



**TRAVAUX DIRIGÉS**  
**DE MODÉLISATION NUMÉRIQUE**

**Master deuxième année PFA-PFIQMC**

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER**

**Méthodes Monte Carlo**

*Année universitaire 2024-2025  
Université Paul Sabatier  
118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE, France.*



# Table des matières

<b>I Etude de la transition de phase ferro-paramagnétique avec le modèle d'Ising bidimensionnel</b>	<b>5</b>
1 Transition de phase et phénomènes critiques : généralités . . . . .	5
2 Phénomènes critiques et modèle d'Ising . . . . .	5
3 Etude numérique du modèle d'Ising bidimensionnel en champ nul par méthode Monte Carlo . . . . .	7
4 Résultats . . . . .	8
<b>II Etude du vieillissement avec une dynamique markovienne du modèle d'Ising (difficile)</b>	<b>9</b>
1 Physique statistique hors équilibre et phénomène de vieillissement . . . . .	9
2 Ferromagnétique trempé et modèle d'Ising cinétique . . . . .	10
2.1 Le modèle d'Ising . . . . .	10
2.2 Brisure de l'invariance par translation dans le temps . . . . .	10
2.3 Théorème fluctuation-dissipation et sa violation . . . . .	10
3 Etude numérique de phénomène hors équilibre dans les systèmes magnétiques . . . . .	12
4 Résultats . . . . .	12
4.1 Relaxation sous champ magnétique non nul . . . . .	12
4.2 Phénomène de vieillissement dans les ferromagnétiques trempés : violation du théorème fluctuation-dissipation . . . . .	13
<b>III Transition du premier ordre : le modèle d'Ising sous champ</b>	<b>15</b>
1 Transition de phase du premier ordre . . . . .	15
2 Etude numérique . . . . .	16
3 Résultats . . . . .	16
<b>IV Adsorption de molécules sur une surface</b>	<b>19</b>
1 Surface homogène . . . . .	19
1.1 Présentation du problème . . . . .	19
1.2 Questions . . . . .	19
2 Surface structurée . . . . .	20
2.1 Questions . . . . .	20
<b>A générateur de nombres "aléatoires"</b>	<b>23</b>

## **Consignes pour la rédaction du projet numérique**

Ce projet numérique constitue le contrôle terminal. Le choix du projet numérique se fera en concertation avec l'enseignant et les étudiants. Ces derniers travailleront en binôme durant les travaux pratiques sur ordinateur et devront rendre un compte-rendu par binôme (un rapport de 4 pages maximum).

Ce compte rendu pourra contenir une (petite) introduction sur le problème et éventuellement une description de la méthode Monte Carlo utilisé dans le projet.

Concernant les différents exercices, il faut répondre aux questions, donner les résultats. Les figures éventuellement jointes doivent être commentées (avec légendes et mention de ce qui est montré). Pour la conclusion, il serait bienvenu d'effectuer un petit résumé des résultats principaux et des points que vous estimez importants.

Il n'est absolument pas nécessaire de faire tous les exercices. Il est préférable de bien élaborer une partie des exercices, au lieu de toucher superficiellement à toutes les questions.

# Chapitre I

## Etude de la transition de phase ferro-paramagnétique avec le modèle d'Ising bidimensionnel

### 1 Transition de phase et phénomènes critiques : généralités

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre  $F = U - TS$  d'un système canonique est minimum. Ce minimum est réalisé d'une part en diminuant l'énergie  $U$ , ce qui correspond à une tendance à l'ordre, d'autre part en augmentant l'entropie  $S$ , ce qui correspond à une tendance au désordre. Compte tenu du facteur de température  $T$  devant l'entropie, on passera d'un état désordonné à haute température à un système ordonné à basse température. Dans le cas d'un système en interaction, l'apparition de l'ordre est un phénomène critique caractérisé par le développement de singularités dans certaines fonctions thermodynamiques. Celles-ci divergent ou présentent des discontinuités au point critique.

Ce type de comportement n'apparaît rigoureusement que dans la limite thermodynamique correspondant à un nombre de moments infini pour un système magnétique, ou à un nombre de particules  $N$  et de volume  $V$  infinis avec le rapport  $\rho = N/V$  restant fini pour un fluide. Ce comportement singulier résulte de l'aspect coopératif de la mise en ordre. Les interactions, généralement à courte portée, propagent l'ordre de proche en proche à longue distance.

En général, la phase ordonnée stable à basse température est de symétrie plus basse que la phase désordonnée. Elle ne possèdent alors pas toutes les symétries de l'hamiltonien du système. On dit que le système présente une brisure spontanée de symétrie. L'ordre est mesuré par un paramètre d'ordre (dans les systèmes magnétiques, ce sera l'aimantation par site), de densité nulle dans la phase désordonnée et non nulle dans la phase ordonnée. En général, elle est normée à 1 pour  $T = 0$ .

On dit qu'une transition de phase et du  $n$ ème ordre si les  $n - 1$  premières dérivées de l'enthalpie libre par rapport au champ conjugué au paramètre d'ordre (dans les systèmes magnétiques ce sera le champ magnétique  $H$ ) sont continues. Par exemple, un système magnétique présente une transition du premier ordre si l'enthalpie libre est continue alors que l'aimantation présente une discontinuité. Dans la suite, on s'intéressera à la transition ferro-paramagnétique qui est une transition du deuxième ordre : l'aimantation par site  $m$  est continue mais la susceptibilité  $\chi_T$  diverge.

### 2 Phénomènes critiques et modèle d'Ising

Le modèle d'Ising est l'un des modèles les plus simples pour aborder la problématique des transitions de phases et des phénomène critiques. Dans ce modèle, les moments magnétiques (que l'on

## 6Chapitre 1. Etude de la transition de phase ferro-paramagnétique avec le modèle d'Ising bidimensionnel

appelle abusivement spins) n'ont que deux orientations possibles  $\sigma_i = \pm 1$ . L'hamiltonien du modèle d'Ising pour  $N$  spins disposés sur un réseau cristallin s'écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

où le paramètre  $J$  est le couplage échange qui se traduit de manière effective par une interaction entre spin.  $H$  est le champ magnétique qui agit de manière individuelle sur chaque spin. la somme  $\langle i,j \rangle$  est restreinte aux spins premiers voisins. Malgré son extrême simplicité les solutions exactes de ce modèle sont rares et les méthodes numériques de type Monte Carlo s'avèrent être indispensables pour étudier ces propriétés critiques et thermodynamiques. En champ nul  $H = 0$ , le modèle d'Ising présente une transition de phase du second ordre entre une phase ordonnée (ferromagnétique) et une phase désordonnée (paramagnétique), séparées par une température critique  $T_C$  (appelée dans ce cas température de Curie). L'existence d'une telle transition de phase dépend de la dimensionnalité du système (par exemple, ce modèle initialement étudié par Ising a été effectué sur des chaînes de spin ( $d = 1$ ) qui ne présente pas de phase ordonnée à température non nulle, la transition de phase du second ordre apparaît à partir de la dimension  $d = 2$ ). On se propose d'étudier le comportement du modèle d'Ising au niveau du point critique. Dans ce but, on va définir un certain nombre de quantités thermodynamiques. Le paramètre d'ordre du modèle d'Ising est l'aimantation par site, notée  $m$  :

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \sigma_i \rangle, \quad (2)$$

où  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne thermique (on suppose que les sites sont tous équivalents). On définit également La susceptibilité magnétique  $\chi_T$  qui correspond à la réponse du système à l'application d'un champ magnétique dans la limite des champs nuls  $H \rightarrow 0$  :

$$\chi_T = N \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{T,H \rightarrow 0} \quad (3)$$

Celle-ci est reliée au moment d'ordre deux de l'aimantation via le théorème fluctuation-dissipation :

$$\chi_T = \frac{N^2}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (4)$$

où  $\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$  est une fonction de corrélation de l'aimantation. Elle mesure les fluctuations de l'aimantation autour de sa valeur moyenne  $m$ . De même, on peut définir l'énergie moyenne par site  $e$  :

$$e = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle \mathcal{H}_i \rangle. \quad (5)$$

Le théorème fluctuation-dissipation permet de relier les fluctuations de l'énergie à la chaleur spécifique  $C_V$

$$c_V = N (\partial e / \partial T)_{T,H \rightarrow 0} = \frac{N^2}{k_B T^2} (\langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2) \quad (6)$$

Au niveau de ce point critique ( $T = T_C$ ,  $H = 0$ ) et dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  ( $L \rightarrow \infty$ ,  $L$  étant la taille du système macroscopique), la longueur de corrélation  $\xi$  associée aux fonctions de corrélation du système magnétique diverge. La longueur  $\xi$  mesure en réalité la taille caractéristique des fluctuations. A cette divergence est associée une singularité (au sens mathématique du terme) présente dans la fonction d'état (ici l'énergie libre  $F$ ). La présence d'une telle singularité dans  $F$  a une conséquence sur le comportement thermodynamique de ces dérivées premières et secondes ( $m$ ,  $e$ ,  $\chi_T$ ,  $c_V$ ,...) qui peuvent alors diverger ou présenter des discontinuités au point critique. On peut définir des champs d'échelle qui "mesure" l'écart au point critique : la température réduite  $t = T - T_C/T_C$  (associée à l'énergie interne  $e$ ) et le champ magnétique  $h = H$  (associé à l'aimantation  $m$ ). A l'approche

du point critique (en température ou en champ), les grandeurs thermodynamiques singulières ont un comportement asymptotique en loi de puissance :

$$\begin{aligned} m &\sim t^\beta \\ m &\sim h^{1/\delta} \\ \chi_T &\sim t^{-\gamma} \\ c_V &\sim t^{-\alpha} \\ \xi &\sim t^{-\nu} \\ \xi &\sim h^{-\nu_h} \end{aligned} \tag{7}$$

où les différents exposants sont appelés exposants universels. On peut "ranger" tous les modèles de physique statistique dans des classes d'universalité à l'intérieur desquelles ils ont tous les mêmes exposants critiques. En fait ces exposants critiques sont uniquement dépendants de la symétrie de l'hamiltonien décrivant le modèle et des dimensions à la fois de l'espace et du paramètre d'ordre. La plupart du temps, ils ne dépendent pas de la forme microscopique des interactions. L'existence de classes d'universalités vient du caractère hiérarchique et autosimilaire des fluctuations (structure fractale) dans le volume critique de taille caractéristique  $\xi$ . Ces fluctuations ont le même aspect à toutes les échelles d'observation entre  $\xi$  et  $a$ , le paramètre du réseau.

On souhaite dans la suite étudier les propriétés critiques du modèle d'Ising bidimensionnel.

### 3 Etude numérique du modèle d'Ising bidimensionnel en champ nul par méthode Monte Carlo

On considère  $N = L^2$  spins disposés sur un réseau bidimensionnel carré. On repère chaque spin  $\sigma_i$  par ces deux coordonnées spatiales  $x_i$  et  $y_i$ . En champ nul, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma(x_i, y_i) \sigma(x_j, y_j) \tag{8}$$

On utilisera les conditions périodiques (le système à la forme d'un tore), i.e  $\sigma(L, y_i) = \sigma(1, y_i)$  et  $\sigma(x_i, L) = \sigma(x_i, 1)$ , afin d'éviter la présence de surface qui influence très fortement le comportement critique du système bidimensionnel. On exprimera tout en unité de la constante de Boltzmann  $k_B = 1$  (le couplage  $J$  est homogène à une température en Kelvin). Dans la suite on considère un système en contact avec un bain thermique à la température  $T$ . Différentes conditions initiales sont possibles :

1. Un système initial parfaitement ordonné ( $m = 1$  ou  $m = -1$ )
2. Un système initial désordonné ( $m = 0$ ) que l'on générera à l'aide du générateur de nombres aléatoires (donné en appendice)

Le modèle d'Ising bidimensionnel dans la limite thermodynamique a été exactement résolu par Lars Onsager (1944). On pourra donc comparer les résultats numériques aux solutions exactes. La température critique du modèle d'Ising bidimensionnel pour un réseau carré et dans la limite thermodynamique est :

$$T_C = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \tag{9}$$

On travaillera avec  $J = 1$  dans toute la suite si bien que  $T_C \approx 2.269$ . On choisit d'échantillonner l'espace des phases par méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique avec la dynamique de Metropolis (cf cours). On peut définir l'incrément de "temps Monte Carlo" (Monte Carlo step en Anglais, noté  $t_{MCS}$ ) de la manière suivante :

1. On choisit aléatoirement un site  $(x_i, y_i)$  et on propose de renverser son spin  $\sigma(x_i, y_i) = -\sigma(x_i, y_i)$
2. On calcule la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux configurations. On notera que la dynamique de Métropolis étant locale ("single spin flip") et du fait de la symétrie du modèle d'Ising, la différence d'énergie entre deux configurations successives est  $\Delta E = -2\mathcal{H}(\sigma_i)$

3. On évalue la proposition à l'aide du critère de Metropolis
4. On répète  $N$  fois les trois étapes précédentes.
5. On incrémente le "temps Monte Carlo"  $t_{MCS} = t_{MCS} + 1$

L'étude du modèle se fait à l'équilibre thermodynamique, les moyennes thermodynamiques pourront donc être soit temporelles ou être effectuées sur un ensemble de configurations initiales identiques et indépendantes à temps fixes (principe ergodique). Dans les deux cas, il faut bien sûr veiller à ce que le système ait atteint l'état stationnaire. Ce temps de relaxation, noté  $\tau_{relax}$  dépend de la taille du système ( $\tau_{relax} \sim \xi^z(t)$ , où  $z = 2 - 5$  est l'exposant dynamique), de la température  $T$  imposée par le bain thermique (effet de trempe thermique) et de la dynamique Monte Carlo choisie.

## 4 Résultats

1. Générer un code permettant de calculer l'aimantation  $m$ , la susceptibilité magnétique  $\chi_T$ , l'énergie interne  $e$  et la chaleur spécifique  $c_V$  pour différentes températures et tailles.
2. Premiers essais : calculer les courbes de  $m = f(T)$  et  $\chi_T = f(T)$  pour  $L = 32$ . Comparer les résultats numériques par rapport à la solution analytique d'Onsager :

$$\begin{aligned} m(T) &= \left(1 - \sinh\left(\frac{2J}{k_B T}\right)^{-4}\right)^{1/8} \quad \text{pour } T \leq T_C \\ m(T) &= 0 \quad \text{pour } T > T_C \end{aligned} \tag{10}$$

On réalisera des simulations Monte Carlo à partir d'une configuration initiale parfaitement ordonnée ( $T = 0$ ) que l'on trempera à différentes température (On Prendra des températures autour de la valeur théorique de la température critique  $T_C$ ).

3. Réaliser des simulations Monte Carlo à partir de configurations initiales parfaitement données ( $T = 0$ ) que l'on trempe à la température critique  $T_C$  pour différentes tailles ( $L = 4, 8, 16, 32, 64\dots$ ). Représenter  $m(t_{mcs})$  et évaluer  $\tau_{relax}$  pour les différentes tailles de systèmes. Tracer  $\tau_{relax} = f(L)$  en représentation  $\log - \log$ . En déduire l'exposant dynamique critique  $z_C$ . (*En fait il est préférable d'étudier la valeur absolue de l'aimantation  $m$* )
4. A la limite thermodynamique, la longueur de corrélation diverge au point critique  $\xi \sim t^{-\nu}$ . En injectant ce comportement asymptotique dans celui de l'aimantation  $m$ , on obtient  $m \sim \xi^{-\beta/\nu}$ . En dehors de cette limite thermodynamique, l'expansion des fluctuations sont limitées par la taille finie du système, on a alors  $m \sim L^{-\beta/\nu}$ . De la même façon on a  $\chi_T \sim L^{\gamma/\nu}$ . A partir de vos résultats numériques, déterminer les exposants  $\beta/\nu$  et  $\gamma/\nu$ .
5. Faire de même pour l'exposant  $\alpha/\nu$ .
6. comparer avec les valeurs théoriques obtenues à partir de la solution d'Onsager ( $\beta = 1/8, \nu = 1, \gamma = 1.75, \alpha = 0$ ).

## Chapitre II

# Etude du vieillissement avec une dynamique markovienne du modèle d'Ising (difficile)

### 1 Physique statistique hors équilibre et phénomène de vieillissement

La physique statistique à l'équilibre est incontournable dans tous les domaines de la physique qui décrivent des systèmes à grand degrés de liberté. C'est une théorie qui a beaucoup d'applications et qui est, à l'heure à l'actuelle bien comprise. Il aura fallu toutefois attendre les années soixante-dix pour que les phénomènes critiques au voisinage d'une transition de phase soient compris. En particulier, on comprend désormais pourquoi le comportement des grandeurs thermodynamiques à l'approche du point critique ne dépend que des symétries du hamiltonien et des dimensions de l'espace et du paramètre d'ordre (cf TP Ising bidimensionnel).

Lorsque le système n'est plus à l'équilibre thermodynamique, il n'existe aucun formalisme théorique complet et unique qui permet de décrire de manière systématique ces propriétés thermodynamiques et son comportement critique à l'approche d'un point critique. Vous avez vu au cours de votre cursus quelques approches théoriques qui s'appliquent au cas par cas selon le phénomène hors équilibre observé. Par exemple, lorsque le système est "faiblement" hors équilibre, on admet que les états de Gibbs varient lentement dans l'espace et dans le temps. On peut alors utiliser les lois probabilistes de l'équilibre ainsi que les fonctions thermodynamiques associées dans la mesure où l'on est capable de définir localement et pendant un certain intervalle de temps des quantités intensives comme la température, la pression, le potentiel chimique... Combiner au formalisme de la théorie de la réponse linéaire, cette thermodynamique hors équilibre permet de comprendre et d'étudier un large panel de phénomènes de transports (thermoélectrique, electro-osmotique ...) D'autres approches, dites stochastiques, proposent de postuler des dynamiques microscopiques pour les distributions de probabilité ou les observables thermodynamiques (équations de Langevin, Fokker-Planck, Boltzmann, équation maîtresse ...) qui imposent de retrouver les distributions d'équilibre lors du retour à un état stationnaire. Cependant dans certains matériaux tels que les polymères et les verres de spin, le temps de retour vers l'équilibre est si long qu'il peut dépasser la durée de l'expérience. Dans ces systèmes, les grandeurs thermodynamiques dépendent du temps écoulé depuis l'instant de préparation. On parle de vieillissement. Néanmoins, il semblerait qu'il soit possible de définir des exposants critiques hors équilibre qui seraient supposés universels, par analogie avec les classes d'universalité établies à l'équilibre thermodynamique. Il est en effet possible d'observer des lois algébriques des fonctions thermodynamiques à deux temps dans le régime de vieillissement auxquelles on peut associer des exposants critiques. Malgré l'existence de quelques modèles en champ moyen et du modèle d'Ising unidimensionnel, peu de modèles sont solubles analytiquement à ce jour. Les simulations numériques sont par conséquent très largement utilisées dans l'étude des effets hors équilibre et dans la détermination des quantités

universelles dans le régime de vieillissement.

## 2 Ferromagnétique trempé et modèle d'Ising cinétique

### 2.1 Le modèle d'Ising

On propose d'étudier le phénomène de vieillissement dans les ferromagnétiques trempés à l'aide du modèle d'Ising avec une dynamique markovienne. Le modèle d'Ising est l'un des modèles les plus simples pour aborder la problématique des transitions de phases et des phénomènes critiques. Dans ce modèle, les moments magnétiques (que l'on appelle abusivement spins) n'ont que deux orientations possibles  $\sigma_i = \pm 1$ . L'hamiltonien du modèle d'Ising pour  $N$  spins disposés sur un réseau cristallin s'écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

où le paramètre  $J$  est le couplage échange qui traduit de manière effective par une interaction entre spins.  $H$  est le champ magnétique qui agit de manière individuelle sur chaque spin. La somme  $\langle i,j \rangle$  est restreinte aux spins premiers voisins. En champ nul  $H = 0$ , le modèle d'Ising présente une transition de phase du second ordre entre une phase ordonnée (ferromagnétique) et une phase désordonnée (paramagnétique), séparées par une température critique  $T_C$  (appelée dans ce cas température de Curie). L'existence d'une telle transition de phase dépend de la dimensionnalité du système (par exemple, ce modèle initialement étudié par Ising a été effectué sur des chaînes de spin ( $d = 1$ ) qui ne présente pas de phase ordonnée à température non nulle, la transition de phase du second ordre apparaît à partir de la dimension  $d = 2$ ). On peut générer un phénomène de vieillissement en plongeant brusquement une phase initialement désordonnée ( $T > T_C$ ) à une température inférieure ou égale à la température critique. Dans ce cas, on observe la divergence du temps de relaxation du fait de la croissance de domaines ordonnées dans la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ) un tel système n'atteint jamais l'équilibre.

### 2.2 Brisure de l'invariance par translation dans le temps

L'état d'un système à l'équilibre ne dépend plus que de quelques grandeurs physiques comme la température ou/et la pression qui représentent les paramètres d'état. Les grandeurs thermodynamiques correspondant à une mesure à un temps  $t$  ne dépendent pas de ce temps  $t$  à l'équilibre (état stationnaire si des flux non nuls existent encore en certains points du système). Les grandeurs formées à partir d'observations à des temps différents  $t$  et  $s$ , par exemple les fonctions de corrélations temporelles ne dépendent que de la différence  $t - s$ ,  $C(t, s) = C(t - s)$ . Cette propriété découle directement de l'invariance par translation dans le temps. Pour un système hors équilibre, ceci n'est plus valable. On parle alors de brisure de l'invariance par translation dans le temps.

### 2.3 Théorème fluctuation-dissipation et sa violation

On considère un ensemble d'intégrales premières fluctuantes  $X_\alpha$  (énergie interne  $E$ , aimantation  $M$  pour un modèle magnétique) de la fonction thermodynamique pertinente (l'énergie libre  $F$  dans le cas du modèle d'Ising). Les fluctuations d'une intégrale première (moment d'ordre deux de  $X_\alpha$ ) sont reliées à la dérivée seconde de la fonction thermodynamique par rapport à la quantité intensive conjuguée  $h_\alpha$  à  $X_\alpha$  (la température  $T$  pour l'énergie interne, un champ magnétique  $h$  pour l'aimantation etc...). Dans le cas statique et local, on obtient le théorème fluctuation-dissipation statique qui relie les fluctuations spontanées d'un système physique d'un système à l'équilibre à sa réaction à une brève perturbation externe :

$$\langle X_\alpha^2 \rangle - \langle X_\alpha \rangle^2 = k_B T \frac{\partial^2 F}{\partial h_\alpha^2} = k_B T R \quad (2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et la fonction réponse (la réponse  $R$  correspond à la chaleur spécifique  $C_v$  (réponse du système face à une variation de température) pour l'énergie interne et à la susceptibilité magnétique  $\chi_T$  (réponse du système face à une variation du champ magnétique pour l'aimantation). On peut généraliser ce théorème au cas dynamique pour des fonctions à deux temps. Soient la fonction d'auto-corrélation non réduite de la quantité  $X_\alpha$ , notée  $C(s, t) = \langle X_\alpha(t)X_\alpha(s) \rangle$  et la réponse linéaire à une perturbation infinitésimale  $R(s, t)$ , le théorème fluctuation-dissipation dynamique s'écrit :

$$R(t, s) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(s, t)}{\partial s}. \quad (3)$$

A l'état stationnaire, l'invariance par translation permet d'écrire  $\tau = t - s$  :

$$R(\tau) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(s, t)}{\partial \tau}. \quad (4)$$

Lorsque le système est hors de l'équilibre, on peut généraliser le théorème fluctuation-dissipation dynamique en introduisant une fonction  $X(s, t)$ , appelée rapport fluctuation-dissipation :

$$R(t, s) = \frac{X(s, t)}{k_B T} \frac{\partial C(s, t)}{\partial s}. \quad (5)$$

On note la limite asymptotique de  $X(s, t)$ ,  $X_\infty = \lim_{s \rightarrow \infty, t \rightarrow \infty} X(s, t)$ . Si  $X_\infty = 1$ , alors on a rejoint l'équilibre et le théorème fluctuation-dissipation est vérifié.

La réponse linéaire n'est en général pas mesurable expérimentalement ou numériquement, on définit la réponse intégrée réduite  $\rho(s, t)$ . Dans le cas d'un système magnétique, on a :

$$\rho(s, t) = \frac{T}{h} M(t), \quad (6)$$

où  $h$  est le champ magnétique et  $M(t)$  l'aimantation du système au temps  $t$ . Lorsque le champ magnétique est branché selon les schémas suivants :

- le schéma ZFC (Zero Field Cooled magnetization) : on laisse évoluer le système jusqu'au temps  $s$ , puis on branche un champ magnétique constant et uniforme. On mesure ensuite l'aimantation du système au temps  $t$ .
- le schéma TRM (ThermoRemanent Magnetization) : à  $t = 0$ , on branche un champ magnétique constant et uniforme que l'on débranche à l'instant  $s$ , on mesure l'aimantation du système au temps  $t > s$ . On peut écrire la réponse intégrée pour les deux protocoles sous la forme :

$$\begin{aligned} \rho_{ZFC} &= \int_s^t R(u, t) du \\ \rho_{TRM} &= \int_0^s R(u, t) du, \end{aligned} \quad (7)$$

dans la limite où  $h$  tend vers zéro. A l'équilibre, le théorème fluctuation-dissipation impose les relations :

$$\begin{aligned} \rho_{ZFC} &= 1 - C_{eq}(\tau) \\ \rho_{TRM} &= C_{eq}(\tau) \end{aligned} \quad (8)$$

Tout écart à cette relation linéaire aux temps longs permet de mettre en évidence un phénomène de vieillissement. Le but est d'étudier les phénomènes hors de l'équilibre, en particulier le vieillissement au travers du modèle d'Ising dynamique.

### 3 Etude numérique de phénomène hors équilibre dans les systèmes magnétiques

On considère  $N = L^2$  spins disposés sur un réseau bidimensionnel carré. On repère chaque spin  $\sigma_i$  par ces deux coordonnées spatiales  $x_i$  et  $y_i$ . l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma(x_i, y_i) \sigma(x_j, y_j) - H \sum_i \sigma(x_i, y_i) \quad (9)$$

On utilisera les conditions périodiques (le système à la forme d'une tore), i.e  $\sigma(L, y_i) = \sigma(1, y_i)$  et  $\sigma(x_i, L) = \sigma(x_i, 1)$ . On exprimera tout en unité de la constante de Boltzmann  $k_B = 1$  (le couplage  $J$  est homogène à une température en Kelvin). Dans la suite on considère un système en contact avec un bain thermique à la température  $T$ . Différentes conditions initiales sont possibles :

1. Un système initial parfaitement ordonné ( $m = 1$  ou  $m = -1$ )
2. Un système initial désordonné ( $m = 0$ ) que l'on générera à l'aide du générateur de nombres aléatoires (donné en appendice)

Le modèle d'Ising bidimensionnel dans la limite thermodynamique a été exactement résolu par Lars Onsager (1944). En particulier, La température critique du modèle d'Ising bidimensionnel pour un réseau carré et dans la limite thermodynamique est :

$$T_C = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \quad (10)$$

On travaillera avec  $J = 1$  dans toute la suite si bien que  $T_C \approx 2.269$ . Sauf indication contraire, on choisit d'échantillonner l'espace des phases par méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique avec la dynamique de Metropolis (cf cours). Dans tous les cas, on travaillera toujours avec des dynamiques de variables locales. On peut définir l'incrément de "temps Monte Carlo" (Monte Carlo step en Anglais, noté  $t_{MCS}$ ) de la manière suivante :

1. On choisit aléatoirement un site  $(x_i, y_i)$  et on propose de renverser son spin  $\sigma(x_i, y_i) = -\sigma(x_i, y_i)$
2. On calcule la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux configurations. on notera que la dynamique de Métropolis étant locale ("single spin flip") et du fait de la symétrie du modèle d'Ising, la différence d'énergie entre deux configurations successives est  $\Delta E = -2\mathcal{H}(\sigma_i)$
3. On évalue la proposition à l'aide du critère de Metropolis
4. On répète  $N$  fois les trois étapes précédentes.
5. On incrémente le "temps Monte Carlo"  $t_{MCS} = t_{MCS} + 1$

L'étude du modèle se fait hors de l'équilibre thermodynamique, les moyennes thermodynamiques ne pourront donc être effectuées que sur un ensemble de configurations initiales identiques et indépendantes à temps fixes (brisure de l'ergodicité).

## 4 Résultats

### 4.1 Relaxation sous champ magnétique non nul

1. Générer un code permettant de calculer l'aimantation  $m$  et la fonction d'auto-correlation  $C(s, t)$  pour différentes températures et tailles.
2. En partant d'une configuration parfaitement ordonnée ( $m = 1, T = 0$ ) et en trempant le système à une température  $T$  avec  $T < T_C$  ( $T$  ne doit pas trop faible pour éviter les effets de trempe thermique), représenter l'évolution "temporelle" de  $m(t)$  pour différentes valeurs de champ magnétique  $H > 0$ .

3. il existe d'autres types de dynamique Monte Carlo non conservative à changement de variables local ("single spin flip dynamics"). Par exemple la dynamique de Glauber :

$$W(\sigma \rightarrow -\sigma) = \frac{\exp(-\beta\Delta E)}{1 + \exp(-\beta\Delta E)} \quad (11)$$

ou une dynamique de type Arrhénius (one step dynamics) pertinente lorsque les processus microscopiques sont thermiquement activés :

$$W(\sigma \rightarrow -\sigma) \sim \frac{1}{\tau} \exp[-\beta(E_0 - \mathcal{H}(\sigma))], \quad (12)$$

où  $E^0$  est une énergie de barrière et  $1/\tau$  une fréquence caractéristique de renversement des spins. Remplacer dans le programme la dynamique de Métropolis par la dynamique de Glauber puis celle d'Arrhénius et comparer les différentes courbes de relaxation en fonction de la dynamique (les simulations seront réalisées à la même température de trempe et à la même valeur de champ magnétique ainsi que pour une même taille de système). Quelle est la dynamique qui permet un retour plus rapide vers l'état stationnaire ?

## 4.2 Phénomène de vieillissement dans les ferromagnétiques trempés : violation du théorème fluctuation-dissipation

On se place en champ nul  $H = 0$ . On cherche à déterminer la réponse intégrée  $\rho(t)$ . En pratique, on calcule la réponse  $M(t)$  à un champ aléatoire  $h$  associée à une densité d'aimantation  $m$  :

$$M(t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle \overline{\sigma_i(t)h_i} \rangle, \quad (13)$$

où  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne sur l'ensemble des histoire du système, tandis que  $\dots$  est la moyenne faite sur les champs. On utilise une loi bimodale :

$$\mathcal{P}(h_i) = \frac{1}{2} (\delta(h_i - h_0) + \delta(h_i + h_0)). \quad (14)$$

Le champ  $h_0$  doit être faible pour ne pas entraîner de réponse non linéaire. L'utilisation d'un champ aléatoire est indispensable pour calculer la réponse d'un système ne présentant pas de désordre et atteindre le régime de vieillissement. En effet l'utilisation d'un champ uniforme sur une système ferromagnétique entraînerait la croissance plus rapide d'un des deux types de domaines et favoriserait davantage un état qu'un autre.

1. Réaliser un code (à partir du précédent) permettant d'obtenir l'aimantation  $m$ , la fonction d'autocorrélation à deux temps  $C(s, t)$  et la réponse intégrée  $\rho(s, t)$  pour différentes températures, de taille et de temps d'attente  $s$ .
2. Dans une premier temps on considère  $h_0 = 0$ . Partant d'un système initialement parfaitement désordonné ( $T \rightarrow \infty$ ), on effectue trois types de trempes : une trempe surcritique ( $T > T_C$ ), critique ( $T = T_C$ ) et sous-critique ( $T < T_C$ ). Représenter des configurations instantanée (snapshots en Anglais) de l'aimantation du système.
3. On applique le champ aléatoire  $h_0 = 0.05$ . Calculer la réponse intégrée ZFC  $\rho(s, t)$  et la fonction d'autocorrélation  $C(s, t)$  pour les trois types de trempes (il faudra choisir le même temps d'attente  $s$ ). Représenter  $\rho(s, t)$  en fonction de  $C(s, t)$  ainsi que la droite  $1 - C(s, t)$  qui représente le domaine où le théorème fluctuation dissipation est vérifié. Analyser vos résultats.
4. On se place à  $T = T_C$  et  $h_0 = 0$ , calculer la fonction d'auto-corrélation pour différents temps d'attente  $s$ . Représenter  $C(s, t)$  en fonction de  $t - s$ . Conclusion ?



## Chapitre III

# Transition du premier ordre : le modèle d'Ising sous champ

### 1 Transition de phase du premier ordre

Les transitions du premier ordre sont des changements de phase dans lesquels des dérivées premières de la fonction d'état à minimiser présentent des divergences ou une discontinuités liées à l'existence d'une chaleur latente. Le modèle d'Ising à deux dimensions en champ non nul présente une telle transition. Le modèle d'Ising est l'un des modèles les plus simples pour aborder la problématique des transitions de phases et des phénomènes critiques. Dans ce modèle, les moments magnétiques (que l'on appelle abusivement spins) n'ont que deux orientations possibles  $\sigma_i = \pm 1$ . L'hamiltonien du modèle d'Ising pour  $N$  spins disposés sur un réseau cristallin s'écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

où le paramètre  $J$  est le couplage échange qui traduit de manière effective l'interaction entre spins.  $H$  est le champ magnétique qui agit de manière individuelle sur chaque spin. la somme  $\langle i,j \rangle$  est restreinte aux spins premiers voisins. Malgré son extrême simplicité les solutions exactes de ce modèle sont rares et les méthodes numériques de type Monte Carlo s'avèrent être indispensables pour étudier ces propriétés critiques et thermodynamiques. En champ nul  $H = 0$ , le modèle d'Ising présente une transition de phase du second ordre entre une phase ordonnée (ferromagnétique) et une phase désordonnée (paramagnétique), séparées par une température critique  $T_C$  (appelée dans ce cas température de Curie). En champ non nul, le champ magnétique favorise l'un des états selon son signe. Ainsi lorsque  $H > 0$ , c'est l'état d'aimantation positive qui est favorisé, alors que pour  $H < 0$ , c'est l'état d'aimantation négative le plus stable. Lorsque la température  $T$  est inférieure à la température critique  $T_C$  ( $T < T_C$ ), trois états d'équilibre coexistent pour des valeurs de champ magnétique situées autour de zéro. Les deux phases aimantées sont tour-à-tour stable et métastable selon l'approche faite en champ magnétique (si on approche par les champs négatifs, l'état d'aimantation négative est métastable et l'état d'aimantation positive est stable et inversement lorsque l'on s'approche de  $H = 0$  par les champs positifs). Ces deux états aimantés sont séparées par un état non aimanté instable qui constitue une barrière d'énergie séparant les états stable et métastable. Dans cette situation le système est piégé dans un état métastable tant que le champ magnétique appliqué n'est pas suffisant pour franchir la barrière. L'aimantation est non nulle en  $H = 0$  (aimantation rémanente) et il faut appliquer un champ d'intensité  $H_c$  (champ coercitif) pour annuler l'aimantation. Ainsi l'aimantation s'annulera pour  $H = +H_c$  lorsque l'on va des champs négatifs au champs positifs et pour  $H = -H_c$  lorsque l'on va des champs positifs vers les champs négatifs. Il y a un donc un effet mémoire qui se traduit par l'existence d'une boucle d'hystéresis  $\Delta H = 2H_c$  donc la largeur dépend de la force du couplage  $J$  et de la température. En revanche lorsque  $T > T_C$ , il n'y a qu'un seul état stable quelque soit la valeur du champ magnétique appliquée. Il n'y a alors plus de coexistence de phases stable et métastable et

le phénomène d'hystéresis disparaît.

Le but est d'étudier la transition de phase du premier ordre dans les matériaux magnétiques sous champ et d'en établir un diagramme de phase (H,T).

## 2 Etude numérique

On considère  $N = L^2$  spins disposés sur un réseau bidimensionnel carré. On repère chaque spin  $\sigma_i$  par ces deux coordonnées spatiales  $x_i$  et  $y_i$ . l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma(x_i, y_i) \sigma(x_j, y_j) - H \sum_i \sigma(x_i, y_i) \quad (2)$$

On utilisera les conditions périodiques (le système à la forme d'une tore), i.e  $\sigma(L, y_i) = \sigma(1, y_i)$  et  $\sigma(x_i, L) = \sigma(x_i, 1)$ . On exprimera tout en unité de la constante de Boltzmann  $k_B = 1$  (le couplage  $J$  est homogène à une température en Kelvin). Dans la suite on considère un système en contact avec un bain thermique à la température  $T$ . Différentes conditions initiales sont possibles :

1. Un système initial parfaitement ordonné ( $m = 1$  ou  $m = -1$ )
2. Un système initial désordonné ( $m = 0$ ) que l'on générera à l'aide du générateur de nombres aléatoires (donné en appendice)

Le modèle d'Ising bidimensionnel dans la limite thermodynamique a été exactement résolu par Lars Onsager (1944). En particulier, La température critique du modèle d'Ising bidimensionnel pour un réseau carré et dans la limite thermodynamique est :

$$T_C = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \quad (3)$$

On travaillera avec  $J = 1$  dans toute la suite si bien que  $T_C \approx 2.269$ . Sauf indication contraire, on choisit d'échantillonner l'espace des phases par méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique avec la dynamique de Metropolis (cf cours). Dans tous les cas, on travaillera toujours avec des dynamiques de variables locales. On peut définir l'incrément de "temps Monte Carlo" (Monte Carlo step en Anglais, noté  $t_{MCS}$ ) de la manière suivante :

1. On choisit aléatoirement un site  $(x_i, y_i)$  et on propose de renverser son spin  $\sigma(x_i, y_i) = -\sigma(x_i, y_i)$
2. On calcule la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux configurations. on notera que la dynamique de Métropolis étant locale ("single spin flip") et du fait de la symétrie du modèle d'Ising, la différence d'énergie entre deux configurations successives est  $\Delta E = -2\mathcal{H}(\sigma_i)$
3. On évalue la proposition à l'aide du critère de Metropolis
4. On répète  $N$  fois les trois étapes précédentes.
5. On incrémente le "temps Monte Carlo"  $t_{MCS} = t_{MCS} + 1$

L'étude du modèle se fait à l'équilibre thermodynamique ou en état stationnaire, les moyennes thermodynamiques pourront donc être soit temporelles ou être effectuées sur un ensemble de configurations initiales identiques et indépendantes à temps fixes (principe ergodique). Dans les deux cas, il faut bien sûr veiller à ce que le système ait atteint l'état stationnaire. Ce temps de relaxation, noté  $\tau_{relax}$  dépend de la taille du système ( $\tau_{relax} \sim \xi^z(t)$ , où  $z = 2 - 5$  est l'exposant dynamique), de la température  $T$  imposée par le bain thermique (effet de trempe thermique) et de la dynamique Monte Carlo choisie.

## 3 Résultats

1. Générer un code permettant de calculer l'aimantation par site  $m$  pour différentes températures, et différentes valeurs de champ magnétique  $H$  (il faut faire une boucle sur le champ magnétique) et différentes tailles (on se garde la possibilité de changer la taille du système).

2. Réaliser des simulations permettant d'obtenir des cycles d'hystérésis  $m = f(H)$  autour de la valeur  $H = 0$  (s'assurer que la valeur maximale de  $H$  permettent la saturation de l'aimantation du système,  $H = H_s$ ) pour différentes valeurs de températures  $T$  inférieures, égales ou supérieures à la température critique  $T_C$ . Vous devrez suivre ces différentes étapes :
  - A partir d'une configuration initiale parfaitement ordonnée (par exemple positive,  $m = 1$ ), faire relaxer le système à une température  $T$  (qui restera constante tout au long de la simulation) en appliquant un champ  $H > 0$ . Après relaxation, effectuer une moyenne temporelle de l'aimantation par site  $m$ .
  - La configuration finale obtenue dans l'étape précédente devient la configuration initiale de cette étape. Diminuer le champ magnétique d'une quantité  $\delta h$ . Laisser le système relaxer puis effectuer une moyenne temporelle lorsque le système atteint le nouvel état stationnaire (garder le même nombre de pas Monte Carlo pour toutes les simulations).
  - Répéter l'étape précédent jusqu'à atteindre l'aimantation de saturation négative ( $H = -H_s$ )
  - Revenir à l'état d'aimantation de saturation positive avec la même procédure.
3. Tracer la courbe spinodale  $m = f(T)$ . Cette courbe (la position des points instables dans les courbes d'équilibre) sépare la zone d'existence du phénomène d'hystérésis dans le diagramme de phase.
4. Etudier l'influence de la largeur du cycle d'hystérésis  $\Delta H$  avec la "vitesse" de variation du champ magnétique (en faisant varier la valeur de  $\Delta H$  pour un nombre de pas Monte Carlo identiques aux simulations précédentes.)
5. En représentant  $M = f(H)$ , il est possible d'estimer la chaleur latente  $L_m(T)$  de transformation pour une température donnée. Par analogie avec la relation de Clausius Clapeyron pour la transition de liquide-gaz, estimer cette chaleur latente pour l'un des cycles d'hystérésis simulé.



# Chapitre IV

## Adsorption de molécules sur une surface

L'exposition d'une surface cristalline à un gaz donne lieu à des *phénomènes d'adsorption* : les particules du gaz sont piégées sur la surface du cristal. Ce phénomène a de nombreuses applications, en particulier dans la réalisation de catalyseurs.

### 1 Surface homogène

#### 1.1 Présentation du problème

Pour modéliser ce problème, on fait les hypothèses préliminaires suivantes :

- La surface cristalline est un carré de côté 1 (dans les bonnes dimensions).
- Les particules de gaz adsorbées sont modélisées par des disques de rayon  $R$  avec  $R \ll 1$ . Ces disques sont impénétrables, c'est-à-dire que deux particules ne peuvent pas se chevaucher.
- Une fois qu'une molécule a été adsorbée, elle ne bouge plus et ne quitte plus la surface du cristal.

La simulation fonctionne ainsi : on part d'une surface vide et, à chaque pas de temps, on essaye de rajouter une particule de gaz. La nouvelle particule arrive à un endroit aléatoire ( $x_{new}$ ,  $y_{new}$ ) ; si elle ne chevauche aucune particule déjà présente, on la garde, sinon rien ne se passe et le système n'est pas modifié.

On utilise trois variables globales :

1. INT  $n_{at}$ ; // nombre de particules déjà présentes dans le système
2. DOUBLE  $x[N_{MAX}]$ ; //  $x[i]$  est l'abscisse de la  $i$ -ème particule présente
3. DOUBLE  $y[N_{MAX}]$ ; //  $y[i]$  est l'ordonnée de la  $i$ -ème particule présente

#### 1.2 Questions

1. Question analytique : une particule de gaz adsorbée doit-être entièrement contenue dans le carré. Si on note  $x_{new}$  et  $y_{new}$  les coordonnées du centre de la nouvelle particule, quelles sont les valeurs autorisées pour  $x_{new}$  et  $y_{new}$ ? (On rappelle que le carré à un côté de longueur 1 et que chaque particule a un rayon  $R$ .)
2. A quelle condition la nouvelle particule, de coordonnées ( $x_{new}$ ,  $y_{new}$ ), chevauche-t-elle la particule déjà présente numéro  $i$ , de coordonnées ( $x[i]$ ,  $y[i]$ )?
3. Ecrire un programme capable de simuler ce phénomène d'adsorption. On doit définir le rayon  $R$  (on prendra  $R = 0.02$ ) des molécules, le nombre maximum de particules que l'on pourrait placer sur une telle surface (à évaluer) et un nombre d'essais maximaux successifs infructueux (afin de mettre un terme à la simulation (on prendra  $Max_{tries} = 1000$ )).

4. Modifier le code afin de calculer la moyenne du nombre de molécules adsorbées sur la surface pour différentes simulations indépendantes et équivalentes (moyenne d'ensemble)
5. Comment peut-on en calculer l'écart-type ? Modifiez le programme pour inclure ce calcul.
6. Déterminez la fraction moyenne (taux) de surface occupée par les atomes adsorbés. Comment se compare-t-elle à la fraction qu'on pourrait idéalement occuper d'une façon ordonnée ?

## 2 Surface structurée

On a jusque là modélisé ce problème en considérant la surface d'adsorption comme parfaitement homogène, ne jouant aucun rôle dans le phénomène que l'on veut décrire. Il se trouve en fait que la structure de la surface au niveau atomique est par contre l'élément-clé qui détermine l'adsorption de certaines espèces atomiques/moléculaires plutôt que certaines autres.

Supposons dorénavant que les atomes de la surface d'adsorption soient organisés sur un réseau (maillage) cristallin carré. On peut alors décrire le système d'une façon plus précise en supposant que l'adsorption soit plus favorable dans les alentours immédiats des atomes de surface, à cause de l'interaction entre ces derniers et l'atome adsorbé, et moins favorable ailleurs. Autrement dit, la surface présente aux atomes à adsorber une énergie potentielle avec des minima en correspondance des atomes de la surface, et des maxima partout ailleurs.

Bien qu'en général ces interactions sont assez difficiles à décrire, une simplification consiste à modéliser une énergie potentielle négative (i.e. attractive) si la distance entre l'atome adsorbé et l'atome de surface le plus proche est inférieure à une certaine distance caractéristique  $r_{surf}$  ; l'énergie potentielle sera positive (i.e. répulsive) partout ailleurs. Par exemple :

$$\begin{aligned} dist(\dots) &< r_{surf} \rightarrow U = -U_0 \\ dist(\dots) &> r_{surf} \rightarrow U = +U_0 \end{aligned} \tag{1}$$

Comme dans la première partie du TP, on tirera au hasard une nouvelle position d'atome sur la surface, et comme auparavant l'atome ne devra pas chevaucher aucune autre particule déjà adsorbée. Cette condition étant remplie, le choix d'accepter ce nouvel atome adsorbé sera déterminé selon l'algorithme dit de Metropolis. Cet algorithme, typiquement utilisé dans les méthodes Monte-Carlo, tient en compte les effets de la température. En particulier, si l'énergie associée à un certain "pas" est  $U$  (avec son signe), ce pas sera toujours "accepté" si  $U < 0$ . Si par contre  $U > 0$ , ce pas sera accepté avec une probabilité  $\exp(-U_0/k_B T)$ , où  $T$  est la température, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann, que l'on posera égale à 1, ce qui correspond tout simplement à une redéfinition des unités relatives de l'énergie et de la température.

### 2.1 Questions

1. Modifier le programme de la section précédente en conséquence. En particulier on introduira la distance interatomique de la structure de surface ( $a = 1/N_{size}$ ),  $N_{size} \times N_{size}$  étant le nombre total d'atomes contenus dans la maille cristalline. Il faut définir la zone attractive autour de chaque atome, caractérisée par  $r_{surf} \approx a/20$  et la force du potentiel attractif/répulsif  $U_0 = 10$ .
2. Définir la fraction moyenne de surface occupée et le nombre moyen de molécules adsorbées en surface occupant une position cristalline (si la distance de la particule par rapport à un centre atome est inférieure à  $r_{surf}$ , on considère que celle-ci occupe une position cristalline) Selon les valeurs du rayon  $R$  des atomes de gaz adsorbés et de la température, on pourrait observer un recouvrement ordonné ou désordonné de la surface, et un taux de recouvrement en fonction de  $R$  et  $T$
3. Question théorique : compte-tenu de la distance d'interaction  $r_{surf}$  et de la distance inter- atomique  $a$  des atomes de surface, quelle est la valeur de  $R$  qui permettrait le taux de recouvrement ordonné le plus élevé ?

4. Effectuer des simulations (indépendantes) à des températures allant de 10 à 1 et cette valeur de  $R$  déterminée à la question précédente. À quelle température observe-t-on une transition ordre-désordre ? Comment varie le nombre d'atomes adsorbés et le taux de recouvrement de la surface en fonction de la température ?
5. Effectuer des simulations analogues pour des particules adsorbées de rayon  $R$  40% plus petit. Quelle différence de comportement remarquez-vous sur le nombre d'atomes adsorbés en fonction de la température ? Pourriez-vous l'expliquer ?
6. Que se passe-t-il pour des particules adsorbées de rayon  $R$  40 % plus grand ? Quel type d'organisation ordonnée prévoyez-vous à basse température ?



## Annexe A

# générateur de nombres ”aléatoires”

```
subroutine sgrnd(seed)
implicit integer(a-z)
c IMPLICIT NONE
c INTEGER*8 N,mti
c INTEGER*4 seed
Period parameters
parameter(N = 624)
dimension mt(0 :N-1)
c INTEGER*8 mt(0 :N-1)
common /block/mti,mt
save /block/
mt(0)= iand(seed,-1)
do 1000 mti=1,N-1
mt(mti) = iand(69133 * mt(mti-1),-1)
1000 continue
return
end
double precision function grnd()
implicit integer(a-z)
c IMPLICIT NONE
c INTEGER*8 N,N1,M,Mata,UMASK,LMASK
c INTEGER*8 TMASKB,TMASKC,kk,y,mti
c DOUBLE PRECISION
Period parameters
parameter(N = 624)
parameter(N1 = N+1)
parameter(M = 397)
parameter(MATA = -1727483681)
parameter(UMASK = -2147483647)
parameter(LMASK = 2147483647)
Tempering parameters
parameter(TMASKB= -1658038656)
parameter(TMASKC= -272236544)
dimension mt(0 :N-1)
c INTEGER*8 mt(0 :N-1)
common /block/mti,mt
save /block/
```

```

data mti/N1/
dimension mag01(0 :1)
c INTEGER*8 mag01(0 :1)
data mag01/0, MATA/
save mag01
c y=0
TSHFTU(y)=ishft(y,-11)
TSHFTS(y)=ishft(y,7)
TSHFTT(y)=ishft(y,15)
TSHFTL(y)=ishft(y,-18)
if(mti.ge.N) then
if(mti.eq.N+1) then
call sgrnd(6081)
endif
do 1000 kk=0,N-M-1
y=ior(iand(mt(kk),UMASK),iand(mt(kk+1),LMASK))
mt(kk)=ieor(ieor(mt(kk+M),ishft(y,-1)),mag01(iand(y,1)))
1000 continue
do 1100 kk=N-M,N-2
y=ior(iand(mt(kk),UMASK),iand(mt(kk+1),LMASK))
mt(kk)=ieor(ieor(mt(kk+(M-N)),ishft(y,-1)),mag01(iand(y,1)))
1100 continue
y=ior(iand(mt(N-1),UMASK),iand(mt(0),LMASK))
mt(N-1)=ieor(ieor(mt(M-1),ishft(y,-1)),mag01(iand(y,1)))
mti = 0
endif
y=mt(mti)
mti=mti+1
y=ieor(y,TSHFTU(y))
y=ieor(y,iand(TSHFTS(y),TMASKB))
y=ieor(y,iand(TSHFTT(y),TMASKC))
y=ieor(y,TSHFTL(y))
if(y.lt.0) then
grnd=(dble(y)+2.0d0**32)/(2.0d0**32-1.0d0)
else
grnd=dble(y)/(2.0d0**32-1.0d0)
endif
return
end

```