{\Delta_\xi}{2}} \qquad \frac{\tau_-}{\tau_0} \approx 2e^{\beta H_r \Delta_\xi} \qquad \text{(III.165)}$$

Nous obtenons une expression de τ_+ s'apparentant au temps court trouvé dans le modèle précédent tandis que τ_- correspond à la valeur et à l'énergie d'activation du temps intermédiaire. Nous pouvons donc interpréter ce dernier comme le temps caractéristique associé au retournement successif de deux spins et à leur retour dans leur état initial.

Dans la limite champ négatif fort, les modèles cinétiques les plus simples nous permettent donc, à basse température, de retrouver facilement les temps de relaxation normalisés court et intermédiaire déterminés numériquement. Pour retrouver le temps long, nous devons considérer un modèle dans lequel l'aimantation de la chaîne de spins ouverte peut se retourner complétement puis revenir dans sa position initiale. Ce modèle à $(N+1)$ étapes n'est alors plus soluble analytiquement. S'il est toujours possible d'étudier ce modèle analytique avec des méthodes numériques, nous perdons la simplicité qui fait de cette approche une méthode performante d'analyse. Toutefois, ce calcul n'est pas nécessaire si l'on admet que le temps de relaxation normalisé le plus long est forcément symétrique de celui déterminé dans le cas d'un champ fort positif. En effet, celui-ci correspond à la valeur propre la plus petite du système des équations dynamiques qui est invariant par transformation de C en $-C$.

III.5.5. Conclusions sur la chaîne de spins ouverte

Dans cette partie, nous avons étudié la dynamique de relaxation de l'aimantation d'un modèle de chaîne de spins ouverte représentatif des chaînes aimants expérimentales dont l'anisotropie est grande devant l'échange (limite d'Ising). Les propriétés dynamiques ont été déterminées analytiquement et numériquement à l'aide, entre autres, de simulations Monte Carlo pour des chaînes d'une centaine de spins ce qui est de l'ordre du nombre d'unités magnétiques moyen entre deux défauts dans les chaînes expérimentales.

En l'absence de champ magnétique, nous avons retrouvé un comportement dynamique universel (i.e. indépendant du choix de la loi de probabilité) lié à la proximité du point critique $(T=0, H=0)$. Nous avons montré, numériquement et analytiquement, que le cross-over entre les régimes infini et de taille finie ainsi que la dynamique de ce dernier régime sont indépendants de la loi de probabilité considérée. En présence d'un champ magnétique faible, nous avons montré numériquement que les lois d'échelle, régissant la dépendance en champ de la fréquence normalisée en champ nul, s'appliquent aussi bien au cas de la chaîne ouverte qu'à celui de l'anneau de spins. De nouveau, nous avons mis en évidence l'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique en déterminant des coefficients de lois d'échelle très proches pour les trois modèles considérés. Expérimentalement, les mesures de la dynamique de relaxation en présence d'un champ magnétique faible sont donc riches en informations et complémentaires des mesures en champ nul. En effet, l'étude de la dépendance quadratique en champ de la fréquence normalisée permet d'obtenir simplement une estimation de l'énergie de création de paroi Δ_ξ ou encore de la taille de la chaîne N en fonction du domaine de température exploré.

En présence d'un champ magnétique positif plus conséquent, nous avons montré que les trois modèles décrivent des dynamiques très différentes. Comme dans le cas de l'anneau de spins, nous avons observé en présence d'un champ magnétique fort que l'énergie d'activation du temps de relaxation normalisé varie linéairement avec le champ dans le cas Arrhénius tandis qu'elle sature dans les deux autres modèles. En adaptant l'approche cinétique développée dans le cas de l'anneau de spins, nous avons retrouvé analytiquement ces limites simples en champ fort. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait qu'à basse température, la dynamique de relaxation est dominée par le retournement des spins en bouts de chaîne. Par ailleurs, ce scénario de relaxation explique que la dynamique est indépendante de la taille de la chaîne dans ces limites.

Nous avons également discuté le fait que ce type de relaxation n'est pas parfaitement adapté pour faire expérimentalement la différence entre les lois de probabilités car il nécessite de pouvoir renverser le champ magnétique appliqué très rapidement.

Nous nous sommes alors intéressés au cas d'un champ magnétique appliqué négatif en conservant comme condition initiale la configuration de chaîne saturée négativement. Dans cette situation, plus simple à réaliser expérimentalement, nous avons observé la présence d'un régime de relaxation rapide précédant le régime lent. Cette observation nous a conduit à étudier la relaxation de l'aimantation comme un processus à trois temps caractéristiques dont le plus long est le symétrique du temps de relaxation normalisé déterminé dans le cas d'un champ magnétique appliqué positif. Nous avons obtenu l'évolution en champ et en température de ces trois temps ainsi que leur énergie d'activation respective. En ce qui concerne le temps long, la différence entre les trois modèles dynamiques est équivalente à celle décrite dans le cas d'un champ positif. La dépendance en champ des énergies d'activation des temps de relaxation normalisés court et intermédiaire est également différente dans chacun des modèles. Dans les cas Glauber et Suzuki-Kubo nous avons trouvé que ces énergies saturent en champ fort tandis que dans le cas Arrhénius elles dépendent linéairement du champ comme dans le cas du temps long. Analytiquement, nous avons démontré à l'aide de l'approche cinétique en champ fort que ces temps court et intermédiaire sont associés au retournement des premiers spins de la chaîne suivi de leur retour dans la configuration initiale.

Ces derniers résultats constituent donc une nouvelle piste expérimentale pour la détermination de la loi de probabilité la plus adaptée à la description de la dynamique de relaxation des chaînes aimants. La difficulté de cette méthode tient dans le fait que l'analyse des données expérimentales ne peut plus se limiter à la simple détermination du temps caractéristique d'un régime mono-exponentiel dans ces conditions. Il faut alors se ramener à un paramétrage plus élaboré tenant compte de l'existence de plusieurs régimes de relaxation. En contrepartie, la détermination simultanée de plusieurs temps de relaxation permet expérimentalement d'écarter la dépendance en champ de l'énergie d'anisotropie (i.e. la dépendance en champ du préfacteur τ_0), généralement inconnue, en calculant les rapports des trois temps entre eux.

III.6. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés dynamiques de la chaîne ferromagnétique de spins d'Ising pour différents types de conditions aux limites. Grâce aux approches numériques et analytiques employées, nous avons caractérisé la dynamique de relaxation de l'aimantation via le temps de relaxation normalisé et son énergie d'activation. Ces propriétés ont été étudiées en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Nous avons également proposé des interprétations du mécanisme de relaxation mis en jeu dans la limite des champs magnétiques forts. Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus dans chacune des parties de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous sommes revenus sur l'approche de dynamique stochastique introduite par Glauber. Nous avons souligné le fait qu'en l'absence de champ magnétique, il est possible d'écrire une probabilité de transition généralisée. Celle-ci permet de résumer l'infinité de probabilités de transition satisfaisant la condition de bilan détaillé. Cette partie nous a permis d'introduire les expressions des probabilités de transition des modèles de Glauber, Suzuki-Kubo et Arrhénius, discutés dans la suite du chapitre.

Le premier cas de chaîne de spins étudié dans ce chapitre est celui de la chaîne infinie. Ce système idéal permet de s'intéresser aux propriétés dynamiques de la chaîne de spins sans se préoccuper des effets de taille finie. Lorsque le champ magnétique est nul ou faible, nous avons été en mesure de montrer, qu'à l'approximation d'équilibre local, les lois d'échelles régissant la dynamique de relaxation de l'aimantation sont universelles (*i.e.* elles ne dépendent pas du choix de la probabilité de transition). Ces résultats illustrent l'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique ($T = 0, H = 0$). D'autre part, l'effet d'un champ magnétique positif fort sur la relaxation a également été détaillé à l'approximation d'équilibre local. Dans ces conditions, pour lesquelles nous sommes loin du point critique, les dynamiques des trois modèles considérés sont très différentes. Ce dernier résultat suggère que l'application d'un champ magnétique peut être une piste intéressante pour la détermination de la loi de probabilité la mieux adaptée à la description des chaînes aimants.

Le second cas étudié dans ce chapitre est celui de l'anneau de spins. Ce système, dont les propriétés dynamiques sont généralement proches de celles de la chaîne infinie, nous permet de juger la validité de l'approximation d'équilibre local. Lorsque le champ magnétique est nul ou faible, les lois d'échelles universelles dans le régime infini sont en accord avec celles déterminées dans le cas de la chaîne infinie à l'approximation d'équilibre local. Dans le régime de taille finie et pour un champ magnétique faible, nous avons déterminé que la seconde loi d'échelle, dépendante de la taille de l'anneau de spins, est également universelle. En présence d'un champ magnétique positif fort, la relaxation de l'aimantation a été étudiée numériquement. Nous en avons déduit que la dynamique de relaxation possède une limite simple en champ positif fort spécifique à chacun des modèles considérés. Cependant, ces limites sont différentes de celles obtenues à l'approximation d'équilibre local dans le cas de la chaîne de spins infinie. Face aux limites de cette approximation en champ fort, nous avons mis en œuvre une approche cinétique de la relaxation à même de retrouver les limites simples déterminées numériquement. En complément, cette approche nous permet d'interpréter le mécanisme de relaxation de l'aimantation dans l'anneau de spins. Ainsi dans la limite basse température et champ positif fort, la dynamique de relaxation d'un anneau préalablement saturé négativement est dominée par l'étape consistant à

retourner le premier spin du système. Ces différents résultats sur la dynamique de relaxation d'un anneau de spins confirment la nécessité d'étudier l'effet du champ appliqué pour déterminer la loi de probabilité la mieux adaptée à la description des chaînes aimants.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressé à la chaîne de spins ouverte, un système proche des chaînes aimants expérimentales. Dans les régimes infini et de taille finie, lorsque le champ appliqué est nul ou faible, la dynamique de ce système est de nouveau régie par des lois d'échelles universelles. En présence d'un champ magnétique fort positif, la dynamique de relaxation est de nouveau décrite par des limites simples spécifiques du modèle dynamique considéré. Nous avons ensuite adapté l'approche cinétique au cas de la chaîne de spins ouverte. Cette approche nous a permis de retrouver analytiquement les limites simples de la dynamique en champ positif fort. Comme précédemment, cette approche a l'avantage d'apporter une interprétation du mécanisme de relaxation d'une chaîne de spins saturée négativement en présence d'un champ magnétique positif fort. Dans les limites basse température et champ fort, nous avons déterminé que la relaxation est principalement dominée par le retournement du premier spin en bout de chaîne. Ces résultats montrent que pour déterminer expérimentalement la loi de probabilité la mieux adaptée aux chaînes aimants, il faut se pencher sur l'effet du champ magnétique sur la dynamique de relaxation. Toutefois, les conditions de relaxations étudiées jusqu'ici (saturation de la chaîne de spins avec un champ négatif puis relaxation en présence d'un champ fort positif) ne sont pas aisées à mettre en œuvre expérimentalement. En réponse à ce problème, nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique négatif sur une chaîne de spins préalablement saturée négativement. Dans ce cas, la relaxation rapide de l'aimantation est caractérisée par trois temps de relaxations dans les limites champ négatif fort et basse température. De nouveau, les dynamiques des trois modèles considérés sont très différentes dans cette configuration. Au prix d'une analyse plus poussée de la dynamique de relaxation, ce protocole expérimental semble donc adapté à la détermination de la loi de probabilité la plus à même de décrire la dynamique des chaîne aimants.

D'une manière générale, ce chapitre souligne l'importance de déterminer expérimentalement l'effet du champ magnétique sur la relaxation de l'aimantation des chaînes aimants, souvent ignoré dans la littérature. En plus de permettre une caractérisation plus complète des propriétés magnétiques de ces systèmes, la connaissance des différentes dynamiques caractérisées en présence d'un champ magnétique peut s'avérer cruciale dans les potentielles applications des chaînes aimants.

III.7. Annexes

III.7.1. Méthodes numériques

III.7.1.1. Construction de la matrice des équations dynamiques

Dans cette annexe nous détaillons la méthode de programmation employée pour construire la matrice associée au système des équations dynamiques. Les explications suivantes sont illustrées par l'exemple d'un anneau de spins en présence d'un champ magnétique dans le cadre du modèle de Glauber.

Dans un premier temps, nous représentons les différentes variables dynamiques $\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_r \rangle$ sous la forme d'une séquence binaire de a_n où l'index n numérote les spins de l'anneau. Par convention, nous posons $a_n = 1$ si le spin σ_n fait partie de la variable dynamique et $a_n = 0$ si non. Nous pouvons alors associer à cette séquence binaire une valeur en base décimale. Ci-dessous cette logique est suivie pour les variables dynamiques $\langle \sigma_3 \rangle$ et $\langle \sigma_2 \sigma_3 \rangle$ dans un anneau de 5 spins :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_3 \rangle &\leftrightarrow 00100\ (base\ 2) \leftrightarrow 4\ (base\ 10) \\ \langle \sigma_2 \sigma_3 \rangle &\leftrightarrow 01100\ (base\ 2) \leftrightarrow 12\ (base\ 10) \end{aligned} \qquad \text{(III.A1)}$$

Cet exemple montre qu'en exprimant de manière binaire les entiers de 1 à (2^N), nous pouvons facilement décrire chacune des variables dynamiques de l'anneau.

L'étape suivante consiste à écrire les différentes lignes de la matrice associée au système d'équations. A titre d'exemple, nous proposons de calculer ici la 4ème ligne associée à la variable $\langle \sigma_3 \rangle$. Cette ligne nous est donnée par l'application de l'équation (III.18) :

$$\frac{d\langle \sigma_3 \rangle}{dt} = -2\langle \sigma_3 W_3(\sigma_3) \rangle \qquad \text{(III.A2)}$$

Pour simplifier la programmation, nous décomposons la probabilité de transition (III.10) dans le cas Glauber ($\rho_{Gl} = 0$) sous la forme d'une somme de terme en σ_i :

$$W_3(\sigma_3) = \frac{1}{2\tau_0}\left(1 - \frac{\gamma}{2}\sigma_2\sigma_3 - \frac{\gamma}{2}\sigma_3\sigma_4 - C\sigma_3 + \frac{\gamma C}{2}\sigma_2 + \frac{\gamma C}{2}\sigma_4\right) \qquad \text{(III.A3)}$$

Ensuite, en profitant de la description binaire de la variable dynamique et des probabilités de transition, nous effectuons l'opération (III.A2) pour chaque terme de la probabilité de transition. Pour ce faire, nous additionnons les séquences binaires des variables à multiplier et nous appliquons la fonction modulo(2) pour retrouver la séquence associée à la variable dynamique obtenue.

Pour illustrer cette étape, nous comparons le calcul formel au calcul programmé pour les six opérations de l'exemple choisi et nous complétons les termes $a_{i,j}$ de la 4ème ligne de la matrice A ainsi que le terme b_i du vecteur B contenant le second membre des équations dynamiques.

1ère opération :

$$\sigma_3 * 1 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_3$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 0\ 1\ 0\ 0 \leftrightarrow 4 \qquad \text{(III.A4)}$$

$$a_{4,4} = a_{4,4} + 1$$

2ème et 3ème opérations :

$$\sigma_3 * \sigma_2\sigma_3 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_2{\sigma_3}^2 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_2$$

$$\sigma_3 * \sigma_3\sigma_4 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_4{\sigma_3}^2 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_4$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow (0\ 0\ 2\ 1\ 0)\ \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 0\ 0\ 1\ 0 \leftrightarrow 2$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow (0\ 1\ 2\ 0\ 0)\ \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 1\ 0\ 0\ 0 \leftrightarrow 8 \qquad \text{(III.A5)}$$

$$a_{4,2} = a_{4,2} - \frac{\gamma}{2}$$

$$a_{4,8} = a_{4,8} - \frac{\gamma}{2}$$

4ème opération :

$$\sigma_3 * \sigma_3 \quad \leftrightarrow \quad 1$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 0\ 0\ 0\ 0 \leftrightarrow 0 \qquad \text{(III.A6)}$$

$$b_4 = b_4 - C$$

5ème et 6ème opérations :

$$\sigma_3 * \sigma_2\sigma_3 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_2{\sigma_3}^2 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_2$$

$$\sigma_3 * \sigma_3\sigma_4 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_4{\sigma_3}^2 \quad \leftrightarrow \quad \sigma_4$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 0\ 1\ 1\ 0 \leftrightarrow 6$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ + & + & + & + & + \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathrm{mod}(2) \leftrightarrow 0\ 1\ 1\ 0\ 0 \leftrightarrow 12 \qquad \text{(III.A7)}$$

$$a_{4,6} = a_{4,6} + \frac{\gamma C}{2}$$

$$a_{4,12} = a_{4,12} + \frac{\gamma C}{2}$$

Cette méthode est appliquée pour toutes les variables dynamiques du système afin de construire ligne par ligne la matrice et le vecteur associés au système des équations dynamiques.

III.7.1.2. Calcul de l'aimantation à l'équilibre d'un anneau de spins

Lors de la description de la méthode de simulation de type Monte Carlo, nous avons introduit la variable d'aimantation réduite δm. Le calcul de cette dernière nécessite de connaître l'aimantation à l'équilibre du système simulé. Nous détaillons ici les calculs permettant de l'obtenir dans le cas d'un anneau de spins.

Lors de la description du calcul de Marsh[13] dans le chapitre I (*cf.* §I.5.2), nous avons donné l'expression de la fonction de partition Z d'un anneau de N spins d'Ising :

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(K \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right) \qquad \text{(III.A8)}$$

Avec $\{\sigma\}$ les configurations des spins dans la chaîne. L'aimantation à l'équilibre m_{eq} de l'anneau de taille finie peut être déduite de cette fonction. Dans un premier temps, nous calculons la dérivée de la fonction de partition par rapport à la variable réduite h :

$$\left.\frac{\partial Z}{\partial h}\right|_K = \sum_{\{\sigma\}} \left(\sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right) \exp\left(K \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right) \qquad \text{(III.A9)}$$

Ces deux équations permettent de ré exprimer la valeur moyenne de $\langle \sigma_i \rangle$:

$$\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \rangle = N \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial h} \qquad \text{(III.A10)}$$

Le calcul de Marsh donne également une expression plus simple de Z :

$$Z = {\lambda_+}^N + {\lambda_-}^N \qquad \text{avec} \qquad \lambda_\pm = e^K \left(\cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}} \right) \qquad \text{(III.A11)}$$

Pour effectuer le calcul (III.A10) nous devons d'abord calculer la dérivée des paramètres $\lambda_\pm$ par rapport à h :

$$\frac{\partial \lambda_\pm}{\partial h} = \pm m_{\infty,eq} \lambda_\pm \qquad \text{avec} \qquad m_{\infty,eq} = \frac{\sinh(h)}{\sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \qquad \text{(III.A12)}$$

Avec $m_{\infty,eq}$ l'aimantation à l'équilibre de la chaîne infinie calculée dans le chapitre I (*cf.* §I.5.2). L'expression de l'aimantation à l'équilibre d'un anneau de N spins peut alors être calculée grâce à ces résultats :

$$m_{eq} = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial h} = m_{\infty,eq} \frac{{\lambda_+}^N - {\lambda_-}^N}{{\lambda_+}^N + {\lambda_-}^N} \qquad \text{(III.A13)}$$

III.7.2. Chaîne infinie

III.7.2.1. Approximation d'équilibre local en champ nul

- Intégration de l'aimantation en champ nul pour le modèle d'Arrhénius

Nous reprenons l'équation différentielle (III.58) donnant l'aimantation après le changement de variable $\sin(\theta) = m\sqrt{1-e^{-4K}}$:

$$\frac{e^{2K}\cos(\theta)+1}{\tan(\theta)\,[(1-\lambda)e^{2K}\cos(\theta)+(1+\lambda)]}\,d\theta = -\frac{(1-\gamma)(1+\rho)}{\tau_0(1-\rho)}\,dt$$

avec (III.A14)

$$\lambda = \frac{4\rho}{(1-\gamma)(1+\rho)(e^{4K}-1)}$$

Dans le cas Arrhénius ($\rho_{Ar} = u^2$), le paramètre λ est exactement égal à u. A l'aide de l'égalité $(1+u)/(1-u) = e^{2K}$, nous pouvons écrire l'équation précédente sous une forme adaptée pour la décomposer en une somme de termes simples :

$$(Ar) \qquad \frac{(1+u)\cos(\theta)+1-u}{\tan(\theta)\,(\cos(\theta)+1)(1-u^2)}\,d\theta = -\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{\tau_0(1-u^2)}\,dt \qquad \text{(III.A15)}$$

$$(Ar) \qquad \frac{1+u}{\tan(\theta)}\,d\theta - \frac{2u}{\tan(\theta)\,(\cos(\theta)+1)}\,d\theta = -\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{\tau_0}\,dt \qquad \text{(III.A16)}$$

Nous nous ramenons ensuite à une forme intégrable par le changement de variable $x = \tan(\theta/2)$:

$$(Ar) \qquad \left(\frac{1}{x} + ux - (1+u)\frac{2x}{1+x^2}\right)dx = -\frac{(1-\gamma)(1+u^2)}{\tau_0}\,dt \qquad \text{(III.A17)}$$

Nous intégrons enfin cette équation pour obtenir l'expression de l'aimantation par le biais de la variable θ :

$$(Ar) \quad u\ln\left(\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) - (1+u)\ln(\sin(\theta)) - \frac{u}{2}\tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = (1-\gamma)(1+u^2)\frac{t}{\tau_0} + cst \qquad \text{(III.A18)}$$

- Linéarisation de l'équation différentielle dans le cas général

Nous repartons de l'équation différentielle généralisée (III.57) donnant l'aimantation à l'approximation d'équilibre local :

$$\tau_0(1-\rho)\left(\frac{dm}{dt}\right) = -m\left(1-\gamma(1+\rho)+\rho\left(1-\frac{4(1-m^2)}{\left(1+\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)^2}\right)\right) \qquad \text{(III.A19)}$$

Dans la limite où l'aimantation tend vers 0, celle-ci relaxe de manière mono-exponentielle et nous pouvons linéariser l'expression précédente :

$$\frac{\tau_0}{\tau}(1-\rho) \approx 1-\gamma(1+\rho)+\rho\left[1-\frac{4}{(1+e^{2K})^2}\right] \qquad \text{(III.A20)}$$

Dans cette expression, le terme entre crochets est strictement égal à $2u-u^2$.

Nous pouvons en déduire l'expression linéarisée du temps de relaxation normalisé du modèle général :

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{(1-\rho)}{1-\gamma(1+\rho)+2\rho u-\rho u^2} = \frac{(1-\rho)}{(1-\gamma)(1-\rho u^2)} \qquad \text{(III.A21)}$$

III.7.2.2. Modèle dynamique particulier en champ nul

Nous reprenons les deux premières équations du système dynamique généralisé (III.19) dans le cas de la chaîne de spins infinie :

$$\begin{cases} \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} + \big(1-\gamma(1+\rho)\big)m + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} + \big(\rho-2\gamma(1+\rho)\big)m + 3\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle \\ \qquad\qquad + \big(2\rho-\gamma(1+\rho)\big)\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2}\rangle = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.A22)}$$

Nous pouvons élaborer un modèle dynamique particulier exactement soluble en champ nul en découplant ces deux équations du reste du système (III.19). Pour ce faire, nous choisissons de poser $2\rho = \gamma(1+\rho)$ de manière à annuler le terme dépendant de la variable dynamique $\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+2}\rangle$ dans la seconde équation. Nous obtenons ainsi un système dynamique fermé comprenant seulement deux équations :

$$\begin{cases} \tau_0(1-\rho)\dfrac{dm}{dt} + (1-2\rho)m + \rho\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \\ \tau_0(1-\rho)\dfrac{d\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle}{dt} - 3\rho m + 3\langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.A23)}$$

Ce système a pour solutions les temps de relaxation normalisés $\tau_\pm/\tau_0$:

$$\frac{\tau_\pm}{\tau_0} = \frac{1-\rho}{2-\rho\pm\sqrt{1+2\rho-2\rho^2}} \qquad \text{(III.A24)}$$

Le temps de relaxation normalisé le plus long est donné par la solution τ_- dont nous calculons la limite basse température ($\rho \approx 1-4e^{-4K}$) :

$$\frac{\tau_-}{\tau_0} \approx \frac{\exp(4K)}{6} \approx \frac{\exp\big(2\beta\Delta_\xi\big)}{4} \qquad \text{(III.A25)}$$

Le temps de relaxation normalisé de ce modèle particulier est donc très proche de ceux calculés dans les cas Glauber et Arrhénius. Malgré l'aspect complètement artificiel de ce modèle, nous retrouvons l'énergie d'activation $2\Delta_\xi$ commune aux différents modèles en champ nul. Ce résultat appuie l'argument d'universalité des propriétés dynamiques au voisinage du point critique ($T=0, H=0$) régulièrement avancé au cours de ce chapitre.

III.7.2.3. Approximation d'équilibre local en présence d'un champ magnétique

Nous présentons ici les calculs permettant de linéariser les équations différentielles (III.73) et (III.74) relatives à l'aimantation de la chaîne infinie. Le cas du modèle de Glauber ayant été traité séparément dans le Chapitre I, nous ne développerons ici que les cas Suzuki-Kubo et Arrhénius.

- Linéarisation de l'équation différentielle dans le cas Suzuki-Kubo

Nous reprenons l'équation différentielle (III.73) :

$$(SK) \qquad \tau_0\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{(1-\gamma)}{(1-\gamma^2C^2)}\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} - m\right] \left\{1-\gamma C^2 - \frac{2C(C-m)\left(1-\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)}{(1-m^2)(1+e^{4K})}\right\} \qquad \text{(III.A26)}$$

Pour pouvoir linéariser cette équation, nous remplaçons l'aimantation $m(t)$ par l'aimantation réduite δm grâce à la relation $m(t) = m_{eq} + \delta m(t)$. En premier lieu, nous linéarisons le terme entre crochets au premier ordre en δm :

$$C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} - m \approx -m_{eq} - \delta m + C\sqrt{\left({m_{eq}}^2 + \left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}\right)\left[1-\frac{2m_{eq}(e^{4K}-1)}{{m_{eq}}^2+\left(1-{m_{eq}}^2\right)e^{4K}}\delta m\right]} \qquad \text{(III.A27)}$$

La relation donnant l'aimantation à l'équilibre ainsi que le développement du terme sous la racine nous permet de simplifier l'écriture de ce terme :

$$C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} - m \approx -m_{eq} - \delta m + C\left(\frac{m_{eq}}{C}\right)\sqrt{1-\frac{2C^2(e^{4K}-1)}{m_{eq}}\delta m} \approx -\left(1+C^2(e^{4K}-1)\right)\delta m \qquad \text{(III.A28)}$$

Ce premier terme étant linéaire en δm, le terme entre accolades n'est linéarisé qu'à l'ordre 0 en δm. Le terme dépendant de m dans l'accolade devient à cet ordre :

$$\frac{2C(C-m)\left(\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}-1\right)}{(1-m^2)(e^{4K}+1)} \approx \frac{2\left(m_{eq}-C\right)^2}{\left(1-{m_{eq}}^2\right)(e^{4K}+1)} \approx \frac{2e^{4K}C^2\left(1-\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2}{(1-C^2)(e^{4K}+1)} \qquad \text{(III.A29)}$$

Nous remplaçons ces deux parties dans l'équation (III.A26) pour en déduire la fréquence de relaxation normalisée du régime mono-exponentiel à temps long :

$$(SK) \qquad \frac{\tau_0}{\tau} \approx \frac{1-\gamma+2\gamma C^2}{1-\gamma^2C^2}\left[1-\gamma C^2 - \frac{2e^{4K}C^2\left(1-\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2}{(1-C^2)(e^{4K}+1)}\right] \qquad \text{(III.A30)}$$

- Linéarisation de l'équation différentielle dans le cas Arrhénius

Nous reprenons l'équation différentielle (III.74) :

$$(Ar) \qquad \tau_0\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{1}{(1-u^2)\sqrt{1-C^2}}\left[C\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}} - m\right] \left\{1-\gamma(1+u^2)+u^2\left(1-\frac{4(1-m^2)}{\left(1+\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)^2}\right)\right\} \qquad \text{(III.A31)}$$

La linéarisation du terme entre crochets est donnée par l'équation (III.A28) Nous linéarisons le terme dépendant de m dans les accolades à l'ordre 0 en δm :

$$(Ar) \qquad \frac{4(1-m^2)}{\left(1+\sqrt{m^2+(1-m^2)\,e^{4K}}\right)^2} \approx \frac{4\left(1-{m_{eq}}^2\right)}{\left(1+\frac{m_{eq}}{C}\right)^2} \approx \frac{4e^{-4K}(1-C^2)}{\left(1-\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2} \qquad \text{(III.A32)}$$

En remplaçant les équations (III.A28) et (III.A32) dans l'équation différentielle (III.A31) nous obtenons la fréquence de relaxation normalisée associée au régime mono-exponentiel à temps long :

$$(Ar) \qquad \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\left(1+C^2(e^{4K}-1)\right)}{(1-u^2)\sqrt{1-C^2}}\left[(1+u^2)(1-\gamma) - \frac{4u^2e^{-4K}(1-C^2)}{\left(1+\sqrt{e^{-4K}+C^2(1-e^{-4K})}\right)^2}\right] \qquad \text{(III.A33)}$$

III.7.3. Anneau de spins

III.7.3.1. Approximation d'équilibre local en champ faible : effet de taille finie

Le calcul des fonctions de corrélations m_N et $\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_N$ est basé sur la méthode de Marsh décrite dans le Chapitre I (*cf.* §I.5.2). Lors du calcul, nous conservons l'effet de taille finie en gardant l'expression exacte de la fonction de partition :

$$(Gl) \qquad Z = {\lambda_+}^N + {\lambda_-}^N = {\lambda_+}^N(1+\varepsilon^N) \quad \text{avec} \quad \lambda_\pm = \cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h)+e^{-4K}} \qquad \text{(III.A34)}$$

Avec $\varepsilon = \lambda_-/\lambda_+$. La méthode de Marsh nous permet alors de déterminer les fonctions de corrélation recherchées :

$$(Gl) \qquad m_N = m_\infty \frac{1-\varepsilon^N}{1+\varepsilon^N}, \quad \langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_N = 1 + (\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_\infty - 1)\frac{1-\varepsilon^{N-1}}{1+\varepsilon^N} \quad \text{avec} \quad m_\infty = \frac{C}{\sqrt{C^2+(1-C^2)\,e^{-4K}}}, \quad \langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle_\infty = 1-(1-\varepsilon)(1-{m_\infty}^2) \qquad \text{(III.A35)}$$

Nous introduisons le paramètre $r = m_N/m_\infty = (1-\varepsilon^N)/(1+\varepsilon^N)$ dans les expressions précédentes*.

* Ce choix de paramètre revient à écrire $\varepsilon^N = (1-r)/(1+r)$

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} m_N &= m_\infty\, r \\ \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N &= \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_\infty + \left(\frac{1+\varepsilon}{2\varepsilon}\right)(1-r)(1-\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_\infty) \end{aligned} \qquad \text{(III.A36)}$$

L'étape suivante consiste à développer ces deux fonctions dans la limite des champs faibles. En premier lieu, nous donnons les développements des paramètres m_∞, ε, $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_\infty$ et r à l'ordre 2 en $h\, e^{2K}$:

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} m_\infty &\approx h\, e^{2K} \\ \varepsilon &\approx 2e^{-2K} + h^2\, e^{2K} \\ \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_\infty &\approx 1 - 2e^{-2K} + h^2\, e^{2K} \\ r &\approx \tanh(Ne^{-2K}) + \frac{N}{2}\, h^2\, e^{2K}(1-\tanh^2(Ne^{-2K})) \end{aligned} \qquad \text{(III.A37)}$$

En remplaçant dans les équations (III.A36) nous obtenons les fonctions m_N et $\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N$ développées à bas champ :

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} m_N &\approx h\, e^{2K} \tanh(Ne^{-2K}) \\ \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N &\approx \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N (h=0) + h^2\, e^{2K} \tanh(Ne^{-2K}) \\ &\qquad - Nh^2\, (1-\tanh^2(Ne^{-2K})) \\ &\text{avec} \\ \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N (h=0) &\approx 1 + 2e^{-4K} - 2e^{-2K} \tanh(Ne^{-2K}) \\ &\qquad - 2e^{-4K} \tanh(Ne^{-2K}) \end{aligned} \qquad \text{(III.A38)}$$

La fonction de corrélation à deux spins peut alors être exprimée en fonction de l'aimantation :

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N \approx \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N (m_N = 0) &+ \frac{{m_N}^2}{e^{2K} \tanh(Ne^{-2K})} \\ &- \frac{N(1-\tanh^2(Ne^{-2K}))}{e^{4K} \tanh^2(Ne^{-2K})} {m_N}^2 \end{aligned} \qquad \text{(III.A39)}$$

Enfin nous calculons le gradient $d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N / dm_N$ et nous l'exprimons en fonction de h à l'aide de l'équation (III.A38) :

$$(Gl) \qquad \begin{aligned} \frac{d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N}{dm_N} &\approx \alpha_N\, h \\ &\text{avec} \\ \alpha_N &= 2 - 2Ne^{-2K} \frac{[1-\tanh^2(Ne^{-2K})]}{\tanh(Ne^{-2K})} \end{aligned} \qquad \text{(III.A40)}$$

Nous trouvons donc que le gradient $d\langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle_N / dm_N$ est directement proportionnel à h dans la limite bas champ. Nous remarquons également que la variable $x = Ne^{-2K}$ joue le rôle de variable réduite pour le coefficient de proportionnalité α_N. Dans la limite haute température ($e^{2K} \ll N$), la variable réduite x tend vers l'infini et le coefficient α_N tend vers 2. Dans la limite basse température ($e^{2K} \gg N$), la variable réduite x tend vers 0 et le développement limité de la fonction $\tanh(x)$ permet de trouver que le coefficient α_N tend vers $(4/3)N^2 e^{-4K}$.

III.7.3.2. Correction de l'approximation d'équilibre local : généralisation à N grand

Dans la partie III.4.2.2 nous avons montré que, dans le cas d'un anneau de trois spins avec la probabilité de transition de Glauber, l'approximation d'équilibre local surestime le gradient $d\langle\sigma_i\sigma_{i+1}\rangle/dm$ d'un facteur 2. Dans le cas d'un anneau de N spins nous comparons le calcul de ce gradient par l'approche d'équilibre local à celui fait par l'approche dynamique décrite précédemment.

- Equation dynamique pour une variable paire

Nous commençons par étudier le cas d'une équation dynamique associée à la variable paire $\Gamma_n = \langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle$:

$$\tau_0\frac{d\Gamma_n}{dt} + 2\Gamma_n - 2Cm - \gamma(\Gamma_{n+1} + \Gamma_{n-1}) + \gamma C\left(\Gamma_{1,n} + \Gamma_{1,n-1}\right) = 0 \qquad \text{(III.A41)}$$

Avec la variable impaire $\Gamma_{1,n} = \langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle$. L'approche dynamique consiste à négliger le terme $d\Gamma_n/dt$ en déclarant que les variables d'un nombre pair de spins relaxent rapidement :

$$2\Gamma_n - \gamma(\Gamma_{n+1} + \Gamma_{n-1}) = 2Cm - \gamma C\left(\Gamma_{1,n} + \Gamma_{1,n-1}\right) \qquad \text{(III.A42)}$$

Nous linéarisons ensuite cette équation à l'ordre 1 en C :

$$2\frac{\delta\Gamma_n}{\delta m} - \gamma\left(\frac{\delta\Gamma_{n+1}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{n-1}}{\delta m}\right) = 2C - \gamma C\left(\frac{\delta\Gamma_{1,n}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1}}{\delta m}\right) \qquad \text{(III.A43)}$$

Dans la suite nous comparerons cette expression à celle obtenue par l'approche d'équilibre local. Dans cette approche, nous prenons l'équation (III.A41) à l'équilibre et nous la linéarisons à l'ordre 1 en C :

$$\begin{aligned} 2\frac{\delta\Gamma_{n_{eq}}}{\delta m_{eq}} - \gamma\left(\frac{\delta\Gamma_{n+1_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) &= 2C + 2m_{eq}\frac{\delta C}{\delta m_{eq}} \\ &-\gamma\left(\Gamma_{1,n_{eq}} + \Gamma_{1,n-1_{eq}}\right)\frac{\delta C}{\delta m_{eq}} - \gamma C\left(\frac{\delta\Gamma_{1,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) \end{aligned} \qquad \text{(III.A44)}$$

La première équation du système dynamique (III.91) étant valide quelque soit la taille de l'anneau de spins, la relation suivante reste vérifiée :

$$\frac{\delta m_{eq}}{\delta C} = \frac{m_{eq}}{C} \qquad \text{(III.A45)}$$

Nous remplaçons cette relation dans l'équation (III.A44) :

$$\begin{aligned} 2\frac{\delta\Gamma_{n_{eq}}}{\delta m_{eq}} - \gamma\left(\frac{\delta\Gamma_{n+1_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) \\ = 4C - \gamma C\left(\frac{\Gamma_{1,n_{eq}}}{m_{eq}} + \frac{\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) \end{aligned} \qquad \text{(III.A46)}$$

Cette expression ne peut être comparée à sa version dynamique (III.A43) qu'après avoir établi la relation existant entre les rapports $\Gamma_{1,n_{eq}}/m_{eq}$ et $\delta\Gamma_{1,n_{eq}}/\delta m_{eq}$. Afin de déterminer celle-ci, il faut étudier le cas de l'équation dynamique de la variable impaire.

- <u>Equation dynamique pour une variable impaire</u>

Nous écrivons l'équation dynamique associée à la variable dynamique $\Gamma_{1,n}$:

$$\tau_0 \frac{d\Gamma_{1,n}}{dt} + 3\Gamma_{1,n} - \gamma m - \frac{\gamma}{2}\left(\Gamma_{2,n} + \Gamma_{2,n-1} + \Gamma_{1,n-1} + \Gamma_{1,n+1}\right) + Cf(paire) = 0 \quad \text{(III.A47)}$$

Avec $\Gamma_{2,n} = \langle \sigma_{i-2}\sigma_i\sigma_{i+n} \rangle$ et $f(paire)$ une fonction résumant la somme des fonctions paires de l'équation dynamique. A l'ordre 1 en C, ce dernier terme peut être négligé.

L'approche dynamique conduit à l'expression linéarisée suivante :

$$\left(3 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)\delta\Gamma_{1,n} - \gamma\delta m - \frac{\gamma}{2}\left(\delta\Gamma_{2,n} + \delta\Gamma_{2,n-1} + \delta\Gamma_{1,n-1} + \delta\Gamma_{1,n+1}\right) = 0 \quad \text{(III.A48)}$$

Dans la limite champ faible, nous pouvons approximer le temps de relaxation normalisé par sa valeur en champ nul. Le temps de relaxation normalisé étant grand dans cette limite, le terme τ_0/τ est donc négligeable dans l'équation précédente :

$$3\frac{\delta\Gamma_{1,n}}{\delta m} = \gamma + \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\delta\Gamma_{2,n}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{2,n-1}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{1,n+1}}{\delta m}\right) \quad \text{(III.A49)}$$

Dans la suite nous comparerons cette expression à celle obtenue par l'approche d'équilibre local. Dans cette approche, nous prenons l'équation (III.A47) à l'équilibre :

$$3\frac{\Gamma_{1,n_{eq}}}{m_{eq}} = \gamma + \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\Gamma_{2,n_{eq}}}{m_{eq}} + \frac{\Gamma_{2,n-1_{eq}}}{m_{eq}} + \frac{\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{m_{eq}} + \frac{\Gamma_{1,n+1_{eq}}}{m_{eq}}\right) \quad \text{(III.A50)}$$

Nous linéarisons cette équation :

$$3\frac{\delta\Gamma_{1,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} = \gamma + \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\delta\Gamma_{2,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{2,n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n+1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) \quad \text{(III.A51)}$$

Ces équations devant être compatibles, nous en déduisons directement les relations suivantes entre les variables dynamiques impaires :

$$\frac{\delta\Gamma_{1,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} = \frac{\Gamma_{1,n_{eq}}}{m_{eq}} \quad \text{et} \quad \frac{\delta\Gamma_{2,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} = \frac{\Gamma_{2,n_{eq}}}{m_{eq}} \quad \text{(III.A52)}$$

D'autre part, en comparant les équations (III.A49) et (III.A51) nous remarquons que les approches dynamique et d'équilibre local mènent à la même expression linéarisée de l'équation dynamique de la variable impaire, soit :

$$\left(\frac{\delta\Gamma_{1,n}}{\delta m}\right)_{Dynamique} = \left(\frac{\delta\Gamma_{1,n}}{\delta m}\right)_{Equilibre\ local} \quad \text{(III.A53)}$$

- <u>Retour à l'équation dynamique pour une variable paire</u>

Nous revenons alors à l'équation d'équilibre linéarisée (III.A46) de la variable dynamique paire Γ_n et nous y remplaçons la relation (III.A52) :

$$(EL) \qquad 2\frac{\delta\Gamma_{n_{eq}}}{\delta m_{eq}} - \gamma\left(\frac{\delta\Gamma_{n+1_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) = 4C - 2\gamma C\left(\frac{\delta\Gamma_{1,n_{eq}}}{\delta m_{eq}} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1_{eq}}}{\delta m_{eq}}\right) \quad \text{(III.A54)}$$

Pour rappel, nous avons également calculé la version dynamique de cette équation :

$$(Dyn) \qquad 2\frac{\delta\Gamma_n}{\delta m} - \gamma\left(\frac{\delta\Gamma_{n+1}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{n-1}}{\delta m}\right) = 2C - \gamma C\left(\frac{\delta\Gamma_{1,n}}{\delta m} + \frac{\delta\Gamma_{1,n-1}}{\delta m}\right) \quad \text{(III.A55)}$$

La comparaison des deux équations permet de mettre en évidence une différence de facteur 2 sur les termes dépendants du paramètre C. L'étape suivante consiste alors à comprendre comment évoluent les séries des $\delta\Gamma_n/\delta m$ et des $\delta\Gamma_{1,n}/\delta m$ pour simplifier les équations précédentes.

- <u>Série $\delta\Gamma_n/\delta m$</u>

Le calcul suivant étant fait exclusivement à l'équilibre, nous omettrons l'indice eq dans le développement. Dans le cas d'une chaîne infinie, l'expression variable dynamique $\Gamma_{n\infty} = \langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle_\infty$ à l'équilibre est donnée par Marsh[13] :

$$\Gamma_{n\infty} = {m_\infty}^2 + (1 - {m_\infty}^2)\varepsilon^n \quad \text{avec} \quad \begin{array}{c} m_\infty = \dfrac{C}{\sqrt{C^2 + (1 - C^2)\, e^{-4K}}} \\ \varepsilon = \dfrac{\cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}}{\cosh(h) \pm \sqrt{\sinh^2(h) + e^{-4K}}} \end{array} \qquad \text{(III.A56)}$$

Nous calculons ensuite le gradient $d\Gamma_{n\infty}/dm_\infty$:

$$\frac{d\Gamma_{n\infty}}{dm_\infty} = 2m_\infty(1 - \varepsilon^n) + (1 - {m_\infty}^2)n\varepsilon^{n-1}\frac{d\varepsilon}{dm_\infty} \qquad \text{(III.A57)}$$

Nous développons ensuite cette équation au premier ordre en C :

$$\frac{d\Gamma_{n\infty}}{dm_\infty} \approx 2m_\infty(1 - u^n) + nu^{n-1}\frac{d\varepsilon}{dm_\infty} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{c} \varepsilon \approx u \\ m_\infty \approx Ce^{2K} \end{array} \qquad \text{(III.A58)}$$

Cette équation est résolue exactement dans la littérature[8] dans le cas particulier $n = 1$:

$$\frac{d\Gamma_{1\infty}}{dm_\infty} = 2m_\infty(1 - u) + \frac{d\varepsilon}{dm_\infty} = 2C \qquad \text{(III.A59)}$$

En remplaçant dans cette équation l'expression de m_∞ en champ faible, nous pouvons déterminer la valeur du gradient $d\varepsilon/dm_\infty$à basse température :

$$\frac{d\varepsilon}{dm_\infty} \approx -2C \qquad \text{(III.A60)}$$

Nous introduisons ce résultat dans l'équation (III.A58) à la limite basse température :

$$\frac{d\Gamma_{n\infty}}{dm_\infty} \approx 2Ce^{2K}(1 - u^n) - 2C\, nu^{n-1} \qquad \text{(III.A61)}$$

Nous pouvons alors déterminer l'évolution de la série $d\Gamma_{n\infty}/dm_\infty$ en fonction de n grâce à la quantité $a_n = (1/C)\, d\Gamma_{n\infty}/dm_\infty$:

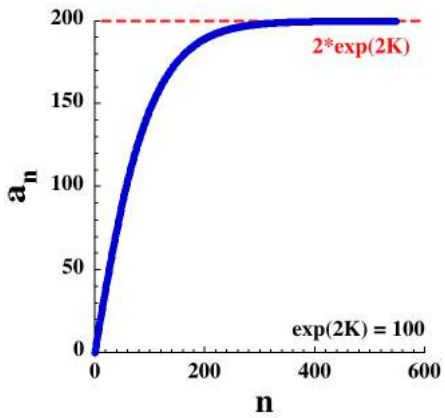

Figure III.A1 Evolution de la série $d\Gamma_{n\infty}/dm_\infty$ à l'équilibre pour une température et un champ fixé

Cette quantité sature lorsque $n \gg e^{2K}$. Ce résultat nous permet de conclure que dans cette limite, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{d\Gamma_{n\infty}}{dm_\infty} \approx \frac{d\Gamma_{n+1\infty}}{dm_\infty} \approx \frac{d\Gamma_{n-1\infty}}{dm_\infty} \qquad \text{(III.A62)}$$

- <u>Série $\delta\Gamma_{1,n}/\delta m$</u>

De nouveau, nous omettrons l'indice eq dans le développement de ce calcul à l'équilibre. Dans le cas d'une chaîne infinie, l'expression de la variable $\Gamma_{1,n_\infty} = \langle\sigma_{i-1}\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle_\infty$ à l'équilibre est donnée par Marsh[13] :

$$\Gamma_{1,n_\infty} = {m_\infty}^3 + (1 - {m_\infty}^2)m_\infty(\varepsilon + \varepsilon^n - \varepsilon^{n+1}) \qquad \text{(III.A63)}$$

Nous calculons ensuite le gradient $d\Gamma_{1,n_\infty}/dm_\infty$ que nous développons au premier ordre en C dans la limite basse température:

$$\frac{d\Gamma_{1,n_\infty}}{dm_\infty} \approx \varepsilon + \varepsilon^n - \varepsilon^{n+1} \approx u \qquad \text{(III.A64)}$$

- <u>Retour aux équations de $\delta\Gamma_n/\delta m$:</u>

A partir des relations (III.A62) et (III.A64) sur les séries des $\delta\Gamma_n/\delta m$ et $\delta\Gamma_{1,n}/\delta m$ nous pouvons simplifier les équations (III.A55) et (III.A54) issues des deux approches dans les limites bas champ et basse température :

$$(Dyn) \qquad 2(1-\gamma)\frac{\delta\Gamma_\infty}{\delta m} = 2C - 2\gamma C\frac{\delta\Gamma_{1,\infty}}{\delta m} \qquad \text{(III.A65)}$$

$$(EL) \qquad 2(1-\gamma)\frac{\delta\Gamma_{\infty eq}}{\delta m_{eq}} = 4C - 4\gamma C\frac{\delta\Gamma_{1,\infty eq}}{\delta m_{eq}} \qquad \text{(III.A66)}$$

Nous avons montré précédemment que le calcul du gradient $\delta\Gamma_{1,n}/\delta m$ dans les deux approches conduit au même résultat (III.A53) . Ce résultat, combiné aux équations précédentes, permet donc de déduire que le gradient $\delta\Gamma_\infty/\delta m$ est deux fois plus grand dans l'approche dynamique que dans celle de l'équilibre local lorsque n tend vers l'infini.

$$\left(\frac{\delta\Gamma_\infty}{\delta m}\right)_{Dynamique} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\Gamma_\infty}{\delta m}\right)_{Equilibre\ local} \qquad \text{(III.A67)}$$

L'existence de ce facteur correctif a été mise en évidence numériquement pour le gradient $\delta\Gamma_1/\delta m$. Nous pouvons donc raisonnablement penser que les relations de récurrence des équations (III.A54) et (III.A55) conduisent à ce même facteur correctif quelque soit n.

III.7.3.3. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius

La **Figure III.14 c2** présente la relaxation de l'aimantation d'un anneau de 100 spins en présence d'un champ magnétique fort dans le cas Arrhénius. Celle-ci montre que, pour une température réduite $\beta\Delta_\xi = 2K = 6$, le régime mono-exponentiel ne domine pas la relaxation dans le domaine de δm considéré. Des simulations numériques effectuées à des températures plus faibles permettent de montrer que la relaxation de l'aimantation en champ fort redevient mono-exponentielle dans le cas Arrhénius à partir de $\beta\Delta_\xi = 2K = 8$ pour un champ réduit de l'ordre de 1 :

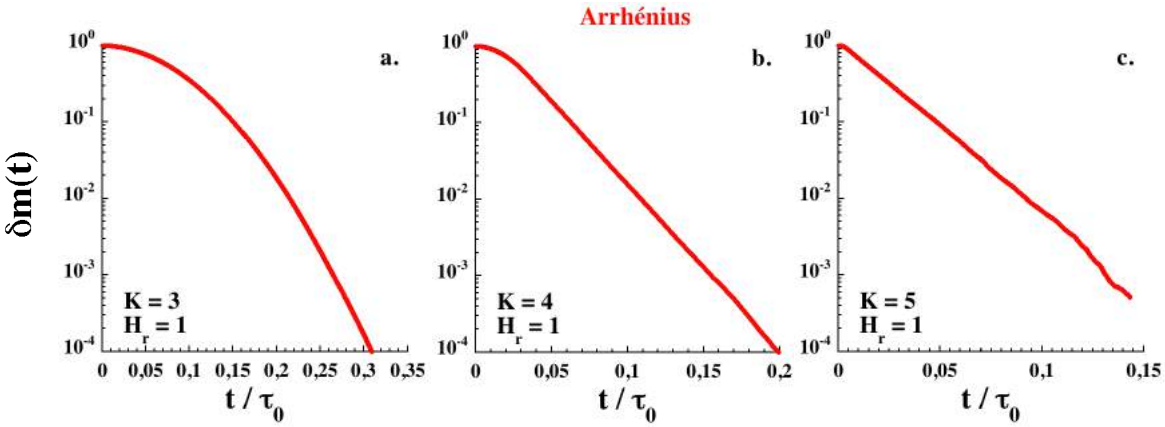

Figure III.A2 Relaxation de l'aimantation d'un anneau de 100 spins à basses températures en présence d'un fort champ magnétique dans le cas Arrhénius.

III.7.4. Chaîne de spins ouverte

III.7.4.1. Courbes de relaxation de l'aimantation en champ fort positif dans le cas Arrhénius

La **Figure III.26 c2** présente la relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins en présence d'un champ magnétique fort dans le cas Arrhénius. Celle-ci montre que, pour une température réduite $\beta\Delta_\xi = 2K = 6$, le régime mono-exponentiel ne domine pas la relaxation dans le domaine de δm considéré. Des simulations numériques effectuées à des températures plus faibles permettent de montrer que la relaxation de l'aimantation en champ fort redevient mono-exponentielle dans le cas Arrhénius à partir de $\beta\Delta_\xi = 2K = 8$ pour un champ réduit de l'ordre de 1 :

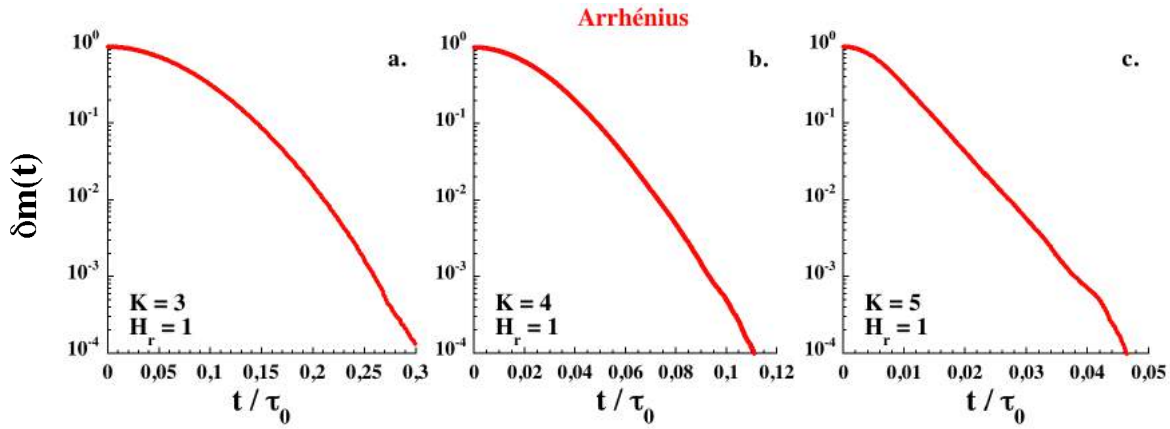

Figure III.A3 Relaxation de l'aimantation d'une chaîne ouverte de 100 spins à basses températures en présence d'un fort champ magnétique dans le cas Arrhénius.

III.7.4.2. Modèle de cinétiques en parallèle

Dans la partie III.5.3.2, nous avons développé un modèle cinétique en champ fort décrivant la relaxation d'une chaîne de spins ouverte d'un état saturé négativement vers l'état d'équilibre pour lequel tous les spins ont été retournés. Ce modèle nous a permis de retrouver analytiquement le temps de relaxation normalisé obtenu numériquement dans les cas Glauber et Suzuki-Kubo. Cependant, dans le cas Arrhénius, ce modèle n'est satisfaisant qu'à très basse température (typiquement $\Delta_\xi/k_BT > 10$).

Pour y remédier, nous proposons un modèle cinétique plus élaboré permettant de tenir compte du retournement d'un spin dans la chaîne au cours de la première étape de la cinétique. Le modèle le plus simple pour y parvenir est de mettre en parallèle la cinétique de la chaîne de spins ouverte en champ fort avec celle d'un anneau de $(N-2)$ spins dans la même limite. La constante de vitesse effective d'une telle cinétique parallèle pour une chaîne N spins est alors directement donnée par la somme des constantes de vitesse de la chaîne ouverte et de l'anneau de spins* :

$$\lambda_{parallèle,N} = \lambda_{chaîne\ ouverte} + \lambda_{anneau,N-2} \qquad \text{(III.A68)}$$

Nous pouvons donc en déduire le temps de relaxation normalisé associé au modèle de cinétiques parallèles :

$$\frac{\tau_{parallèle,N}}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_0}\frac{\tau_{chaîne\ ouverte} * \tau_{anneau,N-2}}{\tau_{chaîne\ ouverte} + \tau_{anneau,N-2}} \qquad \text{(III.A69)}$$

A partir de cette équation et des temps de relaxation normalisés τ_-/τ_0 de la chaîne ouverte (III.146) et de l'anneau de $(N-2)$ spins (III.114), nous pouvons calculer celui du modèle de cinétiques parallèles. Nous comparons ensuite ce résultat à ceux obtenus par le modèle de chaîne ouverte dans le cas Arrhénius **(Figure III.A4)**.

* L'indice donnant la taille de la chaîne pour la cinétique de chaîne finie en champ fort n'est pas spécifié puisque nous avons montré que le nombre de spins n'intervient pas dans le calcul du temps de relaxation.

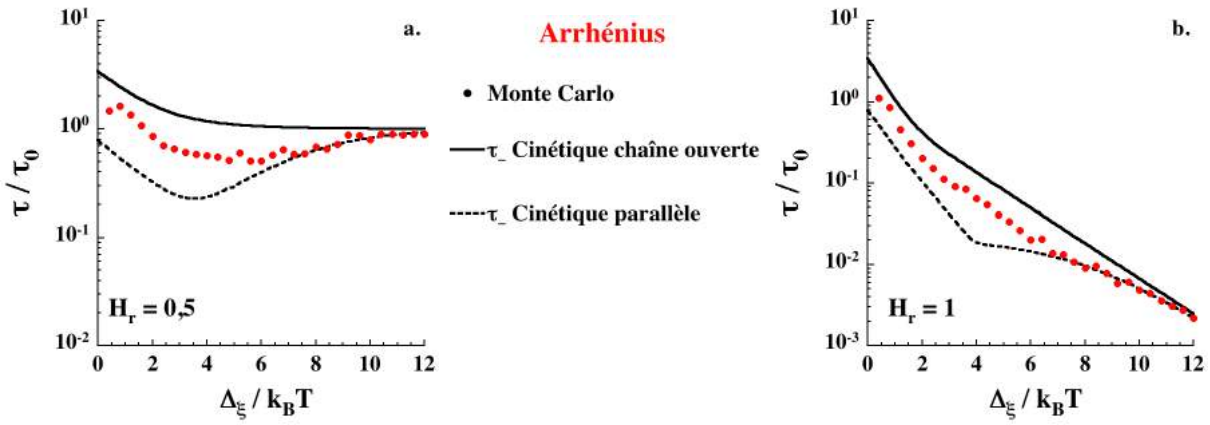

Figure III.A4 Comparaison des modèles de cinétiques parallèles et de chaîne ouverte dans le cas Arrhénius avec le temps de relaxation normalisé du régime à temps long obtenu par simulation Monte Carlo.

Le modèle de cinétiques parallèles permet donc d'obtenir un très bon accord entre l'approche analytique et les résultats numériques à partir de $\Delta_\xi/k_BT = 6$. Ce résultat met en évidence l'effet important associé au retournement d'un spin dans la chaîne à la première étape de la relaxation malgré le fait que ce retournement soit moins favorable énergétiquement que celui d'un spin en bout de chaîne.

Le temps de relaxation normalisé dans la limite champ fort et très basse température est naturellement identique à celui déterminé précédemment car dans cette limite, $\tau_{chaîne} \ll \tau_{anneau,N-2}$ ce qui fait tendre $\tau_{parallèle,N}$ vers la valeur de $\tau_{chaîne}$ (III.A69) .

III.8. Bibliographie

(1) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).

(2) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini et M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1760 (2001).

(3) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita et C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002).

(4) H. Miyasaka et R. Clerac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1725 (2005).

(5) M. Suzuki et R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 51 (1968).

(6) H. W. Huang, *Phys. Lett.* **A 48**, 395 (1974).

(7) H. W. Huang, *Phys. Rev. A* **8**, 2553 (1973).

(8) C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa et H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **76**, 214422 (2007).

(9) J. H. Luscombe, M. Luban et J. P. Reynolds, *Phys. Rev. E* **53**, 5852 (1996).

(10) C. Coulon, Travaux non publiés.

(11) K. Binder et D. W. Heermann, "*Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1988).

(12) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

(13) J. S. Marsh, *Phys. Rev.* **145**, 251 (1966).

(14) F. Matsubara, K. Yoshimura et S. Katsura, *Can. J. Phys.* **51**, 1053 (1973).

(15) Y. Saito et R. Kubo, *J. Stat. Phys.* **15**, 233 (1976).

(16) G. Schwarz, *J. Mol. Biol.* **11**, 64 (1965).

(17) A. Baumgartner et K. Binder, *J. Chem. Phys.* **70**, 429 (1979).

(18) K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering et F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **15**, 317 (2000).

(19) G. Schwarz, *Biopolymers* **6**, 873 (1968).

(20) A. Baumgartner et K. Binder, *J. Stat. Phys.* **18**, 423 (1978).

(21) C. Coulon, R. Clerac, L. Lecren, W. Wernsdorfer et H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **69**, 132408 (2004).

(22) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon et R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3090 (2005).

(23) L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M. A. Novak, M. G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli et A. Vindigni, *Phys. Rev. Lett.***92**, 207204 (2004).

(24) A. Vindigni, L. Bogani, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Rettori et M. A. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 297 (2004).

Conclusions générales et perspectives

Parmi la grande variété de composés mis en avant par la communauté du magnétisme moléculaire ces dernières années, les chaînes aimants constituent l'une des voies les plus prometteuses pour l'élaboration de matériaux susceptibles de stocker l'information à l'échelle moléculaire. Au delà de cet aspect applicatif, nous avons souligné l'intérêt fondamental qu'elles représentent pour l'étude des propriétés magnétiques des chaînes de spins. Au cours de ce travail de thèse, nous avons approfondi la description des propriétés statiques et dynamiques de ces chaînes aimants.

Dans le chapitre II, nous avons étudié les propriétés statiques des parois qui séparent les domaines d'aimantation dans la chaîne de spins. Les parois jouent un rôle important dans la relaxation lente de l'aimantation des chaînes de spins. De ce fait, la connaissance précise de leurs propriétés statiques est un prérequis nécessaire à l'interprétation des propriétés dynamiques des chaînes aimants. Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé la forme et l'énergie des parois associées à deux des topologies magnétiques recensées dans les chaînes aimants : la chaîne ferrimagnétique mixte et la chaîne cantée.

Dans les deux cas, nous avons comparés leurs propriétés statiques à celles de la chaîne ferromagnétique régulière. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait qu'il n'y a jamais de parois strictement étroites (type Ising) dans les chaînes mixtes et cantées. Le critère $D/J > 4/3$ couramment utilisé dans le cas de la chaîne régulière pour définir l'existence de parois strictement étroites n'est donc plus applicable dans ces deux topologies. En ce qui concerne la chaîne cantée, l'énergie de paroi dépend fortement de l'angle de canting lorsque celui-ci est supérieur à 30°. En particulier, l'estimation de l'énergie de paroi via la « limite d'Ising » est très inférieure à celle déterminée numériquement lorsque le rapport D/J est de l'ordre de 1. Ce résultat souligne l'importance de déterminer précisément l'énergie de paroi à l'aide de méthodes numériques avant toute interprétation des propriétés statiques d'une chaîne aimant cantée.

Le résultat le plus original issu de l'étude de la chaîne cantée concerne le cas d'un angle de canting exactement égal à 45°. Dans cette configuration particulière, il existe quatre types de domaines dont les aimantations respectives sont d'orientations différentes. Ce système à quatre états distincts peut donc se révéler intéressant dans une optique d'optimisation du stockage de l'information. Par ailleurs, la synthèse d'une telle chaîne aimant permettrait de vérifier les prédictions théoriques présentées dans ce manuscrit.

Lorsque l'angle de canting est proche de 45°, nous avons mis en évidence l'existence de différents types de parois séparés par une cascade de transitions de phases du premier ordre. A l'heure actuelle, il semble difficile de confirmer expérimentalement ce diagramme de phases puisque l'angle de canting ainsi que le rapport D/J sont des quantités fixées, intrinsèques à la chaîne aimant étudiée. En ce sens, l'élaboration d'une série de composés dont les paramètres d'échange ou d'anisotropie seraient modulés par chimie fine lors de leur synthèse constituerait un premier pas vers l'étude expérimentale de ce diagramme de phases.

Nous terminerons les perspectives associées aux résultats du chapitre II en rappelant que les calculs qui y sont présentés sont menés à température nulle. De ce fait, il serait intéressant de calculer de la dépendance en température de ces propriétés à

l'aide, par exemple, d'une méthode de type « matrice de transfert ». A titre d'exemple, ce calcul permettrait de déterminer si la longueur de corrélation est affectée par la présence de plusieurs types de défauts d'énergies similaires dans le cas de la chaîne cantée. D'autre part, ces calculs pourraient s'avérer très utiles dans le domaine du stockage de l'information par procédé « racetrack », dans lequel ce sont les parois qui permettent de coder l'information.

Le chapitre III de ce manuscrit concerne la détermination des propriétés dynamiques de la chaîne régulière de spins d'Ising. Nous avons rappelé qu'il existe une infinité de modèles dynamiques d'Ising compatibles avec les propriétés de la chaîne à l'équilibre. En conséquence, il est nécessaire de choisir un modèle dynamique avant de discuter les propriétés de relaxation de l'aimantation d'une chaîne aimant. Face à ce constat, notre principale motivation était de définir une approche à même de déterminer expérimentalement le modèle dynamique le plus adapté à la description des chaînes aimants. Dans ce but, nous avons étudié la relaxation de l'aimantation pour chaque modèle, en l'absence puis en présence d'un champ magnétique appliqué.

Jusqu'à présent, l'effet d'un champ magnétique sur la relaxation de l'aimantation était déterminé par le biais d'approximations telle que l'approximation d'équilibre local. Les quelques études expérimentales discutant de l'effet du champ sur la relaxation des chaînes aimants ont permis de valider cette approximation dans la limite des champs magnétiques faibles. Dans un premier temps nous avons considéré le cas d'une chaîne de spins infinie, étudiée à l'approximation d'équilibre local, ainsi que celui d'un anneau de spins de taille finie, étudié numériquement. En comparant les dynamiques de ces deux systèmes, nous avons montré que cette approximation n'était plus valable en présence d'un fort champ magnétique.

En ce qui concerne les différents modèles étudiés, nous avons montré que les propriétés dynamiques de l'anneau de spins d'Ising sont universelles lorsque le champ magnétique appliqué est nul ou faible. Dans le cas d'un champ magnétique fort, nous avons mis en évidence l'existence de comportements dynamiques spécifiques à chaque modèle considéré. Au vu de ces résultats, il serait fondamentalement intéressant d'étudier d'un point de vue expérimental les propriétés dynamiques d'un anneau de spins d'Ising.

D'autre part, les anneaux de spins peuvent devenir un atout majeur dans les applications de stockage de l'information. En effet, nous avons montré qu'en l'absence de champ magnétique, le temps de relaxation de l'aimantation d'un anneau de spins est indépendant de la taille de celui-ci, tandis qu'il est inversement proportionnel à celle-ci en présence d'un champ magnétique. Ces propriétés favorisent donc nettement l'utilisation d'anneaux de spins de taille réduite pour le stockage de l'information, aussi bien pour la durée de vie de l'état aimanté que pour le faible volume de l'unité magnétique obtenue. La synthèse et la caractérisation d'anneaux de spins possédant une forte anisotropie magnétique uni-axiale ainsi que des interactions magnétiques limitées aux premiers voisins se révéleraient donc utiles pour vérifier ces prédictions théoriques.

Nous avons clos ce chapitre de dynamique par l'étude de la chaîne de spins ouverte, un système proche des chaînes aimants expérimentales. Dans le cas d'un champ magnétique appliqué nul ou faible, les propriétés dynamiques de la chaîne de spins ouverte sont cohérentes avec les résultats expérimentaux connus de la chaîne aimant Mn_2Fe. Comme dans le cas de l'anneau de spins, nous avons montré que l'application d'un champ magnétique fort permet de différencier les trois modèles dynamiques

considérés. D'autre part, la modélisation de la dynamique de l'aimantation par une approche cinétique nous a permis de mettre en évidence le fait que la relaxation est dominée par le retournement des spins en bouts de chaîne dans les limites champ fort positif et négatif. Dans le premier cas (champ fort positif), les conditions de relaxations étudiées théoriquement semble difficiles à mettre en œuvre expérimentalement. Au contraire, les conditions associées au cas du champ fort négatif peuvent être reproduites expérimentalement. Au prix d'une analyse plus poussée de la relaxation de l'aimantation (tenant compte de trois temps caractéristiques), ce protocole expérimental semble être la meilleure solution pour déterminer le modèle dynamique le mieux adapté à la description des chaînes aimants.

Outre cette détermination expérimentale, le travail présenté dans ce chapitre peut être poursuivi en complexifiant le modèle de chaîne de spins ouverte. L'une des premières modifications à apporter à ce modèle est inspirée du fait que la dynamique de relaxation est dominée par le retournement des spins en bout de chaîne dans la limite champ fort. A partir de ce résultat, nous pensons qu'il serait intéressant d'étudier l'influence de l'anisotropie du spin en bout de chaîne sur cette dynamique de relaxation. Cette approche se base sur l'hypothèse raisonnable que l'environnement du spin effectif à l'extrémité d'une chaîne aimant peut être différent de celui d'un spin dans la chaîne. Une telle modification du modèle de chaîne ouverte pourrait entraîner un décalage sur l'énergie d'activation attendue dans la limite champ fort. Si tel est le cas, il serait alors possible de déterminer la différence d'anisotropie entre les deux types de spins.

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la topologie magnétique la plus simple : la chaîne ferromagnétique régulière de spins d'Ising. A l'instar des propriétés statiques, nous espérons que les résultats obtenus dans cette limite simple puissent être appliqués à des chaînes de topologies plus complexes, malgré l'absence de parois strictement étroites dans ces dernières.

Comme nous l'avons montré au cours de ce manuscrit, les propriétés statiques et dynamiques des chaînes aimants constituent un vaste sujet de recherche dans lequel il reste encore beaucoup à faire. La meilleure compréhension de ces propriétés est d'autant plus importante du fait que la communauté du magnétisme moléculaire s'intéresse déjà à développer des chaînes aimants multifonctionnelles possédant des propriétés photoactives, de transfert d'électrons ou encore de conversion de spins.