



Dynamique hors équilibre des monopôles magnétiques dans la glace de spin

Valentin Raban

► To cite this version:

Valentin Raban. Dynamique hors équilibre des monopôles magnétiques dans la glace de spin. Mécanique statistique [cond-mat.stat-mech]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LY-SEN052 . tel-01974349

HAL Id: tel-01974349

<https://theses.hal.science/tel-01974349>

Submitted on 8 Jan 2019

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.



Numéro National de Thèse : 2018LYSEN052

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N°52

Physique & Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 23/10/2018, par :

Valentin RABAN

Dynamique hors équilibre des monopôles magnétiques dans la glace de spin

Devant le jury composé de :

Ludovic BERTHIER	<i>Laboratoire Charles Coulomb</i> DR CNRS à l'UM	Co-directeur de thèse
Claudio CASTELNOVO	<i>Cavendish Laboratory</i> Reader, University of Cambridge	Rapporteur
Peter HOLDSWORTH	<i>Laboratoire de Physique</i> Professeur à l'ÉNS de Lyon	Directeur de thèse
Elsa LHOTEL	<i>Institut Néel</i> CR CNRS	Examinatrice
Lucile SAVARY	<i>Laboratoire de Physique</i> CR CNRS à l'ÉNS de Lyon	Examinatrice
Marco TARZIA	<i>LPTMC</i> Maître de conférence à l'UPMC	Rapporteur

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu le jury de cette thèse, à commencer par M. Tarzia et M. Castelnovo qui ont accepté d'en être les rapporteurs ; ainsi que Mme Lhotel et Mme Savary qui ont quant à elles assumé le rôle d'examinatrices. Leurs relectures ont grandement contribué à l'amélioration du document, et j'ai par ailleurs été touché par l'intérêt bienveillant qu'ils ont tous porté sur mon travail.

Je tiens également à remercier de nouveau Mme Lhotel, pour m'avoir invité à plusieurs reprises à Grenoble, où j'ai pu observer un morceau de titanate de dysprosium en vrai. Ce fut pour moi un petit évènement.

Évidemment, je souhaite remercier chaleureusement Peter et Ludovic. Leur implication dans mon travail ainsi que leurs encouragements m'ont accompagné tout au long de ces trois années. J'ai beaucoup apprécié étudier à leurs côtés. Je leur dois également plusieurs voyages qui me laissent le souvenir d'une thèse riche en découvertes.

Ces trois années ont aussi été l'occasion d'apprendre d'autres choses que les glaces de spin : je tiens notamment à remercier le laboratoire de Lyon d'organiser des formations tours/fraiseuses exceptionnelles, et Daniele de Montpellier pour son cours rafraîchissant sur les simulations de dynamique moléculaire.

Le laboratoire de physique de l'ENS de Lyon, et l'ENS de Lyon en général, sont des lieux qui m'évoquent déjà beaucoup de nostalgie. Je tiens à remercier les enseignants qui m'ont beaucoup transmis, et tous les membres du laboratoire en général pour la bonne ambiance qui y régnait au quotidien. Parmi les moments inhabituels, le déplacement en Ardèche en particulier m'a laissé de très bons souvenirs. J'en remercie les organisateurs.

Je tiens aussi à remercier tous les thésards du laboratoire dont Quentin, Charles-Édouard et Vincent avec qui j'ai partagé une folle année d'agreg. Je remercie aussi spécialement Grimaud et Clément qui ont été mes compagnons de bureau lors de la période de rédaction.

J'ai pu vivre un temps à Montpellier grâce à Ludovic. De cette période, je tiens à remercier Camille et Martin pour m'avoir fait découvrir the places to be, ainsi que Thibaut, Chris, Daniel, Misaki, et les thésards du bâtiment 13.

Enfin, j'ai été soutenu tout le long de mes études par mes proches. Je les en remercie chaleureusement ici.

Table des matières

Introduction	1
1 Glaces de spin classiques	13
1.1 Généralités sur les glaces de spin	14
1.1.1 Présentation	14
1.1.2 Modélisation	14
1.1.3 Le dipolar spin ice model	18
1.1.4 Le dumbbell model	25
1.2 Thermodynamique des glaces de spin	27
1.2.1 Entropie de point zéro	28
1.2.2 Diagrammes de phase	29
1.2.3 Glaces de spin sous champ magnétique [111]	34
1.2.4 Phase fragmentée	35
1.3 Dynamique dans les glaces de spin	39
1.3.1 Dynamique à basse température	39
1.3.2 Comportement vitreux	40
2 Méthodes numériques et outils mathématiques	45
2.1 Simulations numériques	46
2.1.1 Algorithme Monte Carlo	46
2.1.2 Taux de transition de Metropolis	48
2.1.3 Méthode d'Ewald	49
2.2 Localisation d'un point critique	51
2.2.1 Système de taille finie	51
2.2.2 Lois d'échelle	51
2.2.3 Cumulant de Binder	52
2.3 Lois d'échelle de Kibble-Zurek	55
2.3.1 Loi d'échelle dynamique	55
2.3.2 Mécanisme de Kibble-Zurek	56

2.4	Les relations de fluctuation-dissipation	58
2.4.1	Le théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre	58
2.4.2	Fluctuation-dissipation hors équilibre	59
2.5	Calcul de fonctions de réponse sans champ	61
2.5.1	Mesure d'une fonction de réponse	63
2.5.2	Mesure par la méthode sans champ	64
2.5.3	Observables utilisées	65
3	Transitions de phase multiples dans les glaces de spin	69
3.1	Analogie avec le modèle de Blume-Capel $S = 1$	70
3.1.1	Diagramme de phase du dumbbell model	70
3.1.2	Approximation par un modèle de Blume-Capel	71
3.1.3	Étude en champ moyen du modèle de Blume-Capel	73
3.1.4	Obtention du diagramme de phase de Blume-Capel	76
3.1.5	Effet d'un champ couplé au paramètre d'ordre	79
3.2	Vers le diagramme de phase tridimensionnel du dumbbell model	81
3.2.1	Modèle de Blume-Capel $S = 2$	82
3.2.2	Potentiel chimique alterné	83
3.2.3	Diagramme de phase à $T = 0$ K	84
3.2.4	Diagramme de phase tridimensionnel	85
3.2.5	Diagramme de phase à ν constant	87
3.2.6	Exploration numérique du diagramme de phase du dumbbell model	89
3.3	Localisation du point critique	89
3.3.1	Point critique	90
3.3.2	Comparaison avec le point critique sous champ [111]	93
4	Dynamique du dumbbell model au point critique (T_c, Δ_c)	97
4.1	Dynamique autour du point critique	99
4.1.1	Corrélation temporelle	99
4.2	Hystérésis et loi d'échelle de Kibble-Zurek	102
4.2.1	Cycle d'hystérésis	102
4.2.2	Loi d'échelle de Kibble-Zurek	103
4.3	Relation de fluctuation-dissipation	105
4.3.1	Trempe sur le point critique	105
4.3.2	Rapport de fluctuation-dissipation	106
5	Dynamique du dumbbell model à $\Delta = 0$ K après une trempe	113
5.1	Régime des paires non-contractibles	114

TABLE DES MATIÈRES

5.1.1	Glaces de spin à basse température	114
5.1.2	Paires non-contractibles	119
5.1.3	Dynamique dans le régime des paires non-contractibles . . .	121
5.2	Vieillissement et corrélations hors équilibre	122
5.2.1	Vieillissement	123
5.2.2	Corrélations dans le régime des paires non-contractibles . .	124
5.3	Relations de fluctuation-dissipation dans le régime des paires liées	126
5.3.1	Densité de charges	127
5.3.2	Énergie	131
5.3.3	Le cas de l'aimantation	133
5.4	Températures effectives	135
5.4.1	Robustesse des températures effectives	136
5.4.2	Mesures expérimentales	138
5.4.3	Quelle signification pour la température effective négative de l'énergie ?	139
Conclusion		143
Bibliographie		147

Introduction

« Rodolphe, avec Madame Bovary, causait rêves, fantasmes et magnétisme. »

G. Flaubert, *Madame Bovary*

À l'instar de Rodolphe et d'Emma, nous parlons dans cette thèse de magnétisme, et plus spécifiquement des glaces de spin. Aux lecteurs déjà déçus, précisons que rêves et fantasmes ne sont pas en reste. Il n'est pas nécessaire pour cela de s'éloigner du sujet : frustration des interactions, violation de la troisième loi de la thermodynamique et entropie de point zéro, défauts topologiques, fractionnalisation des degrés de liberté de spin, émergence de monopôles magnétiques, cordes de Dirac, structure de jauge $U(1)$, fragmentation du champ d'aimantation... Existe-t-il un magnétisme plus excitant que celui des glaces de spin ?

Nous consacrons le chapitre 1 à leur présentation. Avant cela, nous souhaitons introduire ici quelques concepts généraux concernant les matériaux magnétiques frustrés dont elles font partie.

La modélisation de nombreux matériaux magnétiques, en particulier des glaces de spin, repose sur l'existence d'un magnétisme à l'échelle atomique. Les atomes ou les ions constituant un solide peuvent porter un moment magnétique, que nous appelons spin. Ces derniers constituent des degrés de liberté du matériau, et dans le cas le plus simple ils n'ont que deux valeurs possibles, qu'on note $\uparrow$ et $\downarrow$. Dans un cas simple encore, les spins sont soumis à deux effets :

- d'une part ils interagissent entre eux. La minimisation de l'énergie d'interaction tend alors à imposer un certain agencement entre les spins. On distingue principalement les interactions ferromagnétiques, qui favorisent les configurations pour lesquelles les spins ont la même valeur, par exemple pour deux

spins

$\uparrow \uparrow$ et $\downarrow \downarrow$

et les interactions antiferromagnétiques qui favorisent au contraire les configurations avec des spins de valeurs différentes, comme c'est le cas pour

$\uparrow \downarrow$ et $\downarrow \uparrow$

Bien sûr il existe toute une zoologie d'interactions possibles, la seule contrainte étant qu'elles soient compatibles avec les symétries du système ;

- et d'autre part la température encourage la maximisation de l'entropie, c'est-à-dire du désordre.

En conséquence, la compétition énergie / entropie conduit généralement à un système désordonné à haute température où l'entropie domine, appelé phase paramagnétique, et à un système ordonné à basse température, où c'est au contraire l'énergie qui l'emporte. Ceci est illustré en figure 1. Le passage de la phase haute température vers la phase basse température peut se faire par un crossover, qui correspond à une évolution continue de toutes les grandeurs caractéristiques du système, ou par une transition de phase. Dans le second cas les fonctions thermodynamiques présentent une discontinuité ou une divergence. Ce phénomène est remarquable puisqu'il se manifeste à une température très précise. Pour le fer, la température de la transition entre la phase paramagnétique et la phase ferromagnétique, appelée température critique, est $T_c = 1043$ K. Ainsi, pour $T_c + \varepsilon$ (avec $\varepsilon > 0$), il y a en moyenne autant de spins $\uparrow$ que de spins $\downarrow$, alors que ce n'est plus le cas à $T_c - \varepsilon$: on parle de brisure spontanée de symétrie puisque rien ne dicte quelle configuration, $\uparrow$ ou $\downarrow$, doit l'emporter sur l'autre. Les brisures spontanées de symétrie tiennent une place centrale dans de nombreux domaines de la physique moderne : physique statistique bien sûr, mais aussi physique des particules et même cosmologie.

Frustration

Après avoir discuté brièvement les idées élémentaires du magnétisme, nous souhaitons aborder le concept de frustration des interactions. Nous avons pour le moment justifié qu'à basse température les interactions dictent les arrangements des spins. Il existe cependant des matériaux qui, du fait généralement d'un désordre spatial, voient certaines paires de spins interagir de manière ferromagnétique, et d'autres de manière antiferromagnétique. On parle dans ce cas de désordre de lien et cela conduit parfois à des situations où les interactions ne peuvent pas être toutes satisfaites, comme dans la figure 2 à gauche. Ces matériaux sont regroupés sous le nom « verres de spin », par analogie avec le désordre structural du verre de silice par exemple. Dans ce cas, la minimisation de l'énergie à basse température ne permet pas au système de s'ordonner. Sur la figure 2 à gauche toujours, le spin ?, s'il est $\uparrow$, satisfait l'interaction ferromagnétique avec son voisin du dessus mais pas l'interaction antiferromagnétique avec son voisin de gauche ; et la situation est inversée s'il est $\downarrow$. Dans les deux cas le bilan énergétique

est le même : seule une des deux interactions est satisfaite. Si elles sont de même amplitude, ce spin peut ainsi fluctuer entre ses deux états sans coût énergétique, il est complètement libre. L'énergie la plus basse possible, qu'on appelle niveau fondamental, est atteinte pour plusieurs états et on dit alors de ce dernier qu'il est dégénéré. C'est un fait généralisable :

la frustration conduit à la dégénérescence du niveau fondamental.

La frustration des interactions peut aussi apparaître à cause de la géométrie du réseau cristallin. Par conséquent il existe aussi des matériaux homogènes, donc sans désordre, qui y sont sujets. On parle dans ce cas de frustration géométrique. C'est le cas d'un réseau triangulaire qui supporte des interactions antiferromagnétiques, voir figure 2 à droite ; et c'est en fait le cas de tous les matériaux avec des interactions antiferromagnétiques à plus proches voisins sur un réseau non-bipartite¹. Au contraire, des interactions ferromagnétiques paraissent a priori impossible à frustrer : il suffit que tous les spins soient dans le même état et alors les interactions sont forcément satisfaites peu importe la géométrie du réseau.

Pourtant, il a été découvert en 1997 un matériau dont les interactions sont ferromagnétiques mais qui sont néanmoins frustrées. Il s'agit de $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et c'est le premier exemple d'une glace de spin ! Dans ce type de matériau, les moments magnétiques sont placés sur un réseau constitué de tétraèdres, voir figure 3. Du fait des symétries de ce réseau, les spins ont toujours deux états $\uparrow$ et $\downarrow$, mais ils ne pointent pas tous dans la même direction. À cause de cela, les interactions ferromagnétiques sont effectivement frustrées. Sur la figure 3, les deux spins précisés sont orientés au mieux, et les deux autres ont plusieurs choix possibles. Au maximum, sur les six interactions dans un tétraèdre, seules quatre peuvent être satisfaites. Il en résulte six configurations de même énergie minimale, pour lesquelles il y a deux spins entrants et deux spins sortants du tétraèdre. L'entropie par tétraèdre, qui reflète le nombre de micro-états accessibles, est donc non nulle à température nulle : c'est un cas de violation de la troisième loi de la thermodynamique.

Puisque ferromagnétiques, les glaces de spin sont particulières dans la famille des matériaux magnétiques frustrés géométriquement. Elles partagent cependant les caractéristiques générales de ce phénomène. En particulier, elles supportent des excitations fractionnalisées et déconfinées.

Fractionnalisation et déconfinement

Nous mettons de côté les matériaux frustrés désordonnés, c'est-à-dire les verres de spin, pour aborder maintenant des propriétés générales de la frustration géométrique.

Plus précisément, nous souhaitons introduire les notions de fractionnalisation et de déconfinement des excitations élémentaires. Pour cela, nous les discutons dans un premier temps sur des cas unidimensionnels non frustrés, avant de revenir dans un second temps sur les glaces de spin. Ces deux notions sont indissociables,

1. Un réseau bipartite est un réseau qui peut-être séparé en deux sous-réseaux tels que les tous les sites d'un des sous-réseaux n'a pour plus proches voisins que des sites de l'autre sous-réseau.

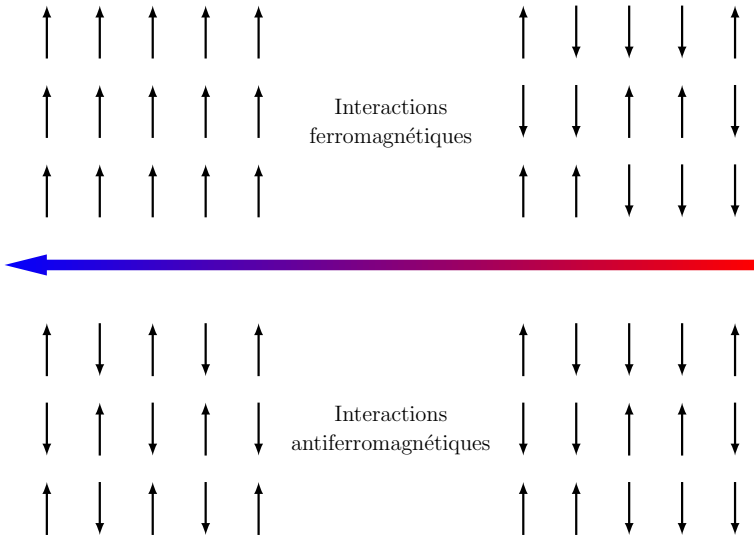


FIGURE 1 – **Illustration de deux comportements typiques des matériaux magnétiques.** Sur la figure on ne considère que des interactions à plus proches voisins. La température est suggérée par la flèche centrale, les basses températures se situant à gauche. En haut, les interactions ferromagnétiques font que tous les spins s’alignent dans le même sens à basse température. En bas, les interactions sont antiferromagnétiques et le sens des spins est inversé entre deux voisins. Les configurations haute température à droite sont désordonnées.

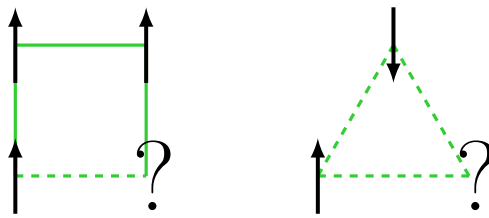


FIGURE 2 – **Systèmes frustrés.** Les interactions ferromagnétiques correspondent aux traits pleins et les interactions antiferromagnétiques aux traits pointillés. Elles sont supposées de même amplitude. (Gauche) La frustration des interactions provient d’un désordre des liens, parfois ferromagnétiques et parfois antiferromagnétiques. (Droite) La frustration est ici due à la géométrie du réseau triangulaire qui est non-bipartite, et aux interactions antiferromagnétiques. Dans les deux cas, le spin ? peut fluctuer entre ses deux états sans coût énergétique.

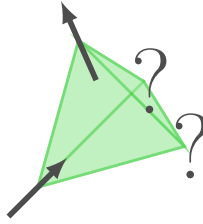


FIGURE 3 – **Un tétraèdre de la glace de spin.** Les directions des spins pointent vers le centre du tétraèdre. Les interactions sont toutes ferromagnétiques (liens verts foncés). Du fait que les spins n'ont pas tous la même direction, ces interactions sont frustrées. Au mieux, sur les six configurations, seules quatre peuvent être satisfaites.

l'une n'ayant de sens qu'à travers l'autre. Sur la figure 4, nous avons représenté en haut un système ferromagnétique où tous les spins pointent dans le même sens, c'est donc l'état de plus basse énergie. Imaginons maintenant qu'on ajoute de l'énergie dans ce système. Pour cela, on crée un « défaut » ou une « excitation locale » c'est-à-dire un spin $\downarrow$ (deuxième ligne). En faisant cela, on brise deux liaisons. Retournons maintenant plusieurs spins voisins. À chaque retournement, on restaure une liaison pour en détruire une autre, si bien que le bilan énergétique de ces retournements successifs est nul : une fois que les deux liaisons sont brisées, elles sont libres de se séparer à l'infini. On peut alors les voir comme deux « quasi-particules » indépendantes. Pour résumer, *une* excitation locale des degrés de liberté de spin est fractionnée en *deux* excitations « déconfinées ». C'est un phénomène remarquable : pour décrire un tel système à basse énergie, on peut donc complètement oublier les spins initiaux et regarder seulement ces quasi-particules, qui peuvent être créées par paires, se déplacer de site en site et s'annihiler deux à deux (par le processus inverse de leur création). Par ailleurs, le fait qu'elles ne puissent être annihilées que deux par deux leur confère un statut particulier : on parle de défauts *topologiques*.

La figure 5 fournit une autre illustration de fractionnalisation et de déconfinement, qui s'avère utile pour transposer ensuite la discussion sur les glaces de spin. On a cette fois des dipôles magnétiques alignés. Les interactions sont encore ferromagnétiques et par conséquent ils pointent tous dans le même sens dans l'état fondamental (ligne du haut). Ces dipôles sont promus en deux charges de signes opposés, une à chacune de leurs extrémités. Entre les dipôles, la charge est donc nulle par construction. La création d'un défaut par le retournement d'un spin conduit par contre à l'apparition de deux charges nettes, qui sont ensuite libres de se déplacer sans coût énergétique.

Qu'en est-il des systèmes de dimension supérieure ? La figure 6 reprend le système de la figure 4 et permet de voir que la description par des excitations fractionnalisées perd son intérêt : après la création d'un défaut, le retournement

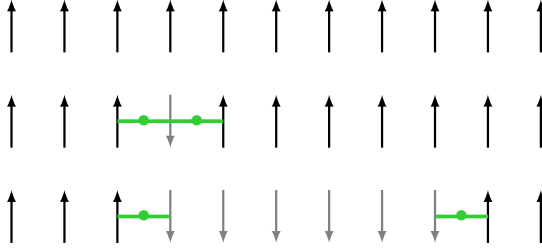


FIGURE 4 – **Fractionnalisation et déconfinement à une dimension.** Les interactions sont ferromagnétiques à plus proches voisins. La première ligne illustre le système dans son état fondamental. Dans la deuxième ligne on retourne un spin. Cette excitation se fractionne en deux quasi-particules déconfinées.

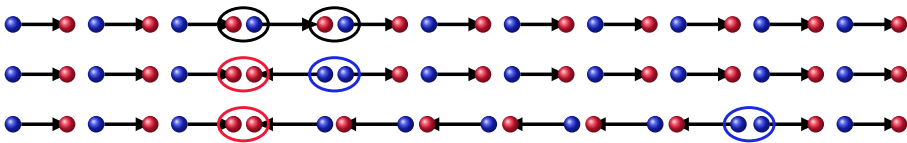


FIGURE 5 – **Une autre illustration de la fractionnalisation et du déconfinement à une dimension.** Les dipôles initiaux sont promus en deux charges de signes opposés qui se placent entre les sites des dipôles. Dans une configuration fondamentale, la charge nette entre deux dipôles est nulle par construction. La nucléation d'un défaut crée deux charges qui sont déconfinées.

successif des spins voisins nécessite un coût énergétique puisqu'on brise les interactions avec la chaîne supérieure. En d'autres termes les excitations ne sont plus déconfinées (et la situation serait pire à 3D). Le concept de fractionnalisation des degrés de liberté semble donc limité au cas 1D, ce qui le rendrait très marginal et difficile à obtenir expérimentalement. Pourtant, en regardant la figure 4 de plus près, on observe que les spins (en gris) qui ont été retournés par le passage de la quasi-particule (en vert) sont... retournés ! Il saute alors aux yeux que, si les quasi-particules se déplacent à coût énergétique nul, c'est parce que la configuration ... $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$... est aussi un état fondamental du système ferromagnétique. Le passage de la quasi-particule fait passer les spins d'une configuration locale fondamentale à une autre. Dès lors, les systèmes frustrés, du fait de la dégénérescence extensive de leur niveau fondamental, c'est-à-dire de leurs nombreuses configurations d'énergie minimale, sont d'excellents candidats pour abriter des excitations fractionnalisées déconfinées. Évidemment, c'est le cas des glaces de spin.

Par la même promotion que celle de la figure 5, les spins des glaces de spin peuvent être transformés en deux charges de signes opposés. La construction en figure 7 permet de voir qu'alors les configurations fondamentales contenant deux spins entrants et deux spins sortants conduisent à une charge nette nulle au centre des tétraèdres. Le retournement d'un des spins brise cet équilibre et fait apparaître une charge. Ces charges, une fois créées, sont libres de se déplacer à coût énergétique nul (voir figure 8), puisque le passage d'une charge change la configuration d'un tétraèdre mais le laisse dans un autre état fondamental (deux spins entrants et deux spins sortants). C'est précisément un phénomène de fractionnalisation et de déconfinement.

À ce stade, nous avons entraperçu que les glaces de spin, du fait de la frustration de leurs interactions, abritent des quasi-particules déconfinées qui résultent de la fractionnalisation de ses degrés de liberté originels. Beaucoup de choses ont été laissées de côté cependant : si ces charges sont déconfinées, sont-elles vraiment indépendantes ? Nous n'avons considéré que des interactions entre spins plus proches voisins. En réalité, ils interagissent aussi à plus longue portée, par interaction dipolaire ; et également, il se trouve que les charges sont aussi soumises à une interaction effective d'origine entropique. Ces interactions additionnelles se réduisent toutes les deux à des interactions effectives coulombiennes entre charges, proportionnelles à $1/r$, avec r la distance entre deux charges, et au produit $Q_1 Q_2$, où Q_1 et Q_2 sont les charges effectives des défauts, que nous introduisons au chapitre 1.

Émergence d'une théorie électrostatique

On peut en fait aller plus loin. Partant d'un système de spins, nous avons présenté une théorie effective en terme de « défauts » parmi des configurations fondamentales où chaque tétraèdre possède deux spins entrants et deux spins sortants. Du point de vue mésoscopique, une telle configuration est caractérisée par un champ d'aimantation $\vec{M}$ vérifiant

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0$$

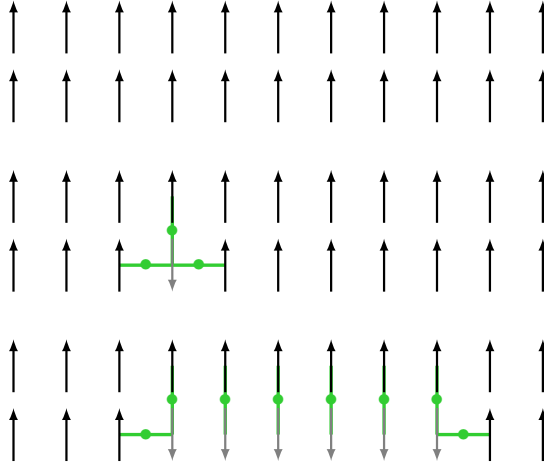


FIGURE 6 – **Confinement des excitations à 2D.** La situation est à comparer à celle de la figure 4. Le déplacement des quasi-particules brise de plus en plus d’interactions entre plus proches voisins à mesure qu’elles s’éloignent l’une de l’autre. La séparation des deux défauts jusqu’à l’infini coûte donc une énergie infinie : il n’y a pas de déconfinement.

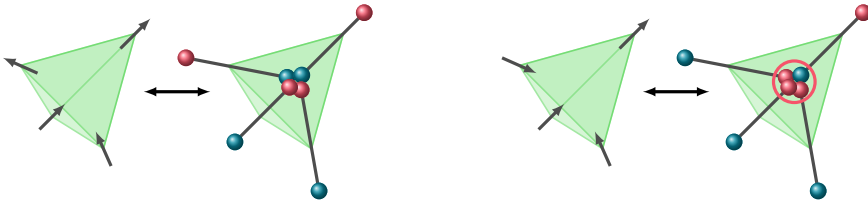


FIGURE 7 – **Construction des charges dans les glaces de spin.** Les spins, qui sont des dipôles ponctuels, sont promus en deux charges au centre des tétraèdres. (Gauche) Dans les configurations fondamentales avec deux spins entrants et deux spins sortants, la charge au centre d’un tétraèdre est alors nulle par construction. (Droite) Le retournement d’un spin conduit à l’apparition d’une charge nette.

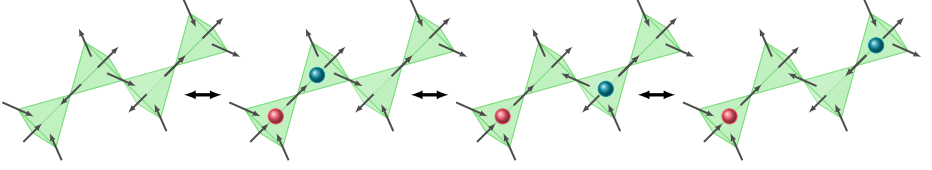


FIGURE 8 – **Fractionnalisation et déconfinement des défauts dans les glaces de spin.** Le retournement d'un spin depuis une configuration fondamentale conduit à la création de *deux* défauts topologiques. Ces deux défauts sont déconfinés puisque les retournements successifs de spins ont lieu sans coût énergétique, le passage d'un défaut faisant passer un tétraèdre d'une configuration fondamentale à une autre.

puisqu'avec deux spins entrants et deux spins sortants, le bilan de flux magnétique est nul. Cette relation est l'exact pendant de celle vérifiée par le champ électrostatique $\vec{E}$ en l'absence de charge électrique

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$$

Par ailleurs, les défauts des glaces de spin brisent la condition de divergence nulle, tout comme les charges électriques brisent celle du champ électrique

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Enfin, ils interagissent, comme les charges électriques, à travers un potentiel coulombien comme nous l'avons évoqué. Cette similarité remarquable débouche sur un résultat encore plus remarquable : en fait, c'est toute l'électrostatique qui émerge dans les glaces de spin, à la différence que les degrés de liberté sont d'origine magnétique. C'est cette analogie qui conduit naturellement à parler, pour désigner les charges dans les glaces de spin, de *monopôles magnétiques*. En allant encore plus loin, on peut construire une véritable électrodynamique quantique complète dans ces systèmes [Benton *et al.*, 2012].

Dynamique des systèmes frustrés

Après avoir évoqué la phénoménologie propre à la frustration géométrique des glaces de spin, nous souhaitons mentionner quelques aspects dynamiques.

Les premiers systèmes frustrés étudiés ont été les verres de spin, à partir des années 70. Leur dynamique s'est révélée particulièrement intéressante et présente de nombreuses similarités avec celles des verres structuraux. Le protocole le plus élémentaire pour observer cette dynamique est de tremper le système, c'est-à-dire de diminuer brutalement sa température, ce qui les amène loin de l'équilibre thermodynamique. La relaxation vers l'équilibre après la trempe est alors spécifiquement difficile pour ces systèmes, du fait de la frustration des interactions. Plus

précisément, de nombreux états de basse énergie sont séparés de l'état fondamental par des barrières énergétiques de hauteurs très variables, ce qui se révèle dans la dynamique par une multitude de temps caractéristiques d'ordres de grandeurs très différents. À l'échelle d'une expérience de laboratoire, le système évolue pour cette raison continûment, en gardant une trace de son histoire et sans jamais atteindre l'équilibre. On parle de vieillissement pour caractériser ce processus lent et éternel.

Bien que l'origine de leur frustration soit différente de celle des verres de spin, les glaces de spin partagent, en partie, quelques propriétés dynamiques avec ceux-ci. Nous en présentons certaines au chapitre 1. Partant de ce constat, l'idée d'utiliser des outils propres à l'étude de la dynamique des verres de spin, comme la violation du théorème de fluctuation-dissipation, pour étudier la dynamique des glaces de spin apparaît naturellement. Elle est à la base de cette thèse, dans laquelle nous nous sommes attachés à caractériser plusieurs régimes hors équilibre des glaces de spin par la détermination de rapports de fluctuation-dissipation, que nous introduisons au chapitre 2. Les études numériques que nous détaillons ont vocation à motiver cette approche pour les études expérimentales. De nombreux échanges avec l'équipe d'Elsa Lhotel et Carley Paulsen à l'institut Néel à Grenoble ont pour cette raison ponctué notre travail.

Plan de la thèse

Cette thèse se décompose en cinq chapitres.

Le premier constitue une introduction partielle à la physique des glaces de spin. On y présente notamment le dumbbell model, qui est la formalisation rigoureuse des charges magnétiques en interaction coulombienne que nous avons discutées dans cette introduction. Les diagrammes de phase de plusieurs modèles y sont détaillés. Quelques résultats expérimentaux sur les dynamiques des glaces de spin sont également abordés.

Le deuxième chapitre développe les outils numériques et mathématiques qui sont utilisés dans les chapitres ultérieurs. D'abord, on décrit l'algorithme employé dans nos simulations numériques. Ensuite, on justifie la méthode du cumulant de Binder que nous avons utilisée afin de localiser le point critique entre la phase fluide et la phase fragmentée dans le dumbbell model avec un potentiel chimique alterné. Le protocole de Kibble-Zurek et les relations de fluctuation-dissipation, à la base de cette thèse, sont enfin explicités. Le chapitre termine sur la démonstration des expressions des fonctions auxiliaires nécessaires à l'obtention des fonctions de réponse qui apparaissent dans les relations de fluctuation-dissipation.

Le troisième chapitre construit le diagramme de phase du dumbbell model en température, potentiel chimique et potentiel chimique alterné. Une structure à doubles ailes est mise en évidence. Cette structure permet de délimiter la zone de la phase fragmentée, observée expérimentalement par [Lefrançois *et al.*, 2017] récemment. Du fait des interactions coulombiennes à longue portée, cette phase est séparée des phases fluide et antiferromagnétique par de véritables transitions

de phase du premier ordre. Le chapitre se conclut sur la localisation d'un point critique terminal d'une ligne de transition du premier ordre dans un plan de potentiel chimique constant, et un parallèle est établi entre ce point et le point critique terminal du diagramme du dipolar spin ice model sous un champ magnétique [111].

Le quatrième chapitre présente deux études de la dynamique autour du point critique obtenu au chapitre 3. L'une considère le protocole de Kibble-Zurek consistant à faire varier périodiquement un paramètre extérieur autour de sa valeur critique. Le ralentissement de la dynamique du système au point critique se traduit par un retard à la consigne qui débouche sur l'obtention de cycles d'hystérésis. Une loi d'échelle permet l'effondrement des cycles sur une unique courbe maîtresse. On montre que les exposants critiques conduisant à cet effondrement sont ceux du modèle d'Ising 3D. L'autre étude repose sur la détermination du rapport de fluctuation-dissipation dans le régime de relaxation vers l'équilibre après une trempe sur le point critique. La limite aux temps longs du rapport de fluctuation-dissipation est compatible avec la valeur $X_\infty = 0,38$ du modèle d'Ising 3D. La pertinence expérimentale d'une approche par la violation du théorème de fluctuation-dissipation est motivée en fin de chapitre.

Le cinquième et dernier chapitre concerne l'étude d'un régime fortement hors équilibre découvert et interprété par [Castelnovo *et al.*, 2010]. Dans ce régime, des paires de monopôles plus proches voisins sont piégées dans des configurations dite non-contractibles du fait des interactions coulombiennes. La dynamique est alors gouvernée uniquement par ces paires liées. Nous la caractérisons par des températures effectives pour trois observables d'intérêt, à savoir l'aimantation, la densité de charges et l'énergie. Les températures effectives correspondantes sont discutées et interprétées dans le langage du dumbbell model. Une étude expérimentale est également motivée.

Chapitre

1

Glaces de spin classiques

Sommaire

1.1	Généralités sur les glaces de spin	14
1.1.1	Présentation	14
1.1.2	Modélisation	14
1.1.3	Le dipolar spin ice model	18
1.1.4	Le dumbbell model	25
1.2	Thermodynamique des glaces de spin	27
1.2.1	Entropie de point zéro	28
1.2.2	Diagrammes de phase	29
1.2.3	Glaces de spin sous champ magnétique [111]	34
1.2.4	Phase fragmentée	35
1.3	Dynamique dans les glaces de spin	39
1.3.1	Dynamique à basse température	39
1.3.2	Comportement vitreux	40

Ce premier chapitre a pour seule vocation de fournir un bagage minimal pour lire le reste de cette thèse. Pour cette raison, il est partiel. Plusieurs revues sur les glaces de spin sont parues : [Diep, 2004] (chapitre 7), [Lacroix *et al.*, 2011] (chapitre 12), [Castelnovo *et al.*, 2012], [Gardner *et al.*, 2010], auxquelles on peut ajouter les thèses de L. Jaubert [Jaubert, 2009] et V. Kaiser [Kaiser, 2014].

On commence par décrire ce que sont les glaces de spin classiques (réseau et degrés de liberté) avant d'introduire les trois modèles utilisés pour leur description : le dipolar spin ice model, le nearest neighbor spin ice model et enfin le dumbbell model que nous avons implémenté dans nos simulations numériques tout au long de cette thèse. Sont présentés ensuite les diagrammes de phase de ces modèles auxquels nous ferons référence notamment dans le chapitre 3 lorsque nous compléterons celui du dumbbell model. La dernière partie discute plusieurs expériences qui ont été menées pour étudier la dynamique de l'aimantation dans ces systèmes. Les caractéristiques communes avec les verres de spin sont mises en avant pour justifier l'étude, dans les chapitres 4 et 5, de deux régimes hors équilibre du dumbbell model par des outils habituellement propres à l'étude des systèmes vitreux.

1.1 Généralités sur les glaces de spin

1.1.1 Présentation

Les glaces de spin sont des composés de terres rares dont la formulation chimique générale est $R_2M_2O_7$ [Gardner *et al.*, 2010], [Zhou *et al.*, 2012], avec R^{3+} un ion de terre rare (principalement Dy et Ho), M^{4+} un ion métallique (le plus souvent Ti, mais aussi Sn et Ge) et O^{2-} l'ion oxygène. Elles sont fabriquées en laboratoire à partir des oxydes de terre rare R_2O_3 et des oxydes MO_2 [Ramirez *et al.*, 1999], [Prabhakaran et Boothroyd, 2011]. Les premières glaces de spin découvertes sont le titanate d'holmium $Ho_2Ti_2O_7$ [Harris *et al.*, 1997] et le titanate de dysprosium $Dy_2Ti_2O_7$ [Ramirez *et al.*, 1999]. Des cristaux de ces deux matériaux sont montrés en figure 1.1.

La structure cristallographique des glaces de spin est $Fd\bar{3}m$: les ions de terre rare et les ions métalliques sont disposés sur deux réseaux pyrochlores s'interpénétrant. Les ions de terre rare portent un moment magnétique, mais les ions métalliques Ti^{4+} , Sn^{4+} et Ge^{4+} ainsi que O^{2-} ne sont pas magnétiques. Ces derniers ne sont donc pas pris en compte dans la modélisation des glaces de spin, c'est pourquoi nous ne représentons que le réseau des terres rares en figure 1.2.

Dans cette thèse nous nous référons exclusivement à $Dy_2Ti_2O_7$, qui est la seule glace de spin, avec $Ho_2Ti_2O_7$, disponible sous forme de monocristaux.

1.1.2 Modélisation

Intéressons-nous pour débiter à la modélisation des moments magnétiques des ions de terre rare.



FIGURE 1.1 – Photographie de cristaux de $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (gauche) et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (droite). Les cristaux ont été taillés en sphère par un bijoutier londonien afin d’avoir un bon contrôle sur le champ de désaimantation. Ce dernier a en effet la propriété d’être homogène et proportionnel au champ appliqué pour cette géométrie. La photographie est empruntée à [Bovo *et al.*, 2013].

Prenons le cas de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les spins sont portés par les ions Dy^{3+} , de structure électronique $[\text{Xe}] 4f^9$. Les règles de Hund [Blundell, 2001] indiquent alors que ces ions ont un moment orbital $L = 5$ et un moment intrinsèque $S = 5/2$ soit un moment angulaire total $J = 15/2$ dans leur état fondamental, donnant lieu à $2J + 1 = 16$ états de spin possibles.

Du fait des champs cristallins dans le réseau pyrochlore, la dégénérescence de ces 16 états est levée. Deux états dégénérés constituent le niveau fondamental. Les 14 autres états ont une énergie supérieure à 383 K [Rosenkranz *et al.*, 2000]. Aux températures qui nous intéressent, sous 10 K, les 14 niveaux excités ne jouent aucun rôle et le doublet fondamental confère une nature Ising-1/2 aux moments magnétiques.

Par ailleurs, la grande valeur de J conduit à un moment magnétique effectif μ très élevé

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.1)$$

avec le facteur de Landé g_J donné par [Blundell, 2001]

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{4}{3} \quad (1.2)$$

où la deuxième égalité concerne le cas de Dy^{3+} , soit finalement

$$\mu = 10,6 \mu_B \quad (1.3)$$

Cette grande valeur est à comparer au moment magnétique des ions dans les matériaux ferromagnétiques habituels, voir tableau 1.1. Pour cette raison les spins Ising sont en très bonne approximation classiques au sens où l’état du système est un produit d’état à un spin.

Enfin, du fait des symétries du réseau pyrochlore, l’anisotropie Ising des spins est locale [Bramwell et Harris, 1998] : ils pointent le long d’un axe local [111]. On

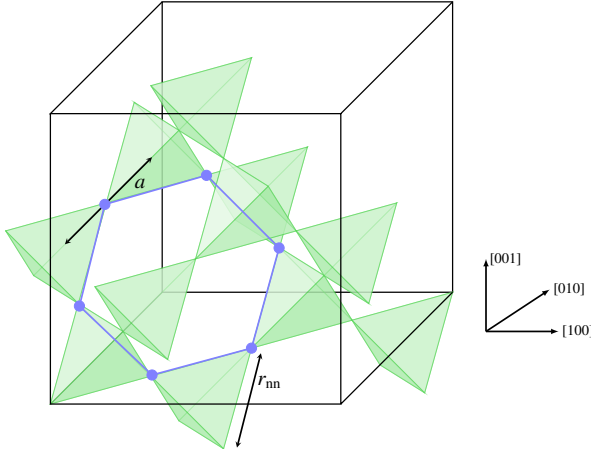


FIGURE 1.2 – **Réseau pyrochlore des ions de terre rare dans les glaces de spin.** Le réseau pyrochlore est un réseau de tétraèdres réguliers partageant leurs coins. Sur ce réseau, un spin a 6 plus proches voisins. Il y a deux types de tétraèdres : ceux pointant vers le bas (appelés *down*) et ceux pointant vers le haut (*up*). Le centre des tétraèdres constitue un réseau diamant qui est bipartite : ce sont deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc) imbriqués. Les tétraèdres up sont sur un sous réseau cfc et les down sur l'autre. Un tétraèdre up a 4 tétraèdres down pour plus proches voisins. La cellule élémentaire cubique du réseau est représentée en noir. Elle contient 16 spins et 8 tétraèdres (4 up et 4 down). Pour $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la distance entre spins plus proches voisins est $r_{nn} = 3,54 \text{ \AA}$ et la distance entre les centres de deux tétraèdres plus proches voisins est $a = \sqrt{3/2} r_{nn} = 4,33 \text{ \AA}$. On dessine en bleu une boucle minimale de 6 spins.

représente en figure 1.3 un tétraèdre dont les spins sont numérotés. Ces derniers ont pour direction

$$\vec{S}_1 = \frac{\sigma_1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \end{pmatrix} \quad \vec{S}_2 = \frac{\sigma_2}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} \quad \vec{S}_3 = \frac{\sigma_3}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ +1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{S}_4 = \frac{\sigma_4}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

où nous avons introduit les pseudo-spins σ_i valant ± 1 , et plus précisément $+1$ si le spin rentre dans le tétraèdre et -1 s'il en sort. Après avoir détaillé la nature des degrés de liberté, nous discutons les interactions qui s'exercent sur eux.

Tout d'abord, les interactions d'échange¹ entre spins plus proches voisins sont antiferromagnétiques, avec une constante de couplage très faible $|J| \sim 1 \text{ K}$ [Harris *et al.*, 1997] (à comparer à $J \sim 1000 \text{ K}$ dans le fer, voir tableau 1.1).

Il faut aussi remarquer que l'interaction dipolaire entre les spins, d'ordinaire

1. On parle de super-échange parce que les interactions entre spins sont véhiculées par les ions oxygène.

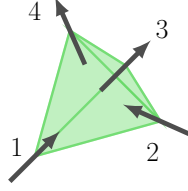


FIGURE 1.3 – **Un tétraèdre du réseau pyrochlore habillé de ses quatre spins.** Les spins pointent le long des axes locaux [111]. La configuration représentée comporte deux spins entrants et deux spins sortants (on l'appelle dans le reste de cette thèse 2in/2out). La direction des quatre spins est explicitée par l'équation (1.4), dans laquelle sont aussi introduits les pseudo-spins σ_i valant $+1$ si le spin entre dans le tétraèdre (spins 1 et 2) et -1 si il en sort (spins 3 et 4).

faible dans les matériaux ferromagnétiques est ici du même ordre de grandeur que l'interaction d'échange puisque

$$\frac{\mu_0 \mu^2}{4 \pi r_{nn}^3} \approx 1,41 \text{ K} \quad (1.5)$$

avec $\mu = 10 \mu_B$ et $r_{nn} = 3,54 \text{ \AA}$ pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

La prise en compte de ces deux interactions conduit au dipolar spin ice model que nous introduisons dans la partie suivante.

Frustration des interactions

Avant cela, on peut anticiper que l'interaction effective totale (échange et dipolaire) à plus proches voisins est ferromagnétique. Lorsqu'on oublie les interactions à longue portée, cela conduit, de manière inattendue, à la frustration des degrés de liberté de spin. Les systèmes frustrés sont en effet généralement antiferromagnétiques ; mais pour les glaces de spin, l'anisotropie locale [111] des spins frustre au contraire les interactions ferromagnétiques. C'est donc une situation très particulière, et cette particularité explique pourquoi les glaces de spin sont les premiers matériaux ferromagnétiques frustrés découverts.

La conséquence de cette frustration est un niveau fondamental extensivement dégénéré, dont la structure est telle que chaque tétraèdre possède deux spins entrants et deux spins sortants. C'est l'exact pendant de celle de la glace hexagonale d'eau, où chaque atome d'oxygène a pour voisins deux hydrogènes proches et deux hydrogènes éloignés. Ces configurations ont été formalisées par [Bernal et Fowler, 1933] sous le nom de « règles de la glace ». C'est l'apparition d'une telle structure, propre à la *glace*, dans un système de *spins*, qui a inspiré [Harris *et al.*, 1997] pour baptiser cette famille de matériaux... *glaces de spin*. L'analogie entre la glace d'eau et la glace de spin est illustrée en figure 1.4.

Le niveau fondamental dégénéré est caractérisé par une entropie de point zéro

	T_c (K)	μ/μ_B
Fe	1043	2,22
Co	1394	1,71
Ni	631	0,60

TABLE 1.1 – **Valeurs des températures de Curie et des moments magnétiques de quelques matériaux ferromagnétiques.** La température de Curie représente en ordre de grandeur l’amplitude de l’interaction d’échange J . Dans les matériaux ferromagnétiques habituels, cette dernière vaut ainsi typiquement 10^2 voire 10^3 K ; et le moment magnétique porté par les ions métalliques est de l’ordre du magnéton de Bohr μ_B . Ces valeurs sont à comparer au cas des glaces de spin : pour celles-ci en effet, les ordres de grandeurs en jeu sont respectivement $J \sim 1$ K et $\mu \sim 10 \mu_B$. L’interaction d’échange est donc 100 fois plus faible que dans les matériaux ferromagnétiques et l’interaction dipolaire en μ^2 est 100 fois plus élevée. Les valeurs sont extraites de [Blundell, 2001].

(par oxygène, ou par spin dans le cas des glaces de spin) non nulle, calculée² par [Pauling, 1935], et mesurée dans le cas de la glace d’eau par [Giauque et Stout, 1936]³. L’entropie résiduelle du titanate de dysprosium a été quant à elle mesurée soixante ans plus tard par [Ramirez *et al.*, 1999]. Pour autant, cette entropie non nulle à « température nulle » ne rentre pas en contradiction avec la troisième loi de la thermodynamique : notamment, il a été montré numériquement que le rétablissement des interactions dipolaires à longue portée favorise un ordre magnétique sous $T \approx 100$ mK [Melko et Gingras, 2004], et l’entropie par spin tombe donc à zéro sous cette température. Cet ordre est cependant inatteignable expérimentalement car les échantillons montrent un gel des spins sous $T \approx 0,5$ K [Snyder *et al.*, 2001], [Snyder *et al.*, 2004] (voir figure 1.17 en fin de chapitre). Les plus basses températures atteintes pour des mesures d’équilibre sont à notre connaissance celles de [Giblin *et al.*, 2018], qui ont mesuré la capacité calorifique jusqu’à 0,35 K.

Les degrés de liberté et leurs interactions ayant été précisés, nous explicitons dans la partie suivante les trois modèles communément utilisés pour rendre compte de la physique des glaces de spin classiques.

1.1.3 Le dipolar spin ice model

Après avoir discuté les interactions en jeu dans la modélisation des glaces de spin, on est amené à considérer trois modèles :

2. calcul que nous détaillons dans la suite.

3. Pauling et Giauque sont tous deux lauréats du prix Nobel, le premier en chimie en 1954 puis pour la paix en 1962, et le deuxième en chimie en 1949.

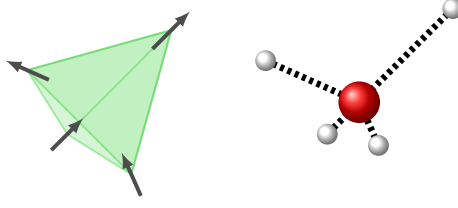


FIGURE 1.4 – **Illustration des règles de la glace.** (Droite) Dans une configuration d'énergie minimale, les ions oxygène de la glace hexagonale sont entourés de quatre ions H^+ , deux proches (constituant des liaisons plutôt covalentes H_2O) et deux éloignés (plutôt liaisons hydrogène). Ce sont justement les « règles de la glace » de [Bernal et Fowler, 1933]. (Gauche) L'analogie avec la glace de spin est directe : chaque tétraèdre a deux spins entrants (équivalents aux protons proches) et deux spins sortants (équivalents aux protons éloignés) dans une configuration fondamentale. Le réseau des ions oxygène et des centres des tétraèdres est dans les deux cas un réseau diamant.

- le dipolar spin ice model, par construction le plus complet puisqu'il prend en compte les deux interactions d'échange et dipolaire exactement ;
- le nearest neighbor spin ice model, qui découle du précédent par troncature des interactions dipolaires aux plus proches voisins. Il permet de dégager l'essentiel de la physique de ces matériaux, à savoir la frustration, l'entropie de point zéro, le comportement à haute et basse température au dessus 100 mK typiquement, ainsi que le comportement sous des champs magnétiques ;
- et enfin le dumbbell model, qui est en un sens une approximation du dipolar spin ice model, mais dont l'élégance s'impose à travers la fractionnalisation des degrés de liberté de spin et l'émergence de monopôles magnétiques.

Nous considérons chacun de ses trois modèles successivement. Les diagrammes de phase correspondants sont le sujet de la partie suivante.

Le dipolar spin ice model

Comme le nearest neighbor spin ice model et le dumbbell model, le dipolar spin ice model (DSIM) repose sur la modélisation précédente : des spins Ising-1/2 selon des axes locaux $[111]$ répartis sur un réseau pyrochlore. La spécificité de ce modèle réside dans son hamiltonien [Siddharthan *et al.*, 1999]

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + D r_{nn}^3 \sum_{i>j} \left[\frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) - 3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right] \quad (1.6)$$

avec $J = -3,45$ K pour $Dy_2Ti_2O_7$ [Zhou *et al.*, 2012]. La constante de couplage

	J (K)	D (K)	J_{eff} (K)
$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	-3,72	1,41	1,11
$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	-1,65	1,41	1,80

TABLE 1.2 – **Valeurs des constantes de couplages pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.** Les moments magnétiques et la distance entre plus proches voisins sont similaires dans le titanate de dysprosium et le titanate d'holmium, la constante de l'interaction dipolaire est donc identique dans les deux cas. L'interaction d'échange à plus proches voisins est antiferromagnétique (et donc, en elle-même, non frustrée) mais l'interaction dipolaire à plus proches voisins conduit à une interaction totale effective J_{eff} ferromagnétique. Les valeurs sont extraites de [den Hertog et Gingras, 2000] et [Bramwell *et al.*, 2001].

dipolaire est définie par

$$D \equiv \frac{\mu_0 \mu^2}{4 \pi r_{\text{nn}}^3} \quad (1.7)$$

Elle vaut 1,41 K dans les deux cas de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, pour lesquels $\mu = 10 \mu_B$ et $r_{\text{nn}} = 3,5 \text{ \AA}$ [Gardner *et al.*, 2010]. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 1.2. La physique de ce modèle se comprend en examinant préliminairement celle du nearest neighbor spin ice model.

Le nearest neighbor spin ice model

Le nearest neighbor spin ice model (NNSIM) s'obtient directement en tronquant le couplage dipolaire aux plus proches voisins. Du fait des directions des spins (voir équation (1.4)), on montre en calculant les produits scalaires que, pour deux spins appartenant au même tétraèdre,

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -\frac{1}{3} \sigma_i \sigma_j \quad (1.8)$$

avec σ_i les pseudo-spins. De plus, le terme dipolaire limité aux plus proches voisins s'exprime lui aussi exactement comme le terme d'échange, c'est-à-dire comme un produit de pseudo-spins

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + D r_{\text{nn}}^3 \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) - 3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right] \quad (1.9)$$

$$= \frac{J}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{5D}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (1.10)$$

si bien qu'en terme des σ_i , l'hamiltonien du NNSIM s'écrit

$$\mathcal{H} = J_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad \text{où} \quad J_{\text{eff}} = J_{\text{NN}} + D_{\text{NN}} \quad (1.11)$$

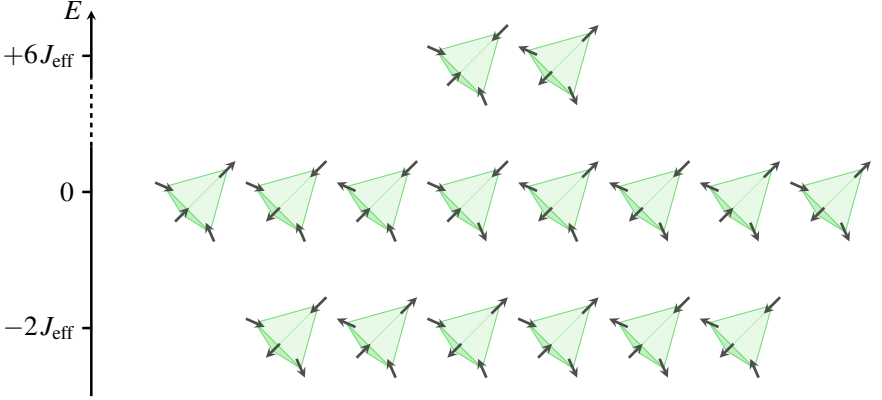


FIGURE 1.5 – **Diagramme énergétique des 16 configurations possibles d'un tétraèdre isolé.** Les interactions d'échange et dipolaire s'accordent pour favoriser un ordre antiferromagnétique pour les pseudo-spins. Cela conduit à la frustration des interactions, et à la dégénérescence du niveau fondamental. L'énergie minimale est en effet obtenue pour les 6 configurations dans lesquelles il y a deux spins entrants et deux spins sortants (2in/2out). Les premiers états excités correspondent aux quatre configurations ayant trois spins entrants et un sortant (3in/1out) et inversement (1in/3out). Enfin les configurations les plus énergétiques sont celles avec 4 spins entrants (4in) et 4 spins sortants (4out). L'écart énergétique entre le fondamental et les configurations 4in et 4out est quatre fois celui entre le fondamental et le premier niveau excité.

avec

$$J_{\text{NN}} = \frac{J}{3} \quad \text{et} \quad D_{\text{NN}} = \frac{5D}{3} \quad (1.12)$$

Pour le titanate de dysprosium, les valeurs numériques sont

$$J_{\text{NN}} = -1,24 \text{ K}, \quad D_{\text{NN}} = 2,35 \text{ K} \quad \text{et} \quad J_{\text{eff}} = 1,11 \text{ K} \quad (1.13)$$

et on retrouve celles pour $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans le tableau 1.2. Par l'introduction des pseudo-spins, on transforme un système ferromagnétique multi-axial (anisotropie locale [111] des spins) en un système antiferromagnétique uniaxial, qui a été introduit et étudié pour la première fois par [Anderson, 1956]. Dans l'hamiltonien (1.11), les interactions entre pseudo-spins apparaissent antiferromagnétiques puisque la constante de couplage J_{eff} est positive. Sur le réseau pyrochlore, elles sont donc frustrées⁴. Pour un seul tétraèdre, soit quatre spins, le calcul de l'énergie des $2^4 = 16$ configurations permet de dresser le diagramme en figure 1.5.

4. Pour éviter toute confusion, rappelons que les interactions entre spins sont frustrées si elles sont ferromagnétiques, et les interactions entre pseudo-spins sont frustrées si elles sont antiferromagnétiques.

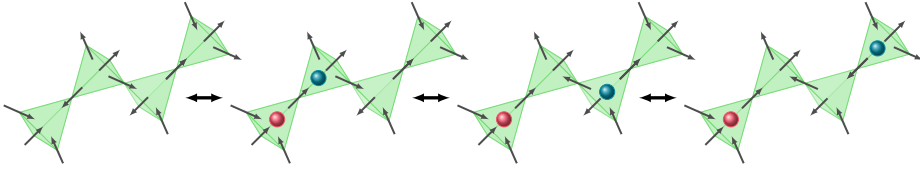


FIGURE 1.6 – **Retournements successifs de trois spins.** Dans la configuration de gauche, les quatre tétraèdres sont dans un état fondamental 2in/2out. Le retournement d'un spin conduit alors nécessairement à la création de 2 charges $\mathcal{Q}_\alpha = 2$ et $\mathcal{Q}_\beta = -2$, le coût énergétique de ce retournement de spin dans le NNSIM est donc $4 J_{\text{eff}}$. Ensuite, les deux autres retournements de spin déplacent la charge bleue mais n'en créent pas d'autre, les tétraèdres précédemment occupés retrouvant une configuration 2in/2out. Ces mouvements se font ainsi à coût énergétique nul.

D'après ce diagramme, les niveaux fondamentaux d'un tétraèdre sont ceux comportant deux spins entrants et deux spins sortants. On les appelle 2in/2out. Dans ces configurations, sur les six interactions entre spins d'un tétraèdre, quatre sont satisfaites tandis que deux ne le sont pas. Les premiers niveaux excités correspondent aux configurations 3in/1out et 1in/3out, et les configurations les plus énergétiques sont 4in et 4out. L'écart énergétique entre les niveaux 2in/2out et 4in ou 4out est quatre fois plus important que celui entre les états 2in/2out et les états 3in/1out ou 1in/3out. L'extrapolation de ces résultats (obtenus sur un seul tétraèdre) au réseau tout entier se détermine en remarquant qu'on peut factoriser l'hamiltonien (1.11) sur les tétraèdres α grâce à l'introduction de la somme

$$\mathcal{Q}_\alpha = \sigma_{\alpha,1} + \sigma_{\alpha,2} + \sigma_{\alpha,3} + \sigma_{\alpha,4} \quad (1.14)$$

où l'indice α indique que les pseudo-spins sont ceux appartenant au tétraèdre α ; on aboutit à

$$\mathcal{H} = \frac{J_{\text{eff}}}{2} \sum_{\alpha} \mathcal{Q}_\alpha^2 - 2 N_0 J_{\text{eff}} \quad (1.15)$$

avec N_0 le nombre de tétraèdres. Cette réécriture permet de comprendre que, dans le nearest neighbor spin ice model, le niveau fondamental est obtenu pour n'importe quelle configuration telle que pour chaque tétraèdre on ait $\mathcal{Q}_\alpha = 0$, c'est-à-dire qu'il soit 2in/2out. Il correspond en fait à l'hamiltonien d'un gaz de charges libres sur réseau, les charges simples $\mathcal{Q}_\alpha = \pm 2$ (3in/1out et 1in/3out) ayant un potentiel chimique $2 J_{\text{eff}}$ et les charges doubles $\mathcal{Q}_\alpha = \pm 4$ (4in et 4out) un potentiel chimique quatre fois supérieur $8 J_{\text{eff}}$. Grâce à cette description, on comprend que les seuls retournements de spin ayant un coût énergétique sont ceux qui font apparaître des charges. Nous indiquons une suite typique de trois retournements de spin en figure 1.6, dont les deux derniers se font par conséquent à coût énergétique nul dans le NNSIM.

Si l'état fondamental ne correspond pas à un ordre à longue portée, la condition locale 2in/2out pour chaque tétraèdre conduit néanmoins à des corrélations à courte portée : en terme de champ d'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$, elle peut être traduite par la condition

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0 \quad (1.16)$$

qui indique que $\vec{M}$ est à flux conservatif, tout comme l'est le champ électrique $\vec{E}$ dans le vide. Par analogie avec l'électrostatique, on introduit un champ de jauge $\vec{Q}$ telle que

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times \vec{Q} \quad (1.17)$$

La phase correspondante à un tel champ est appelée phase de Coulomb et possède des propriétés remarquables [Henley, 2010]. Notamment, on observe la trace de ces corrélations à courte portée dans les motifs de diffusion de neutrons où se dessinent les *pinch points* caractéristiques, voir figure 1.7. À ce stade, on peut anticiper deux résultats ultérieurs :

- premièrement, la contrainte locale 2in/2out, conduit, comme nous l'avons mentionné, aux pinch points, qui rendent compte globalement de corrélations de type dipolaire : pour cette raison, l'ajout des interactions dipolaires à longue portée dans la modélisation résulte en un changement minime du comportement du NNSIM. En particulier, dans le DSIM, la dégénérescence des états fondamentaux du NNSIM n'est levée que sur une largeur d'environ 100 mK. Remarquons cependant que l'écrantage des interactions dipolaires dans la phase 2in/2out n'a rien d'évident et est en fait majoritairement dû à la géométrie du réseau pyrochlore [Isakov *et al.*, 2005], [den Hertog et Gingras, 2000] ;
- deuxièmement, la structure de jauge $U(1)$ de l'état fondamental, similaire à celle de l'électrostatique du vide, laisse entrevoir une analogie entre les excitations dans la glace de spin et les charges électriques dans le vide.

Nous souhaitons mentionner également que le passage de la phase paramagnétique à haute température à la phase 2in/2out à basse température ne se manifeste pas par une transition de phase, mais seulement par un crossover. Notamment, la capacité calorifique présente un pic de Schottky mais aucune divergence. Malgré cette absence de transition de phase, la phase 2in/2out possède des propriétés topologiques intéressantes. La dégénérescence de ses états fondamentaux fait qu'on peut imaginer des retournements de spin à coût énergétique nul : il suffit de retourner une boucle fermée de spins. La plus petite boucle possible contient 6 spins (voir figure 1.2). Les fluctuations des spins dans la phase 2in/2out sont donc collectives. Ce comportement justifie le nom de *paramagnétisme collectif* [Villain, 1979] pour la phase à basse température. Une trace de ces fluctuations concomitantes se trouve dans la susceptibilité magnétique qui présente un crossover entre deux lois de Curie, la constante de Curie à basse température étant le double de celle à haute température [Jaubert *et al.*, 2013]. Ces lois de Curie ont d'ailleurs pu être mesurées expérimentalement par [Bovo *et al.*, 2013]. Un autre exemple où ces boucles jouent un rôle essentiel est celui de la glace de spin dans un champ

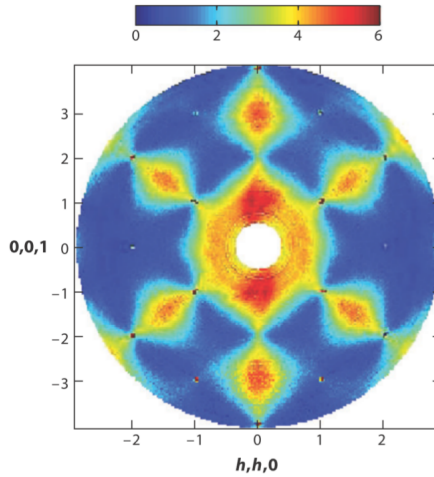


FIGURE 1.7 – **Motif de diffraction de neutrons expérimental dans la direction (h, h, l) pour $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.** On repère des « pinch points » (par exemple en $(-1, -1, 1)$) qui rendent compte des corrélations spin/spin très particulières dans les glaces de spin. Plus spécifiquement, ils ont pour origine les corrélations de type dipolaire dans la phase de Coulomb $2\text{in}/2\text{out}$, voir [Henley, 2010]. La structure de la phase $2\text{in}/2\text{out}$ est donc déjà dipolaire, ce qui laisse imaginer que l’ajout des interactions dipolaires à longue portée ne modifie que très peu la physique du système. Il est remarquable que ce motif survit à plus haute température où les tétraèdres ne sont plus dans des configurations $2\text{in}/2\text{out}$. Cela s’explique notamment par la fragmentation du champ d’aimantation que nous détaillons plus loin. La figure est empruntée à [Fennell *et al.*, 2009].

magnétique [100]. Dans ce cas, l'état fondamental à fort champ vérifie encore la condition $2\text{in}/2\text{out}$ mais les boucles s'ordonnent par une transition particulière dite de Kasteleyn [Jaubert *et al.*, 2009], qui rend compte de la compétition entre l'énergie de Zeeman due au champ magnétique et l'entropie des boucles.

Rôle des interactions dipolaires à longue portée

Après avoir discuté le nearest neighbor spin ice model et ses propriétés, nous revenons au dipolar spin ice model. Ce modèle est connu pour améliorer la description du motif de diffraction de neutrons [Bramwell *et al.*, 2001] et de la capacité calorifique [den Hertog et Gingras, 2000]. Il est néanmoins surprenant de constater que l'ajout d'interactions à longue portée ne modifie que peu la physique du NNSIM. La raison tient en ce que, comme nous l'avons mentionné précédemment, le NNSIM présente déjà des corrélations de type dipolaire du fait des contraintes locales $2\text{in}/2\text{out}$ et de la non-divergence du champ d'aimantation [Isakov *et al.*, 2005], mais c'est avant tout la géométrie du réseau pyrochlore qui est capitale [den Hertog et Gingras, 2000]. Dans le DSIM, les interactions dipolaires sont écrantées dans les états fondamentaux, ce qui justifie que la dégénérescence des états fondamentaux du NNSIM est levée faiblement : la largeur de bande des états $2\text{in}/2\text{out}$ dans le DSIM est seulement environ 100 mK, bien inférieure aux énergies des défauts $3\text{in}/1\text{out}$ et $1\text{in}/3\text{out}$ (environ 2 K). Pour cette raison la phase $2\text{in}/2\text{out}$ existe encore dans le diagramme des phases du DSIM figure 1.10. Néanmoins, contrairement au NNSIM, les interactions dipolaires finissent par ordonner le système sous $T \approx 100$ mK [Melko *et al.*, 2001]. Dans la maille cubique conventionnelle du réseau pyrochlore, c'est un ordre $(2\pi/a, 0, 0)$. Il apparaît par une transition de phase du premier ordre.

Nous souhaitons maintenant introduire le dumbbell model qui est le modèle que nous avons utilisé dans toutes nos simulations numériques.

1.1.4 Le dumbbell model

Le dumbbell model développé par [Castelnovo *et al.*, 2008] confère un nouveau point de vue sur les glaces de spin. L'analogie avec l'électrostatique est pleinement utilisée : en électrodynamique, la divergence du champ électrique correspond à la présence d'une charge électrique d'après l'équation de Maxwell-Gauss. De même dans les glaces de spin, la divergence du champ d'aimantation, c'est-à-dire les états $3\text{in}/1\text{out}$ et $1\text{in}/3\text{out}$, ainsi que 4in et 4out , indique une charge, dont l'origine est magnétique, qu'on est alors tenté d'appeler monopôle magnétique. Notons tout de suite que cette expression ne renvoie pas à une violation de l'équation de Maxwell-flux $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$, mais seulement à $\vec{\nabla} \cdot \vec{M} \neq 0$. Dans le NNSIM, l'hamiltonien (1.15) est celui d'un gaz de charges libres sur réseau dans l'ensemble grand-canonique, les charges pouvant apparaître ou disparaître selon les retournements de spins adjacents. Cette situation évolue dans le dumbbell model : les charges topologiques (et entropiques [Henley, 2010]) acquièrent en plus le statut de charge magnétique.

L'avancée majeure en faveur de l'appellation « monopôle magnétique » a été

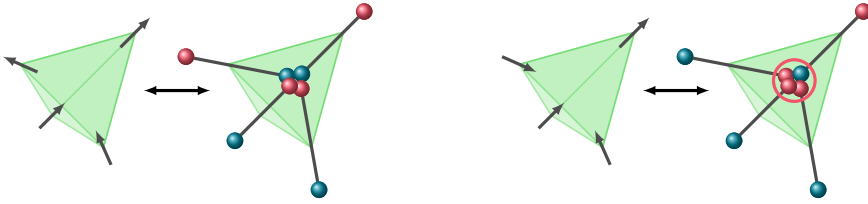


FIGURE 1.8 – **Promotion des spins en haltères.** Les dipôles ponctuels μ sont étendus à deux charges $q = \pm\mu/a$ avec a la distance entre les centres de deux tétraèdres plus proches voisins. (Gauche) Dans une configuration 2in/2out, par construction, la charge nette au centre du tétraèdre est nulle. (Droite) Dans une configuration 3in/1out (resp. 1in/3out), la charge nette au centre est $Q = 2q = 2\mu/a$ (resp. $-2\mu/a$). Pour un tétraèdre 4in (resp. 4out), elle vaut $4\mu/a = 2Q$ (resp. $-4\mu/a$).

faite par [Castelnovo *et al.*, 2008]. Ces auteurs ont observé numériquement dans le DSIM que l'énergie d'une paire de charge éloignée d'une distance r était proportionnelle à $1/r$, les corrections étant de l'ordre de $1/r^5$. L'ajout des interactions à longue portée se traduit donc dans le langage des charges en une interaction coulombienne. Les charges du NNSIM sont ainsi promues dans le DSIM en de véritables monopôles déconfinés (le coût énergétique pour en séparer deux depuis deux sites voisins jusqu'à l'infini est fini) en interaction coulombienne. Il faut maintenant réussir à traduire l'hamiltonien de spin du DSIM (équation (1.9)) en un hamiltonien de charges en interaction coulombienne.

Construction du dumbbell model

L'idée majeure est de promouvoir les dipôles ponctuels du DSIM en dipôles de taille a , avec a la distance entre les centres de deux tétraèdres adjacents. Ces dipôles portent à leur extrémité une charge magnétique q donnée par

$$q = \frac{\mu}{a} \quad (1.18)$$

Cette transformation est illustrée en figure 1.8.

Dans une configuration 2in/2out (cas de la figure 1.8 à gauche), la charge magnétique nette au centre est rigoureusement nulle par construction. On peut alors anticiper que, dans le dumbbell model, la dégénérescence des états fondamentaux du NNSIM n'est pas levée contrairement au cas du DSIM. Pour une configuration 3in/1out (resp. 1in/3out), la charge nette au centre du tétraèdre est $Q = 3q - q = 2q$ (resp. $-2q$) et pour un tétraèdre 4in (resp. 4out) elle vaut $4q = 2Q$ (resp. $-2Q$). Les interactions des spins plus proches voisins dans le DSIM donnent un coût énergétique à la création des configurations 3in/1out, 1in/3out, 4in et 4out. Dans le dumbbell model, cela correspond à un potentiel

chimique ν qu'on détermine comme étant

$$\nu = -\frac{2J}{3} - \frac{8}{3} \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \right) D \quad (1.19)$$

avec $\nu \approx -4,35$ K pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le jeu de paramètres (J, D) du DSIM devient ainsi dans le dumbbell model (ν, Q) (voir le Supplementary Information de [Castelnovo *et al.*, 2008]), et les degrés de liberté passent des spins sur un réseau pyrochlore à des charges sur les centres des tétraèdres du réseau pyrochlore, qui constituent un réseau diamant. L'hamiltonien du dumbbell model est finalement

$$\mathcal{H} = -\nu N_1 - 4\nu N_2 + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i>j} \frac{Q_i Q_j}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (1.20)$$

avec $Q_i = 0, \pm Q, \pm 2Q$ la charge magnétique nette sur le site i , et N_1 et N_2 le nombre total de charges $\pm Q$ et $\pm 2Q$; ou encore

$$\mathcal{H} = -\nu \sum_i n_i^2 + \frac{\mu_0 Q^2}{4\pi} \sum_{i>j} \frac{n_i n_j}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (1.21)$$

avec $n_i = 0, \pm 1, \pm 2$ l'occupation du site i , telle que la charge en i est $n_i Q$.

Il faut cependant remarquer que si l'hamiltonien des spins du DSIM a été traduit dans le formalisme du dumbbell model en un hamiltonien de charges, dans le dumbbell model la dynamique des charges est contrainte par les retournements des spins sous-jacents. Le dumbbell model est donc plus qu'un électrolyte symétrique, c'est pourquoi on parle de magnétolyte [Kaiser, 2014]. En particulier, nous étudierons dans le chapitre 5 un régime hors équilibre gouverné par l'impossibilité d'une annihilation de deux charges de signes opposés sur sites plus proches voisins, le spin commun à ces deux tétraèdres étant « dans le mauvais sens ».

Si la description des glaces de spin en terme de charges a déjà été construite dans le NNSIM, elle acquiert un statut bien plus élégant dans le dumbbell model. L'émergence de monopôles magnétiques comme excitations élémentaires d'un système de spins, et a fortiori d'une théorie de jauge $U(1)$ d'électrodynamique, est particulièrement exotique et précède de nombreuses autres découvertes de ce type : par exemple, un système Heisenberg antiferromagnétique sur réseau Kagomé voit émerger quant à lui non pas une électrodynamique mais une chromodynamique [Cépas et Ralko, 2011].

Nous avons à ce stade introduit les trois modèles permettant la description de la physique des glaces de spin. Le point de vue des charges, à opposer au point de vue des spins, s'avère particulièrement fructueux pour la compréhension des différentes phases thermodynamiques qu'hébergent ces modèles. Les diagrammes de phase en question sont le sujet de la partie suivante.

1.2 Thermodynamique des glaces de spin

Dans cette partie on présente les diagrammes des phases des différents modèles exposés précédemment. Avant cela, on revient sur l'entropie de point zéro du

NNSIM et du dumbbell model. Les mesures de [Ramirez *et al.*, 1999] sur le titanate de dysprosium ont été décisives dans l'intérêt porté aujourd'hui sur les glaces de spin.

1.2.1 Entropie de point zéro

Nous avons déjà évoqué l'entropie de point zéro du nearest neighbor spin ice model. Elle rend compte des mesures expérimentales de [Ramirez *et al.*, 1999], montrées en figure 1.9 et plus récemment [Pomaranski *et al.*, 2013] et [Giblin *et al.*, 2018]. On présente ci-dessous le calcul de cette entropie dans l'approximation des tétraèdres indépendants, en adaptant le calcul de Pauling [Pauling, 1935] pour la glace d'eau au cas des glaces de spin.

On obtient le nombre de configurations dans l'état fondamental W_P par le raisonnement suivant : on part de N spins (donc $N/2$ tétraèdres), et chaque spin possède deux états « + » ou « - », ce qui conduit à 2^N configurations possibles en tout. Un tétraèdre contient quatre spins, il a donc $2^4 = 16$ états possibles au total, dont seulement 6 correspondent à une configuration respectant les règles de Bernal et Fowler (2in/2out). Seule une fraction 6/16 des états d'un tétraèdre appartient ainsi au niveau fondamental. En supposant les tétraèdres indépendants, on peut alors écrire

$$W_P = 2^N \left(\frac{6}{16} \right)^{N/2} = \left(\frac{3}{2} \right)^{N/2} \quad (1.22)$$

et l'entropie par spin est

$$S_P(T = 0 \text{ K}) = \frac{k_B}{2} \ln \left(\frac{3}{2} \right) \approx 0,203 k_B \quad (1.23)$$

tandis que l'entropie par tétraèdre est deux fois plus importante. Ce calcul approximatif a été amélioré par [Nagle, 1966], qui obtient

$$W = (1,50685 \pm 0,00015)^{N/2} \quad (1.24)$$

ce qui permet de voir que le résultat de Pauling, qui repose sur l'approximation que tous les tétraèdres sont indépendants, conduit à une erreur de seulement 4 % et le rend donc légitime.

Cette entropie a été mesurée expérimentalement pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par intégration de la capacité calorifique [Ramirez *et al.*, 1999], les mesures sont présentées en figure 1.9.

Les mesures à basse température sont cependant difficiles, et l'expérience de Ramirez a été contestée par [Pomaranski *et al.*, 2013], ces derniers auteurs ayant observé l'entropie chuter sous la limite de Pauling, ce qui indiquerait finalement que les états fondamentaux ne seraient pas la totalité des états 2in/2out. Les hypothèses sont alors nombreuses : ordre à longue portée [Melko *et al.*, 2001], ou mécanisme d'ordre par le désordre gouverné par des fluctuations quantiques [Savary *et al.*, 2012], ou crossover vers un liquide de spin quantique [McClarty *et al.*, 2015]. Très récemment cependant, l'existence de l'entropie de Pauling a été rétablie par [Giblin *et al.*, 2018].

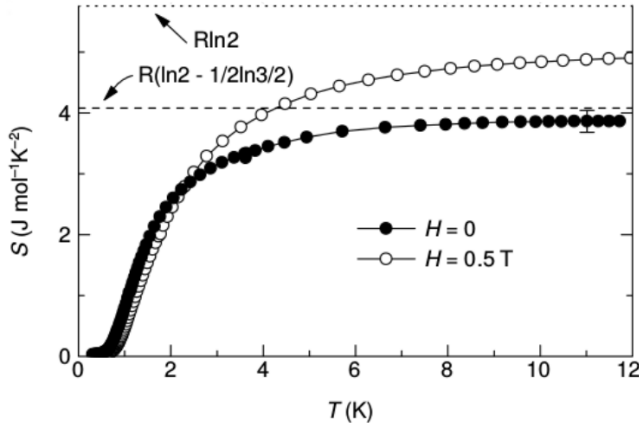


FIGURE 1.9 – **Entropie en fonction de la température pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.** Ces données expérimentales proviennent de [Ramirez *et al.*, 1999]. À haute température, les spins peuvent être considérés indépendants et l'entropie par spin est $k_B \ln 2$. Si le système s'ordonne à basse température, l'entropie par spin doit tomber à 0. En traçant $S(T) - S(0)$ en fonction de T , les auteurs ont observé à haute température la saturation de l'entropie à une valeur proche de $k_B(\ln 2 - 1/2 \ln 3/2)$, ce qui montre que l'entropie à $T = 0$ K est non nulle et vaut approximativement $(k_B/2) \ln(3/2)$, qui est l'entropie de Pauling [Pauling, 1935].

1.2.2 Diagrammes de phase

Les diagrammes des phases des trois modèles DSIM, NNSIM et dumbbell model sont présentés dans cette partie.

Diagramme de phase du dipolar spin ice model

L'hamiltonien (1.9) contient deux termes qui donnent lieu à un diagramme de phase bidimensionnel ($J_{\text{NN}}/D_{\text{NN}}, T/D_{\text{NN}}$). Ce diagramme de phase a été extensivement étudié par [Melko et Gingras, 2004]. Il est reproduit en figure 1.10.

On remarquera, pour $J_{\text{NN}}/D_{\text{NN}} < -0,91$, une transition de phase du second ordre vers l'ordre à longue portée 4in et 4out lorsque la température diminue. En effet, dans l'état fondamental un tétraèdre 4in a forcément pour voisins des tétraèdres 4out, et de proche en proche on comprend qu'il n'y a alors que 2 états possibles : les tétraèdres *up* sont soit tous 4in, soit tous 4out (et inversement pour les tétraèdres *down*). Cette phase est appelée all-in/all-out. Lorsque la température est fixée et que $J_{\text{NN}}/D_{\text{NN}}$ diminue, la transition vers cette phase est du premier ordre. La phase 2in/2out est bien présente pour $J_{\text{NN}}/D_{\text{NN}} > -0,91$, mais elle disparaît pour $T \lesssim 100$ mK pour laisser place, par une transition du premier ordre, à un ordre longue portée gouverné par les interactions dipolaires, appelé ordre de Melko.

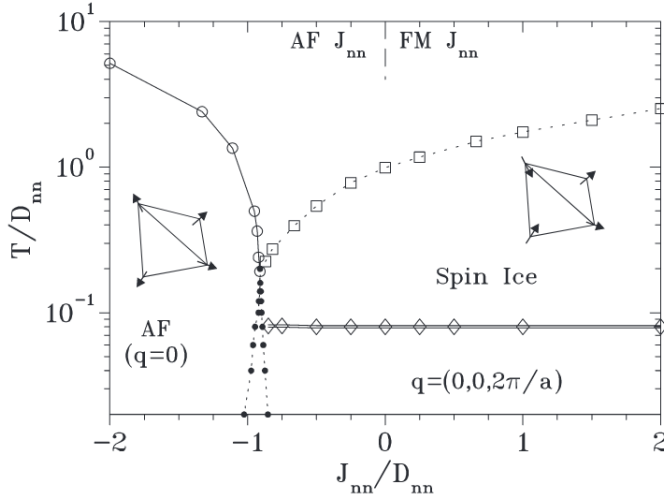


FIGURE 1.10 – **Diagramme des phases du dipolar spin ice model.** À haute température le système est paramagnétique. Pour des interactions à plus proches voisins globalement antiferromagnétique $J_{NN}/D_{NN} \gtrsim -1$, la phase basse température est la phase $2in/2out$. Dans le cas ferromagnétique $J_{NN}/D_{NN} \lesssim -1$ l'ordre local est $4in$ et $4out$. Cela conduit à un ordre à longue portée. La figure est empruntée à [Melko et Gingras, 2004]. Les simulations numériques des auteurs ont permis de préciser la frontière entre les deux phases basse température $J_{NN}/D_{NN}|_{tr} = -0,91$ à $T = 0$ K. De plus, ils ont montré l'existence d'une transition de phase du premier ordre vers un ordre à longue portée, qu'on appelle maintenant ordre de Melko, stabilisé par l'interaction dipolaire, cette dernière levant la dégénérescence des configurations $2in/2out$. Sur la figure, les cercles vides représentent une transition de phase du second ordre entre la phase paramagnétique et l'ordre à longue portée $4in$ et $4out$. Les carrés vides donnent le maximum de la capacité calorifique lors du passage de la phase paramagnétique vers la phase $2in/2out$. Il s'agit d'un pic de Schottky et non d'une divergence, il n'y a pas de transition de phase. Les losanges vides sont sur la ligne de transition du premier ordre $2in/2out$ vers l'ordre de Melko. Les cercles pleins indiquent les lignes de métastabilité autour de la transition du premier ordre entre $2in/2out$ ou ordre de Melko vers $4in$ et $4out$.

Diagramme de phase du nearest neighbor spin ice model

L'hamiltonien (1.11) avec $J_{\text{eff}} = J_{\text{NN}} + D_{\text{NN}}$ conduit au diagramme de phase en figure 1.11 [Guruciaga *et al.*, 2014]. Lorsque $J_{\text{NN}}/D_{\text{NN}} < -1$, l'interaction entre les pseudo-spins est ferromagnétique et les configurations 4in et 4out sont favorisées, on retrouve la phase all-in/all-out déjà rencontrée dans le DSIM. Dans le langage des spins, cette transition est ainsi plutôt claire, mais on peut remarquer que dans le langage des charges, elle correspond à une cristallisation ionique des doubles monopôles. En effet, le réseau diamant des centres des tétraèdres est bipartite puisqu'il est constitué de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées imbriqués ; et dans la phase all-in/all-out, l'un des deux sous-réseaux ne contient que des charges $+2Q$ et l'autre que des charges $-2Q$. La cristallisation des charges est surprenante car d'après l'hamiltonien du NNSIM (1.15) ces dernières sont indépendantes. [Guruciaga *et al.*, 2014] ont dissipé cette surprise en montrant que cette transition est gouvernée par l'entropie. Plus précisément, il est impossible d'avoir un tétraèdre 4in voisin d'un autre tétraèdre 4in. En d'autres termes, les configurations sous-jacentes des spins conduisent à une répulsion infinie de deux doubles monopôles de même signe sur sites voisins, et c'est cette répulsion qui conduit à la transition.

La particularité du NNSIM par rapport au DSIM est que la transition de la phase fluide d'états fondamentaux 2in/2out vers la phase all-in/all-out est uniquement du second ordre, même aux plus basses températures. La conséquence est que le point critique que nous étudions au chapitre 3 dans le dumbbell model n'existe pas dans le NNSIM.

Diagramme de phase du dumbbell model

Le diagramme de phase présenté en figure 1.12 a été établi par [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014]. Il correspond à l'hamiltonien du dumbbell model (1.21) *sans charge double* et est construit par la valeur de la capacité calorifique en niveaux de rouge. La phase basse température et bas potentiel chimique est, du fait de l'absence des charges doubles, la phase fragmentée (que nous détaillons plus loin dans ce chapitre), et non pas la phase all-in/all-out. De même que dans le diagramme du DSIM en figure 1.10, la transition entre la phase fluide et la phase (partiellement) ordonnée est du second ordre à bas potentiel chimique et du premier ordre à basse température, les deux lignes de transitions se rejoignant en un point tricritique. Le formalisme du dumbbell model est très éclairant pour comprendre la transition du premier ordre à basse température : elle correspond en fait à la compétition entre d'une part l'énergie coulombienne qui tend à faire cristalliser les charges, et d'autre part le coût de création des charges c'est-à-dire le potentiel chimique. À température nulle cette compétition s'écrit

$$N_0 \frac{\alpha u(a)}{2} - \nu N_0 = 0 \quad (1.25)$$

où α est la constante de Madelung du réseau diamant, $u(a)$ l'énergie coulombienne entre deux charges de signes opposés plus proches voisines, et N_0 le nombre de sites.

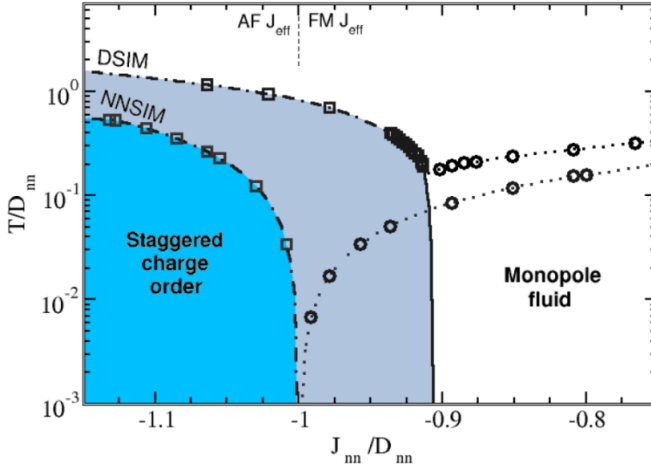


FIGURE 1.11 – **Diagramme de phase des modèles dipolar spin ice et nearest neighbor spin ice.** On retrouve sur cette figure le diagramme du dipolar spin ice model qu'on a déjà présenté en figure 1.10 (ici la transition vers l'ordre de Melko est invisible dans les simulations de single spin flips). La nouveauté ici est le diagramme du nearest neighbor spin ice model : la transition entre les phases désordonnées (paramagnétique ou 2in/2out) et ordonnée 4in et 4out est entièrement du second ordre et termine à $T = 0$ K exactement sur $J_{NN}/D_{NN}|_{tr} = -1$. La comparaison avec les figures 1.10 ou 1.12 montrent que les interactions à longue portée modifient considérablement le diagramme de phase : la transition du second ordre se termine sur un point tricritique et se poursuit par une transition du premier ordre. La figure est empruntée à [Guruciaga *et al.*, 2014].

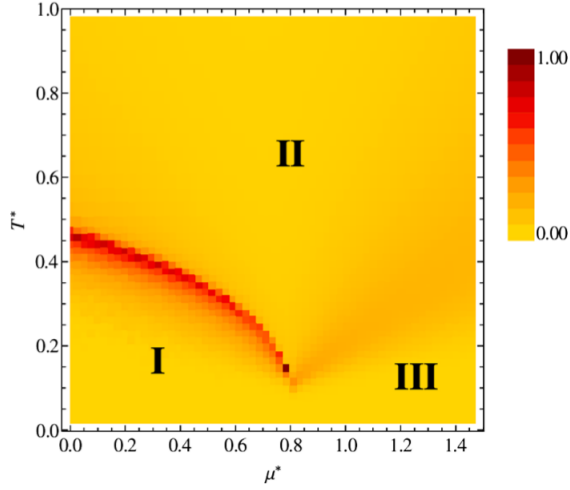


FIGURE 1.12 – **Diagramme de phase du dumbbell model sans charge double.** La figure, empruntée à [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014], représente la valeur de la capacité calorifique dans le diagramme (μ^*, T^*) . Les deux grandeurs sont adimensionnées par l'interaction coulombienne de deux charges sur sites plus proches voisins $u(a) = 3,07$ K. Les phases sont respectivement : (I) phase fragmentée, cristal de charges simples ; (II) fluide de monopôles haute densité ; (III) fluide de monopôles basse densité. La ligne de transition du second ordre se manifeste par la divergence de la capacité calorifique : dans les simulations numériques elle apparaît par un maximum piqué en rouge sur la figure. Elle se termine sur un point tricritique en $(\mu^* = 0,78; T^* = 0,13)$. Les zones (I) et (III) sont séparées par une ligne du premier ordre, invisible dans ce graphique de capacité calorifique. Le pic de Schottky entre les phases (II) et (III) se manifeste par contre par une rougeur diffuse.

Le rétablissement des charges doubles dans ce diagramme laisserait le voisinage de ce point tricritique inconnu mais la phase all-in/all-out remplacerait la phase fragmentée à basse température et bas potentiel chimique.

On peut par ailleurs déjà anticiper la similarité de ce diagramme des phases avec celui du modèle de Blume-Capel $S = 1$ [Blume *et al.*, 1971]. Cette constatation nous permettra dans le chapitre 3 d'établir le diagramme des phases du dumbbell model avec les charges doubles et avec un potentiel chimique alterné qui joue le rôle d'un champ ordonnant.

Avant de revenir sur la phase fragmentée du diagramme 1.12, on présente le diagramme de phase de la glace de spin sous champ [111], que nous utiliserons dans le chapitre 3.

1.2.3 Glaces de spin sous champ magnétique [111]

Du fait de la géométrie cubique de la maille conventionnelle du réseau pyrochlore, les glaces de spin réagissent différemment selon la direction du champ magnétique appliqué [Harris *et al.*, 1998]. Nous présentons ici seulement son comportement dans le cas d'un champ suivant la direction [111].

Vu depuis cette direction, le réseau pyrochlore est la superposition successive de plans triangulaires et de plans kagomé. Les spins des plans triangulaires sont complètement couplés au champ magnétique H_{111} puisqu'ils pointent justement eux-aussi selon la direction [111]. Dans la maille cubique conventionnelle du réseau pyrochlore (figure 1.2), on peut voir que cela concerne un spin par tétraèdre. Les trois autres spins du tétraèdre appartiennent à une couche Kagomé. Ils ne pointent pas dans la direction [111] et, du fait du facteur géométrique résultant, ne sont couplés qu'à $H_{111}/3$.

À mesure que le champ H_{111} augmente, les spins des plans triangulaires commencent à s'aligner dans la direction de H_{111} , tandis que les trois autres s'arrangent pour maintenir la condition locale 2in/2out. Cela conduit sur la figure 1.13 (gauche) au plateau à $1/3$. La phase correspondante est appelée glace Kagomé car les spins des plans Kagomé ne sont pas ordonnés mais respectent la contrainte locale 2in/1out ou 1in/2out. L'entropie par tétraèdre de cette phase est [Hiroi *et al.*, 2003] :

$$S_{\text{Kagomé}} = k_B \ln(1,17) \quad (1.26)$$

Elle correspond à l'entropie de dimères sur un réseau en nid d'abeille [Udagawa *et al.*, 2002]. Pour H_{111} suffisamment grand, les spins des plans Kagomé finissent par s'aligner eux aussi dans la direction du champ. La contrainte 2in/2out est alors brisée et les spins présentent un ordre total : c'est le plateau à $1/2$. Plus précisément, les tétraèdres prennent des configurations 3in/1out pour les tétraèdres *up* et 1in/3out pour les tétraèdres *down*. La densité de charges passe ainsi de 0 à 1, voir figure 1.13 à droite. Dans cet état, les charges et les spins sont donc complètement ordonnés et on parle de phase saturée.

Dans le cas du nearest neighbor spin ice model, le passage de la phase Kagomé à la phase saturée se fait par un crossover sans transition de phase. Au contraire,

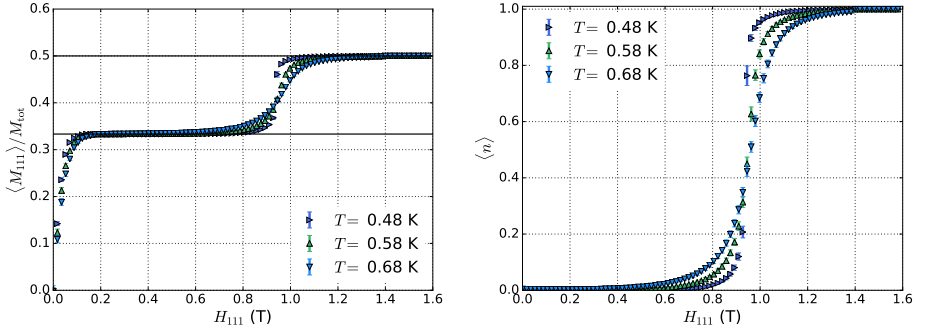


FIGURE 1.13 – Aimantation (gauche) et densité de charges (droite) en fonction du champ magnétique H_{111} pour plusieurs températures. Données que nous avons obtenues par simulations numériques du nearest neighbor spin ice model, pour un système de 8192 spins. L’aimantation présente deux plateaux, à $1/3$ et $1/2$, correspondant respectivement à l’aimantation dans la phase glace Kagomé et dans la phase saturée. Entre ces deux phases, la densité passe de 0 à 1. Il n’y a aucune transition de phase dans le nearest neighbor spin ice model, il ne s’agit donc que de crossovers, contrairement au cas du dipolar spin ice model, voir figure 1.14.

dans le dipolar spin ice model, il donne lieu à une transition du premier ordre, qui a été observée pour la première fois par [Sakakibara *et al.*, 2003]. Le diagramme de phase (H_{111}, T) pour ce modèle est présenté en figure 1.14 [Hamp *et al.*, 2015]. On y observe que la ligne du premier ordre se termine par un point critique, situé pour le titanate de dysprosium en

$$T_c = 0,59 \text{ K} \quad \text{et} \quad H_c = 0,86 \text{ T} \quad (1.27)$$

Ce point est lié par sa nature à celui que nous déterminerons dans le chapitre 3 dans le diagramme température / potentiel chimique alterné lorsque nous étudierons la phase fragmentée, que nous introduisons ci-dessous.

1.2.4 Phase fragmentée

La phase fragmentée est une phase dans laquelle les états fondamentaux sont $3\text{in}/1\text{out}$ et $1\text{in}/3\text{out}$. À $T = 0 \text{ K}$, les charges s’organisent selon un cristal ionique de charges simples, les monopôles $+$ se plaçant sur un des deux sous-réseaux cubiques à faces centrées et les monopôles $-$ sur l’autre. La phase fragmentée correspond donc à un ordre total des charges, mais, à la différence de la phase saturée qu’on trouve dans le diagramme de phase (H_{111}, T) discutée précédemment, elle ne correspond pas à un ordre des spins. Pour cette raison elle a une entropie par

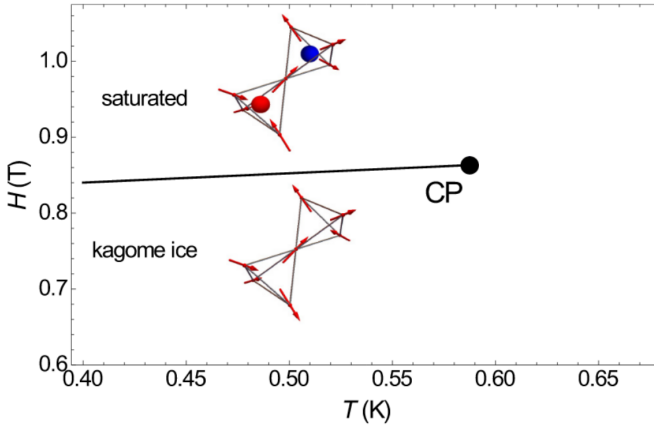


FIGURE 1.14 – **Diagramme de phase du dipolar spin ice model sous un champ magnétique [111].** À bas champ, le champ magnétique oriente les spins des couches triangulaires du réseau, qui pointent dans la direction globale [111]. Les spins des couches Kagomé sont moins couplés au champ (facteur géométrique $1/3$) puisqu'ils ne pointent pas dans sa direction. L'interaction spin/spin domine et impose de conserver l'ordre local 2in/2out : c'est la phase glace Kagomé. À fort champ, le champ magnétique l'emporte et oriente aussi les spins des couches Kagomé, donnant lieu à la phase saturée qui est parfaitement ordonnée (et par conséquent d'entropie nulle). Cette phase correspond à un cristal de charges simples mais diffère de la phase fragmentée du diagramme du dumbbell model en figure 1.12 : sous champ [111], les charges et les spins acquièrent un ordre à longue portée, tandis que dans la phase fragmentée les charges cristallisent mais la partie non-divergente du champ d'aimantation n'est pas ordonnée et continue de fluctuer. La figure est empruntée à [Hamp *et al.*, 2015].

tétraèdre non nulle [Sikora *et al.*, 2011]

$$S_{\text{frag}} = k_B \ln(1,30) \quad (1.28)$$

qui correspond à une entropie de dimères sur réseau diamant, et plus précisément, elle correspond au pavage du réseau diamant par le spin de « taille 3 » liant deux sites du réseau, qui apparaît dans l'équation (1.31) ci-dessous. Avant d'arriver à cette équation il est intéressant de remarquer que l'approximation des tétraèdres indépendants ne permet pas d'obtenir cette entropie. En effet, en reproduisant un calcul « à la Pauling » de l'équation (1.22), on est amené à dire que, puisqu'un tétraèdre possède 4 configurations correspondant à une charge simple + (ou -), le nombre de microétats pour une configuration d'un cristal de charge est

$$W = 2^N \left(\frac{4}{16} \right)^{N/2} = 1 \quad (1.29)$$

ce qui donne une entropie nulle ! L'entropie de la phase cristal (1.28) provient en fait d'un calcul sur des boucles de spin qu'on ne détaille pas.

Le nom « phase fragmentée » a été introduit par [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014] qui ont décrit la fragmentation du champ d'aimantation $\vec{M}$ en une partie de divergence nulle et une partie maximale divergente. En pratique, on opère une décomposition de Helmholtz

$$\vec{M} = \vec{M}_m + \vec{M}_d = \vec{\nabla}\psi + \vec{\nabla} \times \vec{Q} \quad (1.30)$$

où la partie $\vec{M}_m = \vec{\nabla}\psi$ correspond aux charges et $\vec{M}_d = \vec{\nabla} \times \vec{Q}$ à un paysage 2in/2out sous-jacent. Dans le cas d'un état respectant les règles de la glace, on a $\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0$ et $\vec{M} = \vec{M}_d$. Dans une configuration all-in/all-out, on a au contraire $\vec{M} = \vec{M}_m$. Dans le cas général, le champ d'aimantation est partagé entre ces deux extrêmes. Pour l'exemple, prenons un tétraèdre 3out/1in. Ses quatre pseudo-spins sont

$$(-1, -1, -1, 1) = \frac{1}{2} \left\{ (-1, -1, -1, -1) + (-1, -1, -1, 3) \right\} \quad (1.31)$$

La décomposition correspond à une configuration 4out superposée à une configuration de divergence nulle (et il faut remarquer qu'il ne s'agit pas d'une configuration 2in/2out).

L'intérêt d'une telle description réside dans le fait qu'il est possible de décrire une phase où la partie de divergence maximale est ordonnée mais pas la partie de divergence nulle : c'est justement la phase fragmentée. Cette phase s'insère entre les deux cas limites évoqués initialement : champ total de divergence nulle (phase fluide 2in/2out) et champ total de divergence maximale (phase cristal all-in/all-out). Par ailleurs, le fait que toute configuration puisse être décomposée de la sorte laisse entrevoir pourquoi le motif de diffraction de neutrons persiste à des températures pour lesquels les états excités sont conséquemment peuplés : d'après la décomposition d'Helmholtz, il y a toujours (sauf dans le cas totalement ordonné all-in/all-out) une partie du champ d'aimantation qui est de divergence nulle et dont la signature sont les *pinch points* caractéristiques.

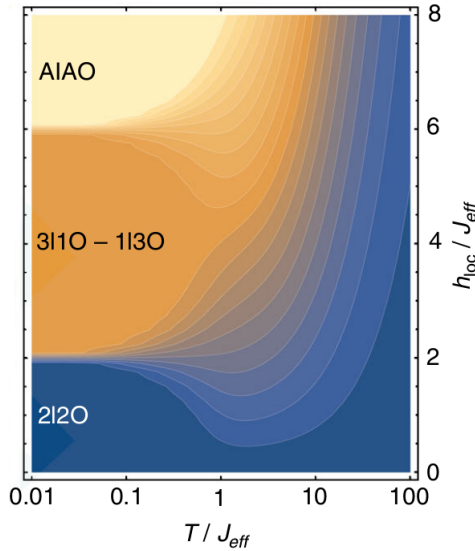


FIGURE 1.15 – **Diagramme de phase du nearest neighbor spin ice model en présence d'un champ magnétique local h_{loc} .** Le champ magnétique local se couple linéairement aux pseudo-spins et favorise une configuration locale ferromagnétique 4in ou 4out (AIAO). L'interaction d'échange J_{eff} favorise quant à elle un ordre 2in/2out. La compétition des deux se traduit par ce diagramme de phase : à bas champ h_{loc} , l'interaction d'échange gagne et la phase est 2in/2out (2I2O). À fort champ, celui-ci domine et impose l'ordre longue portée 4in et 4out. À champ intermédiaire, les deux interactions se satisfont du compromis 3in/1out et 1in/3out (3I1O-1I3O) : c'est la phase fragmentée. Il est très important de remarquer que ce diagramme ne contient aucune transition de phase, mais seulement des crossovers entre ces régimes. Nous montrerons dans le chapitre 3 que l'ajout des interactions coulombiennes à longue portée dans le cadre du dumbbell model conduit cette fois à des transitions de phase du premier ordre se terminant par des points critiques du second ordre. Figure empruntée à [Lefrançois *et al.*, 2017].

Obtention de la phase fragmentée

La phase fragmentée a été observée expérimentalement dans l'iridate d'holmium $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [Lefrançois *et al.*, 2017]. Dans ce matériau, les ions Ir^{4+} sont magnétiques (contrairement à Ti^{4+}), et ceux-ci s'ordonnent all-in/all-out⁵ sous $T \approx 140$ K. Le champ magnétique résultant h_{loc} de ces moments agit sur ceux portés par Ho^{3+} et tend à leur imposer une configuration all-in/all-out également. À cela s'opposent les interactions d'échange à plus proches voisins, qui sont quant à elles minimisées dans les configurations 2in/2out. Cette réflexion amène naturellement à considérer le diagramme des phases dans le plan $(T/J_{\text{eff}}, h_{\text{loc}}/J_{\text{eff}})$ représenté en figure 1.15. Dans le cas de $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, la compétition entre les deux termes énergétiques se satisfait du compromis 3in/1out et 1in/3out. Dans son état fondamental, $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ supporte donc un cristal de charges simples, mais les interactions en jeu ne lèvent pas la dégénérescence des différentes configurations des spins. L'ordre des charges n'est donc pas accompagné par un ordre des spins : il s'agit bien de la phase fragmentée telle qu'on l'a décrite précédemment. Notons qu'à proprement parler, les contraintes 3in/1out et 1in/3out conduisent à un ordre partiel des spins qui se révèle par la présence de pics de Bragg dans les motifs de diffusion de neutrons dont l'amplitude est le quart de celle qu'on aurait dans la phase all-in/all-out [Lefrançois *et al.*, 2017].

Le diagramme des phases obtenu par [Lefrançois *et al.*, 2017] a été calculé dans le NNSIM avec le champ local h_{loc} . Dans ce cas, les différentes phases ne sont pas séparées par des transitions de phases mais seulement par des crossovers. Nous verrons dans le chapitre 3 que, du fait des interactions à longue portée, la situation est radicalement différente pour le dumbbell model.

Nous clôturons ici cette zoologie des diagrammes de phase des glaces de spin pour décrire quelques propriétés de la dynamique des degrés de liberté à basse température.

1.3 Dynamique dans les glaces de spin

Dans cette partie nous évoquons deux aspects dynamiques de la glace de spin à basse température : d'abord la corrélation temporelle de l'aimantation puis la similarité avec les systèmes vitreux dans des protocoles *field cooled* / *zero field cooled*.

1.3.1 Dynamique à basse température

Les glaces de spin sont des systèmes qui, bien qu'étant non désordonnés contrairement aux verres de spin, présentent des états de basse énergie d'une certaine complexité du fait de la frustration des interactions. La dynamique des degrés de liberté de spin est pour cette raison subtile ; notamment, à basse température, les mécanismes entrant en jeu dans la thermalisation de ces systèmes n'ont pas une interprétation directe. C'est ce que nous souhaitons discuter ici.

5. Rappelons que le réseau des ions métalliques est aussi un réseau pyrochlore.

En première approximation, les fonctions d'autocorrélation temporelle de l'aimantation peuvent être ajustées par un comportement exponentiel [Snyder *et al.*, 2004]

$$C(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.32)$$

où la constante de temps $\tau(T)$ est tracée en figure 1.16. Cette dernière admet des ajustements exponentiels dans différentes zones de températures.

De ceci on tire deux informations. D'une part le temps microscopique de retournement d'un spin dans les glaces de spin classiques est particulièrement grand, proche de la milliseconde, alors qu'il est plutôt de l'ordre de la picoseconde voire moins dans les systèmes magnétiques habituels. En conséquence la dynamique est lente et les glaces de spin sont des matériaux de choix pour observer, par exemple, des régimes comme le ralentissement critique à l'approche d'un point critique. Cela a motivé l'étude du mécanisme de Kibble-Zurek au point critique du diagramme 1.14 de [Hamp *et al.*, 2015], étude que nous reproduisons dans le chapitre 4 pour le dumbbell model en présence d'un potentiel chimique alterné.

D'autre part, [Jaubert et Holdsworth, 2009], [Jaubert et Holdsworth, 2011] ont montré que la barrière énergétique en jeu, pour des températures entre 3 K et 1 K typiquement, est de l'ordre de 2 K, c'est-à-dire non pas le coût de retournement d'un spin depuis un état 2in/2out (création de deux monopôles de charges opposées plus proches voisins) mais celui de création d'un seul monopôle dans le NNSIM ($2 J_{\text{eff}}$), donc plus particulièrement d'un monopôle *libre*. L'interprétation vient du fait que pour ces températures, la densité de monopôles est conséquente (déjà 2% à $T = 1$ K) et qu'alors les interactions coulombiennes à longue portée sont écrantées. À plus basse température, on s'attend à ce que la barrière énergétique en jeu soit directement le potentiel chimique $\nu = -4,35$ K dans le cas de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ce n'est pourtant pas ce qui est mesuré [Revell *et al.*, 2012].

Nous proposons une discussion plus approfondie des mécanismes de relaxation à basse température dans le chapitre 5.

1.3.2 Comportement vitreux

Pour clore ce chapitre introductif nous souhaitons évoquer un aspect de la dynamique des glaces de spin qui a motivé cette thèse.

Malgré l'absence de désordre, les glaces de spin présentent un comportement similaire à celui des verres de spins dans plusieurs cas. Nous ne mentionnons que les expériences de protocole *field cooled* / *zero field cooled* [Snyder *et al.*, 2001], [Snyder *et al.*, 2004], [Matsuhira *et al.*, 2000], [Matsuhira *et al.*, 2011]. Lors de ce protocole un échantillon est refroidi en présence (ou non) d'un champ magnétique. Une fois à basse température, un champ magnétique est appliqué (ou maintenu pour la partie *field cooled*) et l'échantillon est réchauffé. Lors de ce réchauffement on mesure l'aimantation (ou la susceptibilité magnétique) en fonction de la température. Des résultats expérimentaux sont présentés en figure 1.17.

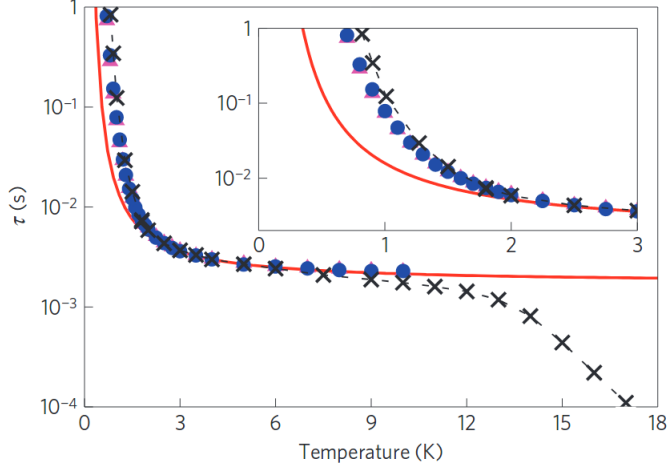


FIGURE 1.16 – **Temps de corrélation τ de l'aimantation en fonction de la température dans $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.** Les croix sont les valeurs expérimentales obtenues par [Snyder *et al.*, 2004]. On observe trois régimes : à haute température, τ décroît lorsque la température T augmente. Dans un régime intermédiaire, τ est quasiment constant et la dynamique ne semble pas gouvernée par la température. Ce régime est associé à une dynamique par effet tunnel à travers la barrière énergétique due au champ cristallin, voir [Ehlers *et al.*, 2003]. Les cercles bleus (resp. les triangles roses) sont les valeurs obtenues numériquement par [Jaubert et Holdsworth, 2009] pour le dipolar spin ice model (resp. le dumbbell model). La ligne rouge est l'autocorrélation spin/spin analytique dans le nearest neighbor spin ice calculée par les mêmes auteurs. Il s'agit d'une loi d'Arrhénius avec une barrière énergétique $\Delta E = 2 J_{\text{eff}}$, c'est-à-dire le coût correspondant à la création d'un monopôle, et non le coût associé au retournement d'un spin entre deux tétraèdres 2in/2out. La correspondance (sans paramètre d'ajustement) entre les points expérimentaux (ou numériques) et cette loi d'Arrhénius est un plaidoyer fort pour la fractionnalisation des degrés de liberté de spin en monopôles. Par ailleurs, la différence entre la ligne rouge du nearest neighbor model et les triangles roses du dumbbell model (voir insert) témoigne du rôle de l'attraction coulombienne à basse température. Cette dernière modifie la densité de monopôles et ralentit leur diffusion.

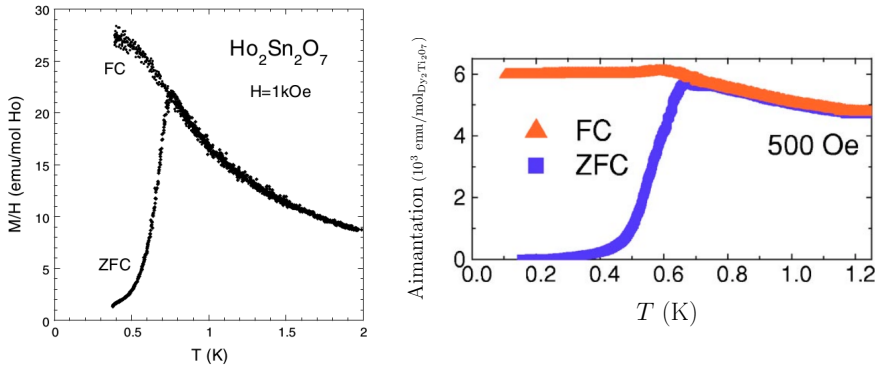


FIGURE 1.17 – **Dépendance en température de l'aimantation (DC) pour deux glaces de spin.** (Gauche) $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ à 1 kOe, figure empruntée à [Matsuhira *et al.*, 2000]. (Droite) $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 500 Oe, figure empruntée à [Snyder *et al.*, 2004]. FC et ZFC signifient respectivement *field cooled* et *zero field cooled*. Pour les deux figures, l'hystérésis apparaît autour de $T \approx 0,6 \text{ K}$. Ce comportement est typique des verres de spin. Dans le cas des glaces de spin cependant, on observe des différences notables par rapport aux verres de spin, notamment l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ continue d'augmenter dans le protocole FC sous la séparation FC/ZFC, alors qu'elle reste généralement constante dans les verres de spin.

Le rôle du champ magnétique est d'orienter les degrés de liberté. Dans la partie *zero-field cooled*, À basse température, du fait de la frustration, ceux-ci ne parviennent pas à s'équilibrer lorsque le champ est appliqué : ils sont gelés dans une configuration obtenue en refroidissant sans champ. L'aimantation après le refroidissement sous champ apparaît par conséquent différente de celle après le refroidissement sans champ. Les deux courbes se rejoignent pour une température de dégel T_g de l'ordre du demi Kelvin dans les glaces de spin classiques habituelles, voir figure 1.17.

Ce comportement est couramment observé dans les verres de spin puisque c'est une signature de l'entrée dans un régime hors équilibre : la température T_g est de l'ordre de celle de la transition vitreuse [Binder et Young, 1986]. Il pourrait par contre être beaucoup plus surprenant dans les glaces de spin qui sont des matériaux cristallins parfaitement ordonnés structurellement. Néanmoins, les deux types de matériaux présentent une frustration de leurs états fondamentaux, pour des raisons de désordre dans l'intensité et les signes des couplages dans les verres de spin, et du fait de l'anisotropie locale des moments magnétiques dans les glaces de spin. Malgré cette différence de cause, la frustration explique l'existence de cet effet dans les glaces de spin.

Notons que d'autres similarités existent. [Kassner *et al.*, 2015] ont interprété les corrélations temporelles spin/spin à basse température dans le titanate de

dysprosium faiblement dopé comme une exponentielle étirée

$$C(t) \sim \left(\exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right)^\beta \quad (1.33)$$

où l'exposant β retranscrit une distribution continue de temps de relaxation (et non un temps unique contrairement à (1.32)), également caractéristique d'un système vitreux.

Ce sont ces ponts entre glaces de spin et verres de spin qui ont motivé cette thèse. Dans les chapitres suivants, et en particulier dans les chapitres 4 et 5, nous nous sommes attachés en effet à étudier deux régimes hors équilibre, à savoir le ralentissement critique lors d'une trempe sur un point critique de la transition phase fluide / phase fragmentée puis le régime des paires liées [Castelnovo *et al.*, 2010] de la phase fluide ; cela en utilisant un outil spécifique à l'étude des verres de spin : la violation du théorème de fluctuation-dissipation, que nous présentons dans le chapitre suivant consacré aux méthodes numériques et aux outils mathématiques employés tout au long de la thèse.

Chapitre 2

Méthodes numériques et outils mathématiques

Sommaire

2.1	Simulations numériques	46
2.1.1	Algorithme Monte Carlo	46
2.1.2	Taux de transition de Metropolis	48
2.1.3	Méthode d'Ewald	49
2.2	Localisation d'un point critique	51
2.2.1	Système de taille finie	51
2.2.2	Lois d'échelle	51
2.2.3	Cumulant de Binder	52
2.3	Lois d'échelle de Kibble-Zurek	55
2.3.1	Loi d'échelle dynamique	55
2.3.2	Mécanisme de Kibble-Zurek	56
2.4	Les relations de fluctuation-dissipation	58
2.4.1	Le théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre	58
2.4.2	Fluctuation-dissipation hors équilibre	59
2.5	Calcul de fonctions de réponse sans champ	61
2.5.1	Mesure d'une fonction de réponse	63
2.5.2	Mesure par la méthode sans champ	64
2.5.3	Observables utilisées	65

Ce chapitre résume les méthodes numériques mises en place dans cette thèse. Toutes les parties sont indépendantes. Dans la première partie, on explicite la dynamique de Metropolis qui a été utilisée dans toutes nos simulations. Les parties suivantes se rapportent quant à elles à des outils auxquels nous avons eu recours. Dans l'ordre, on discute la méthode du cumulant de Binder qui a servi à localiser le point critique discuté au chapitre 3 ; puis on présente les lois d'échelle de Kibble-Zurek qui nous ont permis d'étudier la dynamique autour de ce point critique dans le chapitre 4 ; et viennent enfin les relations de fluctuation-dissipation et la méthode de calcul des fonctions de réponse exploitées dans les chapitres 4 et 5.

2.1 Simulations numériques

Les simulations numériques élaborées lors de notre étude concernent un système de type glace de spin évoqué au chapitre 1. Le réseau est un réseau pyrochlore, les degrés de liberté sont des spins Ising-1/2 classiques pointant suivant un axe local [111]. On utilise la cellule conventionnelle cubique du réseau pyrochlore présentée dans le premier chapitre, contenant 16 spins et 8 tétraèdres (4 *up* et 4 *down*). La taille des systèmes simulés varie entre $L = 6$ (soit $16 \times L^3 = 3456$ spins) et $L = 16$ (soit 65536 spins).

2.1.1 Algorithme Monte Carlo

On utilise dans toute cette thèse des simulations numériques Monte Carlo. Le principe de ces simulations est détaillé dans les excellents ouvrages de [Landau et Binder, 2005], de [Krauth, 2006] et de [Newman et Barkema, 1999]. L'idée maîtresse derrière ces simulations est de calculer des quantités thermodynamiques à l'équilibre efficacement, c'est-à-dire sans chercher à calculer exactement la fonction de partition du système considéré.

Pour un système de N spins Ising $S = 1/2$ par exemple, chaque spin peut être dans deux états $S_z = \pm 1/2$. Le nombre de configurations ν total est alors 2^N et la fonction de partition (prise ici canonique pour l'exemple) s'écrit

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\nu\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\nu)} \quad (2.1)$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$, T la température du thermostat, et $\mathcal{H}$ l'hamiltonien du système. La somme courant sur toutes les configurations, il s'agit pour $N = 100$ spins d'additionner $2^{100} \approx 10^{30}$ termes ce qui n'est pas réaliste. Pour dépasser cette difficulté, on utilise des algorithmes Monte Carlo permettant de ne sélectionner que des termes qui contribuent significativement à la fonction de partition : on parle d'échantillonnage d'importance.

La difficulté n'est pas surmontée pour autant : en pratique, il est impossible d'échantillonner des configurations avec une densité de probabilité aussi compli-

quée que

$$\omega_\nu = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{H}(\nu)} \quad (2.2)$$

puisque $\mathcal{Z}$ est inconnu. On a alors recours à une marche aléatoire dans l'espace des configurations.

Construction de l'algorithme

Dans une très vaste majorité des cas, la marche aléatoire utilisée constitue une chaîne de Markov, c'est-à-dire un processus sans mémoire. Pour ces processus, partant d'une configuration ν , on passe à la configuration μ avec une probabilité $P_{\nu \rightarrow \mu}$ qui ne dépend que des états ν et μ . En particulier, elle ne dépend pas des états précédents, d'où l'appellation.

Il faut alors construire les probabilités $P_{\nu \rightarrow \mu}$ telles qu'elles permettent effectivement de visiter les configurations selon leur probabilité thermique ω . Il y a trois règles à respecter pour cela :

- la non-périodicité,
- l'ergodicité,
- et le bilan détaillé.

D'abord, la non-périodicité demande à l'algorithme de ne pas pouvoir s'enfermer dans une suite de configurations qui se répéterait éternellement. Ensuite, l'ergodicité exprime que chaque configuration du système peut théoriquement être visitée par l'algorithme : elle se rapporte en fait à une condition d'irréductibilité du système.

Bilan détaillé

Enfin, le bilan détaillé est la condition essentielle, puisqu'il lie la physique (les ω) et l'algorithme (les P). Il s'écrit

$$\omega_\nu P_{\nu \rightarrow \mu} = \omega_\mu P_{\mu \rightarrow \nu} \quad \text{quelque soit } \nu \text{ et } \mu. \quad (2.3)$$

Il traduit que la probabilité d'être dans la configuration ν et d'aller en μ doit être la même que celle d'être en μ et d'aller en ν .

Explicitons l'origine de ce bilan détaillé. En prenant un point de vue dynamique, l'équation régissant la probabilité $\pi_\nu(t)$ d'être en ν à l'instant t s'écrit comme une équation maîtresse

$$\frac{d\pi_\nu(t)}{dt} = \sum_{\mu} \{ \pi_\mu P_{\mu \rightarrow \nu} - \pi_\nu P_{\nu \rightarrow \mu} \} \quad \text{quelque soit } \nu. \quad (2.4)$$

Passé le régime stationnaire, $\pi_\nu(t)$ est indépendante du temps, et on la souhaite bien sûr égale à la probabilité thermique ω_ν . On aboutit ainsi à la condition de bilan global :

$$\sum_{\mu} \{ \omega_\mu P_{\mu \rightarrow \nu} - \omega_\nu P_{\nu \rightarrow \mu} \} = 0 \quad \text{quelque soit } \nu. \quad (2.5)$$

Réaliser un algorithme basé sur ce bilan global est compliqué¹, c'est pourquoi on lui préfère le bilan détaillé où chaque terme est identiquement nul.

Nous venons de montrer que la condition de bilan détaillé assure que l'algorithme, après avoir convergé, permettra de visiter l'espace des configurations en respectant les poids de Boltzmann ω_ν . Dès lors, il ne reste plus qu'à construire les taux de transition $P_{\nu \rightarrow \mu}$.

À ce propos, une quantité impressionnante d'algorithmes ont été conçus, étudiés et utilisés pour des objectifs différents. On peut distinguer les algorithmes de clusters ([Swendsen et Wang, 1987], [Wolff, 1989]), efficaces pour les systèmes qui développent des corrélations spatiales à longue portée, comme par exemple les systèmes critiques; et les algorithmes de single-spin flips (heatbath ou Glauber [Glauber, 1963], et surtout Metropolis [Metropolis *et al.*, 1953]²). Nous avons utilisé dans cette thèse l'algorithme de Metropolis.

2.1.2 Taux de transition de Metropolis

Notre étude s'intéresse à la dynamique du dumbbell model dans deux situations : à l'approche d'un point critique (chapitre 4) et dans le régime hors équilibre des paires non-contractibles (chapitre 5). Il faut donc choisir un algorithme qui reproduit une dynamique « physique ». Or, la marche aléatoire de l'algorithme dans l'espace des phases n'a aucune raison de correspondre à la dynamique réelle du système. Cependant, si l'origine du retournement des spins dans les glaces de spin reste à ce jour une question ouverte, il est raisonnable d'envisager qu'un algorithme de single spin flips conduit à une dynamique plus réaliste qu'un algorithme de clusters. En effet, un algorithme de single spin flips est à la fois local et stochastique. En conséquence, sur des temps longs devant les temps microscopiques, il produit une dynamique diffusive similaire à la dynamique expérimentale. D'où l'idée d'utiliser l'algorithme de Metropolis. Il s'avère que cet algorithme permet effectivement de reproduire correctement les fonctions d'autocorrélation temporelle de l'aimantation pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Jaubert et Holdsworth, 2011], [Jaubert et Holdsworth, 2009]. C'est donc celui-ci qui est utilisé dans cette thèse.

Comme mentionné, l'algorithme de Metropolis est un algorithme de single spin flips, où une étape Monte Carlo correspond à N tentatives successives de retournement d'un spin choisi aléatoirement, avec N le nombre de spins.

Le taux de transition de Metropolis est

$$P_{\nu \rightarrow \mu} = \min(1, \exp^{-\beta \Delta E}) \quad (2.6)$$

si la configuration μ diffère de ν seulement par le retournement d'un spin, et il vaut 0 sinon. $\Delta E = E(\mu) - E(\nu)$ est la différence d'énergie entre les configurations après

1. mais faisable! Voir par exemple [Michel *et al.*, 2014].

2. qui a été introduit pour des disques rigides, mais dont le domaine d'application s'est considérablement étendu.

et avant le retournement, où E est l'énergie du dumbbell model (voir chapitre 1)

$$E = -\mu \sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 + \frac{\mu_0 Q^2}{4\pi} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{n_{\alpha} n_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.7)$$

Cette énergie contient un terme d'interaction coulombien à longue portée qui mérite un traitement particulier.

2.1.3 Méthode d'Ewald

La nécessité de calculer l'énergie coulombienne (sans troncature) pose problème en pratique. La technique de sommation d'Ewald [Ewald, 1921] est une des méthodes pour s'en affranchir. C'est celle que nous utilisons. Sa forme adaptée au traitement d'un potentiel coulombien est notamment explicitée dans [Frenkel et Smit, 2001]. Son application à l'étude des glaces de spin est détaillée par exemple dans [Jaubert, 2009]. Discutons-la brièvement.

Numériquement, le système est de taille finie et possède $N = L^3$ cellules cubiques conventionnelles. Pour se rapprocher d'un système thermodynamique où $N \rightarrow \infty$, on utilise des conditions aux bords périodiques. L'interaction coulombienne étant à longue portée, on ne peut pas la tronquer aux bords et il faut tenir compte des répliques périodiques du système. Par conséquent, l'énergie coulombienne $\mathcal{U}$ du système de charges q_i s'écrit, dans sa version magnétique adaptée au dumbbell model,

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\mu_0 q_i q_j}{4\pi r_{ij}} \quad (2.8)$$

Elle se décompose plus précisément selon

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i U_i \quad \text{avec} \quad U_i = \sum_{j=1}^N q_j u_{ij} \quad (2.9)$$

et

$$u_{ij} = \sum'_{\mathbf{n}} \frac{\mu_0}{4\pi |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.10)$$

où l'indice ' indique que le terme $j = i$ est pris nul lorsque $\mathbf{n} = \mathbf{0}$, c'est-à-dire lorsque i et j désigne exactement le même spin. Le but est de calculer u_{ij} mais la somme directe définie par l'équation (2.10) ne converge que très lentement. C'est ici qu'intervient la méthode d'Ewald. Elle consiste à remplacer la série (2.10) par une somme de deux séries convergeant beaucoup plus rapidement. Pour cela, on habille les charges ponctuelles réelles d'une enveloppe gaussienne de charge totale exactement opposée, et on soustrait la série des enveloppes ainsi ajoutées. Cela est illustré en figure 2.1.

La première série, comportant les charges réelles et les enveloppes gaussiennes, converge rapidement dans l'espace réel. C'est en fait la raison de l'introduction des enveloppes : elles écrantent les charges, rendant la contribution des charges

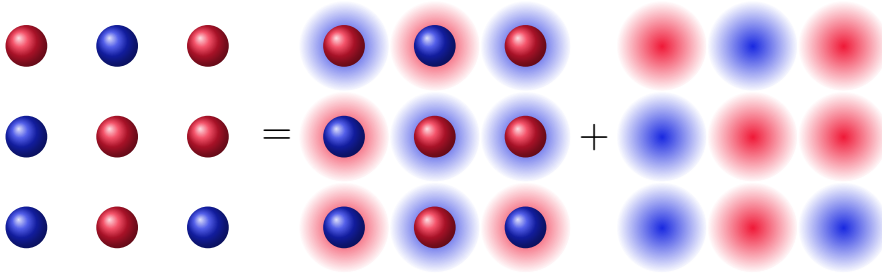


FIGURE 2.1 – **Illustration de la méthode d’Ewald.** Les charges ponctuelles réelles sont habillées d’une enveloppe gaussienne de charge totale opposée. La première des deux séries est alors rapidement convergente dans le domaine réel puisque les charges sont écrantées par le nuage gaussien. La deuxième série, ne comportant que les nuages gaussiens de charge opposée, se calcule facilement dans l’espace réciproque. La largeur des gaussiennes est un paramètre libre α , qu’on prend égal à 2 dans nos simulations.

éloignées négligeable. La deuxième série ne comportant que les gaussiennes inversées se calcule dans le domaine de Fourier³, et on montre qu’elle est, elle aussi, rapidement convergente. Les deux séries peuvent donc finalement être tronquées, alors que la série originelle ne le pouvait pas. Plus précisément, la vitesse de convergence est gouvernée par la largeur des gaussiennes α , qui est un paramètre libre de la méthode. En pratique, le choix de α résulte d’un compromis car il a un impact opposé sur les deux séries : un α grand donnera une série dans l’espace réel convergeant rapidement mais une série dans l’espace réciproque convergeant lentement, et inversement. Dans nos simulations nous utilisons $\alpha = 2$. Remarquons également que le cas $\mathbf{n} = 0$ et $j = i$ déjà mentionné est particulier et nécessite d’être lui aussi rajouté (pour effectuer la transformée de Fourier) puis soustrait, ce qui donne lieu à l’énergie « d’auto-interaction » mentionnée dans [Frenkel et Smit, 2001] et [Jaubert, 2009].

Application de la méthode d’Ewald

La méthode d’Ewald permet ainsi de calculer u_{ij} . Pour calculer l’énergie coulombienne $\mathcal{U}$ totale, on utilise les équations (2.10). Dans les simulations numériques, cette étape est réalisée au tout début pour initialiser l’énergie coulombienne à partir de la configuration initiale des charges.

Il faut remarquer qu’ensuite, l’algorithme de Metropolis ne nécessite pas de re-calculer à chaque fois $\mathcal{U}$, mais seulement de la ré-actualiser. Puisque le retournement d’un spin modifie uniquement les charges des deux tétraèdres auxquels il appartient, alors si on note ces deux tétraèdres 1 et 2, il suffit de modifier les N

3. Rappelons que la transformée de Fourier d’une gaussienne est une gaussienne.

U_i par

$$U_i \rightarrow U_i + \Delta q_1 u_{1i} + \Delta q_2 u_{2i} \quad (2.11)$$

où Δq_1 (resp. Δq_2) est la différence de charge sur le site 1 (resp. 2) entre les configurations après et avant le retournement du spin.

2.2 Localisation d'un point critique

On est amené dans cette thèse à déterminer la position d'un point critique. On utilise pour cela une méthode basée sur les effets de taille finie. Les détails propres à la recherche du point critique du dumbbell model dans le diagramme de phase (T, Δ) à $\nu = -4,35$ K se trouvent dans le chapitre 3. Dans cette partie, on se contente de dégager l'idée générale de la méthode.

2.2.1 Système de taille finie

Un point critique se manifeste analytiquement par le point de divergence de la susceptibilité (par exemple). Il est bien connu que cette divergence n'existe que dans un système thermodynamique où $N \rightarrow \infty$.

Pour illustrer notre propos, on note φ le paramètre d'ordre de la transition et T le paramètre de contrôle. La phase haute température se caractérise par $\langle \varphi \rangle = 0$, tandis que dans la phase basse température on a $\langle \varphi \rangle = \pm \varphi_0$. Par ailleurs, en toute rigueur, un système de taille L finie peut passer de φ_0 à $-\varphi_0$ pour $T < T_c$ s'il est observé suffisamment longtemps : par conséquent $\langle \varphi \rangle_L = 0$ quelque soit la température.

Pour des raisons identiques, il n'y a pas de divergence de la susceptibilité. On observe un simple passage par un maximum dont la position n'est en général pas celle du point critique. La dépendance en L de cette position est explicitée par (voir [Landau et Binder, 2005])

$$T_c(L) = T_c + \lambda L^{-1/\nu} (1 + b L^{-w}) \quad (2.12)$$

où λ et b sont des constantes non universelles, ν l'exposant critique des corrélations spatiales et w un exposant qui rend compte de l'influence de la taille du système.

La taille L finie des systèmes lors des simulations pose donc problème. L'idée est de la prendre en compte grâce à des lois d'échelle, en l'incorporant parmi les paramètres de contrôle.

2.2.2 Lois d'échelle

Le système possède une longueur typique intrinsèque : c'est la longueur de corrélation $\xi(T)$. Les effets de taille finie sont négligeables lorsque $L \gg \xi(T)$, mais proche du point critique $\xi(T) \rightarrow \infty$ et aucune taille de système ne peut satisfaire ce critère.

En utilisant la théorie des effets de taille finie, on propose une loi d'échelle pour la distribution de probabilité du paramètre d'ordre [Plischke et Bergersen, 2006]

$$\mathcal{P}(\varphi; L) = L^y \mathcal{P}(\varphi L^y, L/\xi(T)) \quad (2.13)$$

Cette loi d'échelle provient essentiellement de la normalisation des distributions et du fait que la susceptibilité (qui représente la largeur typique des distributions) vérifie une loi d'échelle avec la taille du système [Lopes-Cardozo et Holdsworth, 2016]. La valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre est alors

$$\langle \varphi^2 \rangle_L = \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \varphi^2 \mathcal{P}(\varphi; L) \quad (2.14)$$

$$= L^y \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \varphi^2 \mathcal{P}(\varphi L^y, L/\xi(T)) \quad (2.15)$$

ce qui conduit après le changement de variable $u = \varphi L^y$ à

$$\langle \varphi^2 \rangle_L = L^{-2y} \int_{-\infty}^{\infty} du u^2 \mathcal{P}(u, L/\xi(T)) \quad (2.16)$$

L'intégrale est fonction de $L/\xi(T)$ uniquement. Le calcul est exactement similaire pour la valeur moyenne de la puissance quatrième du paramètre d'ordre :

$$\langle \varphi^2 \rangle_L = L^{-2y} I_2(L/\xi(T)) \quad (2.17)$$

$$\langle \varphi^4 \rangle_L = L^{-4y} I_4(L/\xi(T)) \quad (2.18)$$

où on a introduit les intégrales

$$I_k(L/\xi(T)) = \int_{-\infty}^{\infty} du u^k \mathcal{P}(u, L/\xi(T)) \quad (2.19)$$

2.2.3 Cumulant de Binder

On construit le cumulant de Binder $B_4(T)$ comme le rapport d'une moyenne sur le carré de l'autre [Binder, 1981]. Il s'écrit

$$B_4(T) = \frac{\langle \varphi^4 \rangle_L}{\langle \varphi^2 \rangle_L^2} = \frac{I_4(L/\xi(T))}{I_2(L/\xi(T))^2} \quad (2.20)$$

On introduit aussi souvent la quantité

$$U_4(T) = 1 - \frac{B_4(T)}{3} \quad (2.21)$$

Ce cumulant permet de remonter à la température critique. À $T = T_c$, puisque $\xi(T_c) = \infty$, il vaut

$$B_4(T_c) = \frac{I_4(0)}{I_2(0)^2} \quad (2.22)$$

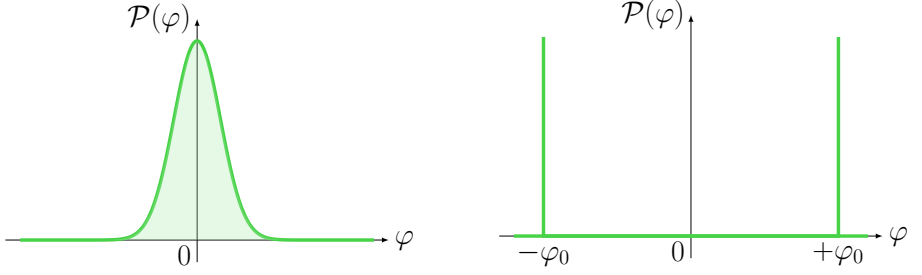


FIGURE 2.2 – **Comportement typique des distributions du paramètre d'ordre.** Dans la phase haute température, la distribution est gaussienne centrée autour de 0 (gauche). Dans la phase ordonnée à température nulle, le paramètre d'ordre vaut $\pm\varphi_0$ (droite).

Il est donc *indépendant* de la taille du système. La méthode de Binder pour déterminer la température critique T_c s'en déduit :

- pour plusieurs tailles de système, mesurer le cumulante de Binder pour plusieurs températures ;
- tracer les courbes des cumulants en fonction de la température pour les différentes tailles de système ;
- déterminer le point de croisement des courbes. Il a lieu à $T = T_c$.

Cette méthode est illustrée dans la figure 2.3. Plus particulièrement, on peut étudier la valeur du cumulante de Binder à haute et basse température. D'une part, dans une phase haute température, le paramètre d'ordre est distribué selon une loi gaussienne centrée en zéro d'après le théorème central limite puisque les degrés de liberté y sont indépendants, voir figure 2.2 à gauche. Par propriété de la loi gaussienne, on a

$$\langle \varphi^4 \rangle_L = 3 \langle \varphi^2 \rangle_L^2 \quad (2.23)$$

soit $B_4 = 3$ (et $U_4 = 0$). D'autre part, dans le cas limite d'une température nulle, la distribution est doublement piquée sur deux valeurs symétriques φ_0 et $-\varphi_0$, voir figure 2.2 à droite. Cela conduit à

$$\langle \varphi^4 \rangle_L = \varphi_0^4 \quad \text{et} \quad \langle \varphi^2 \rangle_L = \varphi_0^2 \quad (2.24)$$

soit $B_4 = 1$ (et $U_4 = 2/3 \approx 0,667$), d'où le comportement schématique de $B_4(T)$ donné en figure 2.3.

Intuitivement, plus le système est grand plus le passage entre les valeurs à basse et haute température est raide, conduisant à un lieu de croisement des courbes à $T = T_c$. À titre indicatif, pour le modèle d'Ising 3D le cumulante de Binder à la température critique vaut 1,60 (et $U_4 \approx 0,465$) [Fenz *et al.*, 2007].

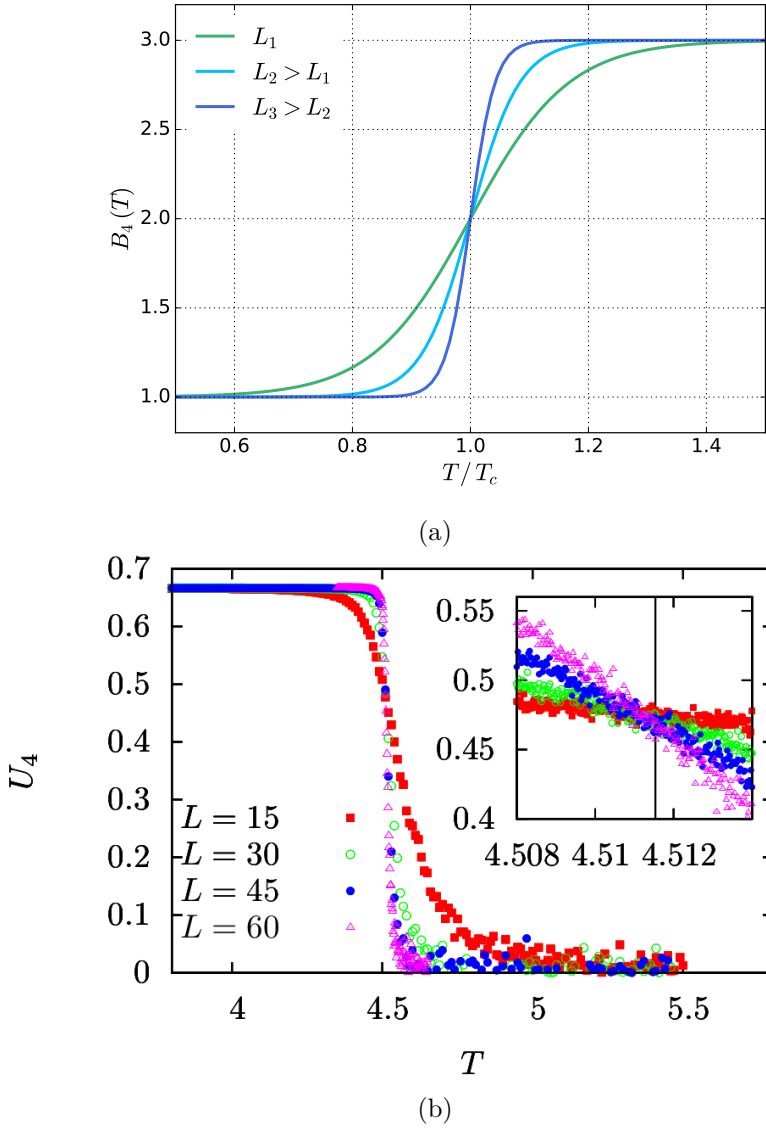


FIGURE 2.3 – **Comportement typique du cumulant de Binder pour différentes tailles de système.** (a) Schéma. Par propriété de la distribution gaussienne, il vaut 3 à haute température. À température nulle, il vaut 1. Les courbes associées aux différentes tailles de systèmes se croisent à T_c . (b) Comportement de U_4 pour le modèle d'Ising 3D, qui permet de localiser $k_B T_c/J = 4,511$ (insert). Figure empruntée à [Lopes Cardozo, 2015].

2.3 Lois d'échelle de Kibble-Zurek

Le chapitre 4 de ce manuscrit se consacre à l'étude de la dynamique du dumbbell model autour d'un point critique. La criticalité d'un système se manifeste par un ralentissement de sa dynamique, qu'il est possible d'explorer par différents outils. Physiquement, le temps typique d'évolution du système diverge au point critique. Numériquement, la taille finie du système coupe cette divergence mais la présence de ce ralentissement permet d'amener le système hors équilibre, soit par des trempes (que nous étudierons par les relations de fluctuation-dissipation), soit par des changements continus d'un paramètre extérieur. Si la variation de ce paramètre est suffisamment rapide, le système n'a pas le temps de s'équilibrer et présente par conséquent un retard qui se traduit par de l'hystérésis. Nous consacrons cette partie à la présentation de cette deuxième méthode. Les détails spécifiques à notre étude du dumbbell model sont explicités dans le chapitre 4.

2.3.1 Loi d'échelle dynamique

La dynamique d'un système sur un point critique est caractérisée par un ralentissement critique. Pour quantifier ce dernier, on introduit le temps de corrélation (ou de relaxation) τ . Par exemple, pour un processus dont la fonction de corrélation temporelle $C(t)$ est exponentielle, τ apparaît par

$$C(t) \sim e^{-t/\tau} \quad (2.25)$$

De manière similaire, dans la fonction de corrélation spatiale $C(r)$ apparaît la longueur de corrélation ξ par

$$C(r) \sim e^{-r/\xi} \quad (2.26)$$

Au point critique, ξ et τ divergent tous les deux.

Exposant critique dynamique z

L'exposant critique dynamique z relie τ et ξ par

$$\tau = \xi^z \quad (2.27)$$

C'est un nouvel exposant qui s'ajoute aux habituels exposants thermodynamiques. Il dépend de la classe d'universalité du système, mais aussi de la dynamique de celui-ci. Pour le modèle d'Ising 3D avec un algorithme single spin flip, on a $z = 2,0$ [Wansleben et Landau, 1991].

Pour une observable φ conjuguée à un paramètre extérieur Δ , on a

$$\xi \sim \lambda^{-\nu_\sigma} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\Delta - \Delta_c}{\Delta_c} \quad (2.28)$$

L'exposant ν_σ est différent de l'exposant ν reliant ξ à $(T - T_c)/T_c$. Il s'exprime par

$$\nu_\sigma = \frac{\nu}{\beta \delta} \quad (2.29)$$

et vaut $\nu_\sigma = 0,40$ pour le modèle d'Ising 3D. Le temps de corrélation diverge finalement selon

$$\tau = \lambda^{-z\nu_\sigma} \quad (2.30)$$

qui exprime le ralentissement critique du système : τ diverge par une loi de puissance d'exposant $-z\nu_\sigma$ pour $\lambda \rightarrow 0$. En pratique dans les simulations, le système est fini donc la longueur de corrélation est au maximum la taille L du système, et le temps de corrélation s'en trouve tronqué également.

2.3.2 Mécanisme de Kibble-Zurek

Le mécanisme de Kibble-Zurek a été introduit par Kibble [Kibble, 1976], [Kibble, 1980] pour l'étude de la formation de structures dans l'univers primordial, puis par [Zurek, 1985] qui a proposé d'observer expérimentalement cette formation dans l'hélium-4 critique. Le mécanisme concerne les systèmes présentant une brisure spontanée de symétrie et son application dépasse le cadre de la cosmologie qui l'a vu naître. Plus précisément, il repose sur la perte d'adiabaticité du système lorsqu'un paramètre extérieur λ varie trop vite en comparaison de son temps de relaxation, qui est de plus en plus long à l'approche d'un point critique.

Application pour un système critique

Pour amener le système hors équilibre et révéler sa criticalité, on fait varier λ en fonction du temps selon une loi linéaire [Dziarmaga, 2010], [del Campo et Zurek, 2014], [Hamp *et al.*, 2015] :

$$\lambda(t) \sim \frac{t}{\tau_Q} \quad (2.31)$$

Plus spécifiquement, on parcourt des cycles de durée $4\tau_Q$ en alternant entre deux phases, de décroissance entre $[-\tau_Q, \tau_Q]$ de telle sorte que le paramètre critique $\lambda = 0$ est atteint en $t = 0$, puis de croissance, et ainsi de suite. Centrer $\lambda = 0$ en $t = 0$ permet de mesurer la « distance » au paramètre critique par le temps $|t|$.

Notamment, pour $|t|$ grand, le système est loin du point critique donc n'est pas sujet au ralentissement critique et s'équilibre suffisamment vite pour suivre la variation de λ . Au contraire, lorsque $|t|$ diminue et devient de l'ordre de grandeur du temps de corrélation τ , alors λ passe par 0 (en un temps $|t|$) avant que le système n'ait le temps de relaxer vers l'équilibre (en un temps τ). Le critère

$$t \sim \tau \quad (2.32)$$

permet de dégager le temps typique de « sortie de l'équilibre », noté t_{KZ} , comme

$$t_{\text{KZ}} \sim \lambda^{-z\nu_\sigma} \sim \left(\frac{t_{\text{KZ}}}{\tau_Q} \right)^{-z\nu_\sigma} \quad \text{soit} \quad t_{\text{KZ}} \sim \tau_Q^{\frac{z\nu_\sigma}{1+z\nu_\sigma}} \quad (2.33)$$

La figure 2.4 permet d'illustrer ce processus de perte d'adiabaticité. Sous le temps t_{KZ} , le système ne peut plus suivre la consigne et tombe hors équilibre. Proche

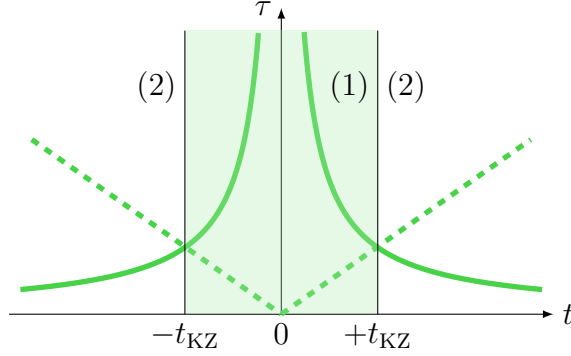


FIGURE 2.4 – **Illustration du mécanisme de Kibble-Zurek.** On trace le temps de corrélation τ (trait vert plein) en fonction de l'écart du paramètre extérieur à sa valeur critique λ représenté par le temps t (dans le protocole de Kibble-Zurek, λ est en effet directement proportionnel au temps t). Le temps de corrélation diverge selon $\tau = \lambda^{-z\nu_\sigma}$. Entre t_{KZ} et $-t_{KZ}$ (zone (1)), le temps τ que met le système pour s'équilibrer devient plus grand que le temps qu'il reste au paramètre extérieur λ pour atteindre sa valeur critique 0. Le système tombe donc hors équilibre dans cette zone. À l'extérieur de celle-ci, dans la zone (2), le système s'équilibre suffisamment vite pour suivre la variation de λ et l'évolution est adiabatique.

de $\delta = 0$ (soit $t = 0$), il accuse un retard par rapport à la consigne, avant de retrouver l'équilibre au temps $-t_{KZ}$ de l'autre côté du point critique. Le système parcourt donc un cycle d'hystérésis, dont la largeur (en temps) est en ordre de grandeur $2t_{KZ}$.

Cycle d'hystérésis

L'étude des cycles d'hystérésis ainsi obtenus permet l'estimation des exposants z et ν_σ . Pour cela, en suivant [Hamp *et al.*, 2015], on utilise la loi d'échelle [Chandran *et al.*, 2012]

$$\langle \varphi(t) \rangle \sim \frac{1}{t_{KZ}^{\delta/z}} \mathcal{G}\left(\frac{t}{t_{KZ}}\right) \quad (2.34)$$

où $\delta = 3 - 1/\nu_\sigma$. Si on note $\Delta\varphi_{\text{hyst}}$ la différence entre les valeurs de φ sur les deux branches du cycle d'hystérésis à λ donné, alors les tracés de $t_{KZ}^{\delta/z} \Delta\varphi_{\text{hyst}}(t)$ en fonction de t/t_{KZ} pour plusieurs τ_Q s'effondrent sur une seule courbe maîtresse pour des exposants ν_σ et z bien choisis. L'application de cette méthode au dumbbell model est reportée au chapitre 4.

2.4 Les relations de fluctuation-dissipation

2.4.1 Le théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre

Le théorème de fluctuation-dissipation (FDt) relie, dans sa forme statique, une susceptibilité à la variance thermodynamique d'une observable à l'équilibre thermique. Il se démontre par simple dérivation de la fonction de partition dans l'ensemble canonique [Plischke et Bergersen, 2006], et est par conséquent un théorème très général. En pratique, il est notamment utilisé dans les simulations numériques pour obtenir une susceptibilité sans avoir à appliquer un champ extérieur. Par exemple, il permet d'écrire la susceptibilité magnétique par spin et la capacité calorifique par spin [Newman et Barkema, 1999] comme

$$\chi = \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial h} = N \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{k_B T} \quad (2.35)$$

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (2.36)$$

où $m = (1/N) \sum_i S_i$. La formulation générale pour une observable A conjuguée au champ f est

$$T \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial f} = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.37)$$

où on a pris $k_B = 1$. Le théorème est en fait généralisable dans le cas dynamique, où la valeur des observables est suivie temporellement. Pour une observable A , conjuguée à un champ f avec une susceptibilité χ_A , le théorème de fluctuation-dissipation s'écrit [Livi et Politi, 2017], [Crisanti et Ritort, 2003] :

$$T\chi_A(t, t_w) = T \frac{\partial \langle A(t) \rangle}{\partial f(t_w)} \quad (2.38)$$

$$= \left(\langle A(t)A(t) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(t) \rangle \right) - \left(\langle A(t_w)A(t) \rangle - \langle A(t_w) \rangle \langle A(t) \rangle \right) \quad (2.39)$$

Le cas statique se retrouve dans la limite $t - t_w \rightarrow \infty$. Dans ce cas, la corrélation $\langle A(t_w)A(t) \rangle$ est simplement $\langle A(t_w) \rangle \langle A(t) \rangle$ car $A(t_w)$ et $A(t)$ deviennent indépendants. On a alors

$$T\chi_A(t) \approx \langle A^2(t) \rangle - \langle A(t) \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.40)$$

puisque à l'équilibre la moyenne à t est la moyenne thermodynamique. On retrouve bien l'équation (2.37).

Théorème de fluctuation-dissipation (FDt)

Il est d'usage de diviser l'équation (2.39) par $\langle A(t)A(t) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(t) \rangle$. Le théorème de fluctuation-dissipation prend alors la forme

$$T\tilde{\chi}_A(t, t_w) = 1 - \tilde{C}_A(t, t_w) \quad (2.41)$$

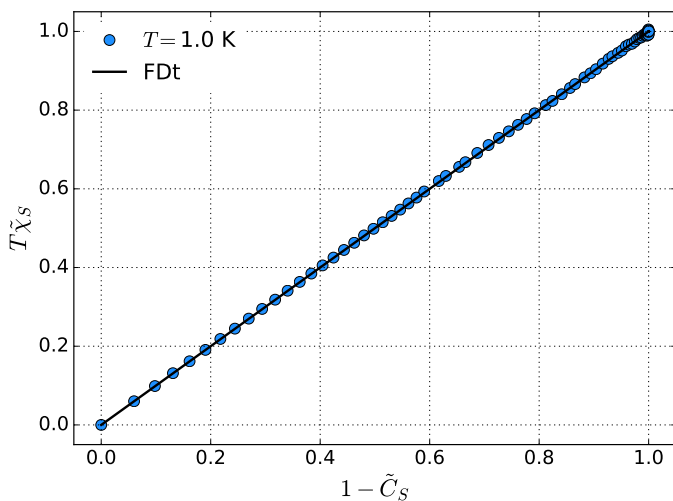


FIGURE 2.5 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l'aimantation**, pour le dumbbell model avec une dynamique de Metropolis. Le paramètre est le temps total t . Le temps d'attente t_w est fixé. Les points résultent d'une moyenne sur 5 000 configurations initiales. La taille du système est $L = 6$ soit $N = 16 L^3 = 3456$ spins. Les mesures sont à l'équilibre thermodynamique à 1 K.

avec

$$\tilde{\chi}_A(t, t_w) = \frac{\chi_A(t, t_w)}{\langle A(t)A(t) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(t) \rangle} \quad (2.42)$$

et

$$\tilde{C}_A(t, t_w) = \frac{\langle A(t_w)A(t) \rangle - \langle A(t_w) \rangle \langle A(t) \rangle}{\langle A(t)A(t) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(t) \rangle} \quad (2.43)$$

Le tracé paramétrique de $T\tilde{\chi}_A(t, t_w)$ en fonction de $1 - \tilde{C}_A(t, t_w)$ (« FD plot ») donne ainsi une droite de pente 1. Il faut noter qu'à l'équilibre, la fonction de réponse et la fonction de corrélation sont en fait des fonctions à un temps seulement : $t - t_w$. Le choix de t ou t_w comme paramètre de tracé est donc équivalent. La figure 2.5 donne l'exemple d'un FD plot pour l'aimantation, obtenu par une simulation Metropolis du dumbbell model à l'équilibre.

2.4.2 Fluctuation-dissipation hors équilibre

On a observé dans de nombreux systèmes désordonnés l'existence d'un quasi-théorème de fluctuation-dissipation [Crisanti et Ritort, 2003]. Ces systèmes sont caractérisés par un temps de relaxation extrêmement grand : ils n'atteignent donc

jamais l'équilibre mais évoluent continûment. On parle de *vieillessement* du système. Dans ces phases de vieillissement, on remarque parfois que la fonction de réponse est proportionnelle à la fonction de corrélation, au moins sur certains intervalles de temps. En définissant le ratio de fluctuation-dissipation $X_A(t, t_w)$ tel que

$$T\tilde{\chi}_A(t, t_w) = X_A(t, t_w)(1 - \tilde{C}_A(t, t_w)), \quad (2.44)$$

on obtient un ratio X_A constant lors des phases de proportionnalité, ce qui amène à définir des températures effectives $T_{\text{eff},A}$ par

$$T_{\text{eff},A} = \frac{T}{X_A} \quad (2.45)$$

Ces observations empiriques n'ont de justifications théoriques que dans des systèmes modèles [Bouchaud *et al.*, 1997]. Dans les systèmes plus complexes où les approches analytiques sont inaccessibles, l'étude du ratio $X_A(t, t_w)$ est donc un outil de choix pour caractériser la dynamique hors équilibre. Ce concept offre en effet l'espoir⁴ d'avoir une approche thermodynamique, en décrivant par une seule grandeur $T_{\text{eff},A}$ la complexité de régimes hors équilibre.

Concept de température effective

La notion de température effective reste subtile, et sa signification est évidemment plus délicate que dans le cas de l'équilibre thermodynamique, où $X = 1$ et $T_{\text{eff}} = T$, avec T la température du thermostat. Pour attribuer sereinement le nom de « température » à T_{eff} , il est souhaitable qu'elle respecte quelques propriétés :

- $T_{\text{eff},A}$ doit être indépendante de l'observable A considérée. On souhaite effectivement parler de la température du système, et par conséquent obtenir une température différente pour chaque observable ne permet pas de mimer l'approche thermodynamique d'équilibre, où toutes les observables donnent bien sûr la même température. Cette exigence est néanmoins sévère. Elle n'est notamment pas respectée dans le régime des paires liées que nous étudions au chapitre 5. On la relâche parfois en se contentant de conditions moins sévères, comme par exemple l'indépendance de $T_{\text{eff},A}$ au champ appliqué [Crisanti et Ritort, 2003]. Dans cette thèse nous avons considéré seulement le champ conjugué à l'observable étudiée, par conséquent nous n'avons pas vérifié cette propriété.
- T_{eff} représente les fluctuations. À l'équilibre thermodynamique, les fluctuations d'une observable autour de sa valeur moyenne sont entièrement caractérisées par la température (c'est justement le théorème de fluctuation-dissipation statique). Dans notre cas hors équilibre, on souhaite la même chose, à savoir que les fluctuations d'une observable sont reliées à T_{eff} . Lorsque T_{eff} est obtenue, comme c'est le cas dans notre étude, par le rapport de fluctuation-dissipation, cette propriété est vérifiée par construction.

4. Cet espoir est en pratique trop optimiste. La thermodynamique hors équilibre dans sa généralité est un domaine qui échappe pour l'instant à toute formalisation.

Paramétrisation des FD plots

Comme mentionné précédemment, les fonctions de corrélation et de réponse, sont a priori fonctions des deux temps t et t_w , qui sont respectivement le temps total et le temps d'attente. À l'équilibre thermodynamique, elles sont en fait fonction d'un seul temps $t - t_w$. Un FD plot d'équilibre peut donc être tracé en utilisant comme paramètre au choix t ou t_w . Hors équilibre, la situation est différente et les deux temps t et t_w ont deux significations bien distinctes :

- t est le temps total, correspondant au temps qui s'écoule expérimentalement,
- tandis que t_w est en pratique le temps à partir duquel on mesure les corrélations et parallèlement le temps à partir duquel on démarre le champ conjugué pour mesurer ensuite la réponse.

Les FD plots hors équilibre peuvent donc être tracés en fixant t_w et en utilisant comme paramètre le temps total t variable ; ou bien en fixant t et en utilisant comme paramètre le temps d'attente t_w variable. Les deux situations ne conduisent a priori pas au même FD plot. Au chapitre 5, dans l'étude du dumbbell model dans le régime des paires liées, les deux cas mènent en fait aux mêmes températures effectives ; mais ce n'est pas le cas pour la dynamique au point critique de la transition entre la phase glace de spin et la phase fragmentée, étudiée au chapitre 4.

Applications

Les FD plots s'avèrent un outil de choix pour l'étude des systèmes hors équilibre, numériquement mais aussi expérimentalement. La figure 2.6 montre un exemple d'une étude expérimentale dans le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ où on observe le FD plot quitter le comportement d'équilibre.

Il faut également remarquer que les dynamiques lentes et vieillissantes peuvent s'observer à l'approche d'un point critique, où les corrélations se développent à des échelles qui divergent et donnent lieu à un ralentissement critique. Alors, les relations de fluctuation-dissipation peuvent aussi être utilisées pour l'étude de ces régimes. Une illustration se trouve dans les travaux de [Mayer *et al.*, 2003]. Ces auteurs utilisent la dynamique Metropolis pour le modèle d'Ising 2D au point critique. Un de leur résultat est reproduit en figure 2.7.

2.5 Calcul de fonctions de réponse sans champ

L'étude de la dynamique du dumbbell model que nous proposons repose sur la violation du théorème de fluctuation-dissipation, reliant l'autocorrélation temporelle d'une observable à sa réponse à son champ conjugué. C'est cette fonction de réponse qui nous intéresse ici.

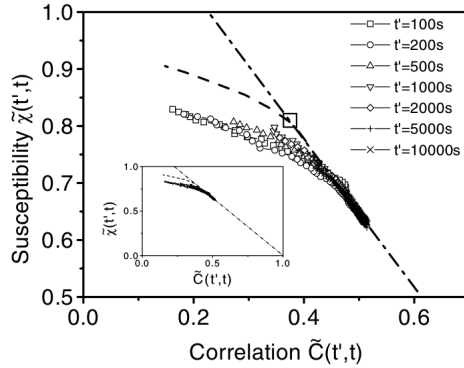


FIGURE 2.6 – Étude expérimentale de la relation de fluctuation-dissipation dans le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. Le FD plot est tracé pour le temps d'attente t' fixé. Le théorème de fluctuation-dissipation est indiqué par la droite en trait-pointillés. On observe qu'il quitte le comportement d'équilibre. La figure est extraite de [Hérisson et Ocio, 2002]. Les auteurs révèlent que la température effective extraite par la pente de la partie hors équilibre n'a pas d'interprétation simple.

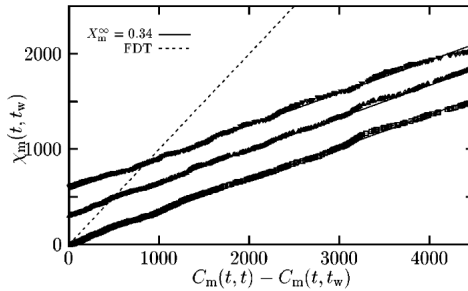


FIGURE 2.7 – Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l'aimantation dans le modèle d'Ising 2D. Obtenu numériquement avec une dynamique de Metropolis. Le système subit une trempe depuis une température infinie sur la température critique d'Onsager. Les trois courbes correspondent à trois temps d'attente différents. Le paramètre pour le tracé est le temps total. La pente des FD plots est $X_\infty = 0,34$, à distinguer de $X_\infty = 0,38$ pour Ising 3D [Prudnikov *et al.*, 2015] que nous mentionnons au chapitre 4. Les trois courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté. La figure est empruntée à [Mayer *et al.*, 2003].

2.5.1 Mesure d'une fonction de réponse

Un exemple d'observable pourrait être l'aimantation m , conjuguée au champ magnétique h , au sens où il paraît dans l'hamiltonien un terme $-h m$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - h m \quad (2.46)$$

Sa fonction de réponse est la susceptibilité χ_m :

$$\chi_m(t, t_w) = \frac{\partial \langle m \rangle(t)}{\partial h(t_w)} \quad (2.47)$$

où $h(t_w)$ rappelle que le champ a été appliqué à partir du temps t_w . Dans le cas général, on s'intéresse à une observable A conjuguée au champ f , l'hamiltonien s'écrivant alors $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - f A$. L'évolution temporelle du champ f est

$$f = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_w \\ \varepsilon & \text{si } t \geq t_w \end{cases} \quad (2.48)$$

La méthode standard pour déterminer la réponse est alors d'utiliser une approximation de différence finie :

$$\chi(t, t_w) = \frac{\partial \langle A(t) \rangle_\varepsilon}{\partial f} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\approx} \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \langle A(t) \rangle_\varepsilon - \langle A(t) \rangle_0 \right\}_{t \geq t_w} \quad (2.49)$$

qui nécessite le calcul de deux valeurs moyennes $\langle A(t) \rangle_\varepsilon$ et $\langle A(t) \rangle_0$, où il est entendu que $\langle \cdot \rangle$ désigne une moyenne sur un ensemble de configurations initiales différentes, correspondant respectivement à l'hamiltonien $\mathcal{H}$ et $\mathcal{H}_0$. Deux jeux de simulations sont ainsi nécessaires. Par ailleurs, le choix de ε doit répondre à deux critères antagonistes :

- il doit être suffisamment petit pour que la différence finie corresponde à la dérivée, c'est-à-dire que le système reste dans son domaine linéaire,
- il doit être suffisamment grand pour que les deux valeurs moyennes, avec et sans champ, puissent être distinguées du bruit numérique dans les simulations.

Le deuxième critère est arbitraire puisque les fluctuations de $\langle A(t) \rangle$ dépendent du nombre de configurations initiales considérées, mais est néanmoins bien présent en pratique.

Par ailleurs, si à l'équilibre la fonction de réponse est une fonction à un temps $t - t_w$, elle est bien une fonction à deux temps dans notre étude hors équilibre [Bouchaud *et al.*, 1997]. On peut alors vouloir étudier $\chi(t - t_w, t_w)$ en fonction de t à t_w fixé, ou bien $\chi(t - t_w, t_w)$ en fonction de t_w à t fixé. Le second cas nécessite, avec la méthode standard, la simulation d'un ensemble de configurations initiales pour chacun des t_w . Le temps de simulation est alors prohibitif.

Intérêt d'une méthode sans champ

De manière pragmatique, une méthode n'utilisant pas de champ appliqué a au moins deux avantages. Premièrement, elle n'est pas sujette au compromis sur ε . Deuxièmement, et surtout, elle nécessite une seule simulation pour obtenir les corrélations et les réponses en fonction de t_w à t fixé, au lieu d'une simulation par t_w si un champ est appliqué. Une telle méthode est donc particulièrement intéressante.

La méthode sans champ que nous avons implémentée a déjà été employée par [Chatelain, 2003], [Berthier, 2007] et [Ricci-Tersenghi, 2003]. Nous la résumons ci-dessous.

2.5.2 Mesure par la méthode sans champ

L'idée de cette méthode est de calculer une fonction auxiliaire $\mathcal{R}_A(t, t_w)$ pendant les simulations, telle que la fonction de réponse recherchée s'exprime par

$$\chi(t, t_w) = \langle A(t) \mathcal{R}_A(t, t_w) \rangle \quad (2.50)$$

Cette fonction auxiliaire est construite en considérant la dynamique Metropolis. Si $P(\{\sigma\} \rightarrow \{\sigma'\})$ est la probabilité de passer de la configuration de spin $\{\sigma\}$ à la configuration $\{\sigma'\}$, alors

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{\text{c. i.}} A(t) P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) \quad (2.51)$$

où la somme porte sur les différentes configurations « initiales », c'est-à-dire à t_w . La réponse est par définition

$$\chi(t, t_w) = \frac{\langle A(t) \rangle}{f} = \sum_{\text{c. i.}} A(t) \frac{\partial}{\partial f} P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) \quad (2.52)$$

En utilisant le fait que la dynamique se fait par des retournements individuels de spins avec le taux de transition de Metropolis, on peut écrire

$$P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) = \prod_{t'=t_w}^t \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) \quad (2.53)$$

avec $\mathcal{W}(t \rightarrow t + 1)$ la probabilité de l'évolution du temps t au temps $t + 1$. Remarquons qu'on utilise explicitement ici le fait que l'algorithme de Metropolis réalise une chaîne de Markov dans l'espace des phases. Les probabilités s'écrivent

$$\mathcal{W}(t \rightarrow t + 1) = \begin{cases} 0 & \text{si } \Delta\mathcal{H} < 0 \\ e^{-\beta \Delta\mathcal{H}} & \text{si } \Delta\mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ 1 - e^{-\beta \Delta\mathcal{H}} & \text{si } \Delta\mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \end{cases} \quad (2.54)$$

La réponse s'obtient en dérivant dans un premier temps (2.53) par rapport à f ,

$$\frac{\partial}{\partial f} P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) = P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) \sum_{t'=t_w}^t \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) \quad (2.55)$$

puis en injectant dans un second temps cette formule dans (2.52) :

$$\chi(t, t_w) = \sum_{c. i.} A(t) \left(\sum_{t'=t_w}^t \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) \right) P(\{\sigma(t_w)\} \rightarrow \{\sigma(t)\}) \quad (2.56)$$

On identifie finalement la fonction auxiliaire $\mathcal{R}(t, t_w)$ vérifiant (2.50) comme étant

$$\mathcal{R}(t, t_w) = \sum_{t'=t_w}^t \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) \quad (2.57)$$

On remarque que la somme court sur tous les temps : même si un retournement de spin est refusé, la fonction $\mathcal{R}$ doit être modifiée.

2.5.3 Observables utilisées

Afin d'expliciter la méthode sur les observables que nous avons étudiées dans cette thèse, il est nécessaire d'établir l'expression de $\mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1)$. Celle-ci s'obtient en considérant l'hamiltonien

$$-\beta \mathcal{H} = -\beta \mathcal{H}_0 + \beta f A \quad (2.58)$$

On calcule alors

$$\frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) = \begin{cases} +\beta \Delta A & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } spin \text{ flip est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta A}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } spin \text{ flip est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.59)$$

où ΔA est la différence entre la valeur de A après le retournement du spin et la valeur avant.

Nous nous intéressons dans la suite aux quatre observables suivantes : le paramètre d'ordre ϕ de la brisure de symétrie $\mathbb{Z}_2$ de la transition entre la phase glace de spin et la phase fragmentée dans le chapitre 4 ; et l'aimantation S , la densité de charges $|n|$ et l'énergie totale E dans le chapitre 5.

Paramètre d'ordre ϕ_i

Le champ conjugué est un potentiel chimique local alterné Δ_i . L'hamiltonien devient

$$-\beta \mathcal{H} = -\beta \mathcal{H}_0 + \beta \Delta_i \phi_i \quad (2.60)$$

donc

$$\frac{\partial}{\partial \Delta_i} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) = \begin{cases} +\beta \Delta \phi_i & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta \phi_i}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.61)$$

où il est entendu dans le cas du retournement du spin que le paramètre d'ordre vaut ϕ_i après le retournement. L'observable étant locale, la moyenne $\langle . \rangle$ est une moyenne sur les configurations initiales et sur tous les tétraèdres de chaque configuration. Lors de la simulation, il y a ainsi $N/2$ (N le nombre de spins) fonctions auxiliaires $\mathcal{R}_{\phi_i}$ à calculer. Il faut également remarquer qu'un retournement de spin modifie l'occupation de deux tétraèdres, il y a donc deux fonctions auxiliaires à modifier par tentative de retournement de spin. La réponse s'obtient par

$$\chi_\phi(t, t_w) = \langle \phi_i(t) \mathcal{R}_{\phi_i}(t, t_w) \rangle \quad (2.62)$$

Aimantation S_i

Le champ conjugué est le champ magnétique local h_i . L'hamiltonien devient

$$-\beta \mathcal{H} = -\beta \mathcal{H}_0 + \beta h_i S_i \quad (2.63)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial h_i} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) = \begin{cases} +\beta \Delta S_i & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta S_i}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.64)$$

où il est entendu dans le cas du retournement du spin que celui-ci vaut S_i après avoir été retourné. L'observable étant locale, la moyenne $\langle . \rangle$ est une moyenne sur les configurations initiales et sur tous les spins de chaque configuration. Lors des simulations, il y a encore N (le nombre de spins) fonctions auxiliaires $\mathcal{R}_{S_i}$ à calculer. La réponse s'obtient par

$$\chi_S(t, t_w) = \langle S_i(t) \mathcal{R}_{S_i}(t, t_w) \rangle \quad (2.65)$$

Densité de charges $|n_i|$

Le champ conjugué est le potentiel chimique local ν_i . L'hamiltonien devient

$$-\beta \mathcal{H} = -\beta \mathcal{H}_0 + \beta \nu_i |n_i| \quad (2.66)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial \nu_i} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) = \begin{cases} +\beta \Delta |n_i| & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta |n_i|}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.67)$$

où il est toujours entendu dans le cas du retournement du spin que la densité vaut $|n_i|$ après le retournement. L'observable étant locale, la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est une moyenne sur les configurations initiales et sur tous les tétraèdres de chaque configuration. Lors de la simulations, il y a $N/2$ (N le nombre de spins) fonctions auxiliaires $\mathcal{R}_{|n_i|}$ à calculer. Il faut également remarquer qu'un retournement de spin modifie l'occupation de deux tétraèdres, il y a donc deux fonctions auxiliaires à modifier par tentative de retournement de spin. La réponse s'obtient par

$$\chi_Q(t, t_w) = \langle |n_i|(t) \mathcal{R}_{|n_i|}(t, t_w) \rangle \quad (2.68)$$

Énergie E

Le champ conjugué est noté α sans dimension. L'hamiltonien devient

$$-\beta \mathcal{H} = -\beta \mathcal{H}_0 + \beta \alpha \mathcal{H}_0 = -\beta (1 - \alpha) \mathcal{H}_0 \quad (2.69)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \mathcal{W}(t' \rightarrow t' + 1) = \begin{cases} +\beta \Delta \mathcal{H} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta \mathcal{H}}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.70)$$

La réponse s'obtient par

$$\chi_E(t, t_w) = \langle E(t) \mathcal{R}_E(t, t_w) \rangle \quad (2.71)$$

et cette fois la moyenne $\langle \cdot \rangle$ ne porte que sur les configurations initiales, puisque l'énergie est une observable globale.

Ce chapitre nous a permis de discuter les outils que nous utilisons tout au long de cette thèse. En particulier on applique dans le chapitre suivant la méthode du cumulants de Binder pour obtenir la localisation d'un point critique terminal dans le diagramme température / potentiel chimique alterné du dumbbell model.

Chapitre

3

Transitions de phase multiples dans les glaces de spin

Sommaire

3.1	Analogie avec le modèle de Blume-Capel $S = 1$	70
3.1.1	Diagramme de phase du dumbbell model	70
3.1.2	Approximation par un modèle de Blume-Capel	71
3.1.3	Étude en champ moyen du modèle de Blume-Capel	73
3.1.4	Obtention du diagramme de phase de Blume-Capel	76
3.1.5	Effet d'un champ couplé au paramètre d'ordre	79
3.2	Vers le diagramme de phase tridimensionnel du dumbbell model .	81
3.2.1	Modèle de Blume-Capel $S = 2$	82
3.2.2	Potentiel chimique alterné	83
3.2.3	Diagramme de phase à $T = 0$ K	84
3.2.4	Diagramme de phase tridimensionnel	85
3.2.5	Diagramme de phase à ν constant	87
3.2.6	Exploration numérique du diagramme de phase du dumbbell model	89
3.3	Localisation du point critique	89
3.3.1	Point critique	90
3.3.2	Comparaison avec le point critique sous champ [111] . . .	93

Dans ce chapitre on étudie le diagramme de phase du dumbbell model grâce à un parallèle avec le modèle de Blume-Capel. On commence par montrer que ce dernier constitue une approximation de champ moyen du dumbbell model. Le parallèle permet ensuite de comprendre l'influence d'un potentiel chimique alterné et d'aboutir au diagramme de phase température / potentiel chimique / potentiel chimique alterné dans lequel on retrouve la phase fragmentée mise à jour expérimentalement dans l'iridate $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [Lefrançois *et al.*, 2017]. Ce diagramme est donc construit puis étudié numériquement jusqu'à l'obtention d'un point critique par la méthode du cumulants de Binder, ceci afin de permettre au chapitre 4 l'étude de la dynamique autour de ce point critique.

3.1 Analogie avec le modèle de Blume-Capel $S = 1$

En se basant sur le diagramme de phase du dumbbell model de [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014], on développe une analogie avec le modèle de Blume-Capel $S = 1$ afin de comprendre comment la phase fragmentée s'y insère.

3.1.1 Diagramme de phase du dumbbell model

L'hamiltonien du dumbbell model sans charge double, étudié dans [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014], s'écrit

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0 Q^2}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{n_i n_j}{r_{ij}} - \nu \sum_i n_i^2 \quad (3.1)$$

avec $n_i = 0, +1$ ou -1 le nombre de charges sur le site i . $\nu < 0$ est le potentiel chimique associé aux charges. Il vaut $\nu = -4,35$ K pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les sites sont ceux d'un réseau diamant (ce sont les centres des tétraèdres du réseau pyrochlore, voir chapitre 1).

Étude énergétique à $T = 0$ K

L'interaction coulombienne sur ce réseau bipartite favorise la création d'un cristal ionique dont l'énergie se calcule comme

$$\mathcal{E} = \frac{\mu_0 Q^2}{8\pi} \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \frac{(-1)^{z_j}}{r_{ij}} \right) \quad (3.2)$$

où z_j est pair sur le sous réseau du site i et impair sur l'autre. La somme dans les parenthèses est purement géométrique et ne dépend que du réseau. Si la distance entre plus proches voisins sur le réseau diamant des charges est a , elle vaut

$$\sum_{j \neq i} \frac{(-1)^{z_j}}{r_{ij}} = -\frac{\alpha}{a} \quad (3.3)$$

avec $\alpha = 1,638$ la constante de Madelung du réseau diamant ; et par conséquent

$$\mathcal{E} = -\frac{\mu_0 Q^2}{8\pi a} N_0 \alpha \quad (3.4)$$

si il y a $N_0 = N/2$ sites en tout (et donc N spins). On remarque que l'énergie d'interaction de deux charges opposées plus proches voisines est

$$u(a) = -\frac{\mu_0 Q^2}{4\pi a} \quad (3.5)$$

Elle vaut $|u(a)| = 3,07$ K pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Castelnovo *et al.*, 2008]. L'énergie du cristal se réécrit donc finalement comme

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2} N_0 \alpha |u(a)| \quad (< 0) \quad (3.6)$$

La compétition de cette énergie avec le potentiel chimique $-\nu N_0$ (> 0) conduit à un état fondamental de type cristal ionique (phase fragmentée) pour

$$\nu > \nu_l = -\frac{\alpha |u(a)|}{2} \approx -2,514 \text{ K} \quad (3.7)$$

et à un état fondamental vide de charge (glace de spin) pour $\nu < \nu_l$.

Diagramme de phase

La prise en compte de la température fournit le diagramme de phase du dumb-bell model sans charge double qui a été présenté au chapitre 1 et est reproduit schématiquement en figure 3.1. Dans ce diagramme, un gaz de charges (phase fluide) est séparé du cristal de charges par une ligne critique se terminant sur un point tricritique d'où démarre une ligne de transition du premier ordre.

On rappelle que la phase cristalline correspond à la phase fragmentée puisque l'ordre cristallin des charges ne se traduit pas par un ordre des spins. La paramètre d'ordre ϕ est la brisure de symétrie $\mathbb{Z}_2$ du cristal : les charges $n_i = +1$ peuvent apparaître sur un sous-réseau ou l'autre, et inversement pour les charges $n_i = -1$.

Le modèle minimal pour obtenir un tel diagramme de phase est le modèle de Blume-Capel [Blume *et al.*, 1971], [Cardy *et al.*, 1996], [Campa *et al.*, 2014], [Plischke et Bergersen, 2006]. Nous présentons son application à notre étude ci-dessous.

3.1.2 Approximation par un modèle de Blume-Capel

Présentation du modèle

Le modèle de Blume-Capel est un modèle minimal présentant un point tricritique. L'hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \nu \sum_i S_i^2 \quad (3.8)$$

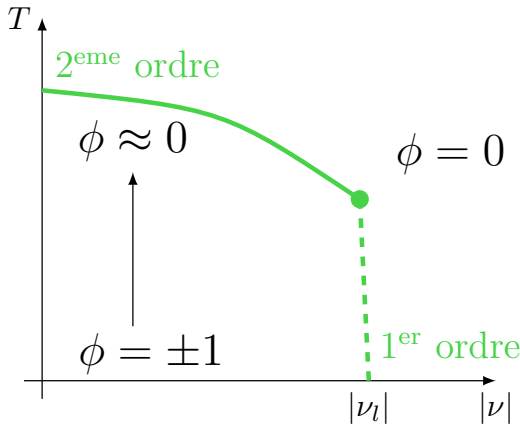


FIGURE 3.1 – **Schéma du diagramme de phase du dumbbell model sans charge double.** Le paramètre d'ordre ϕ décrit la brisure de symétrie $\mathbb{Z}_2$ de la formation du cristal ionique sur le réseau diamant bipartite, voir équation (3.19). À haute température et à haut potentiel chimique (en valeur absolue) la phase est un gaz de charges. Le cristal de charges est séparé de la phase gazeuse par une ligne critique (en trait plein) se terminant en un point tricritique, d'où descend une ligne de transition du premier ordre (en pointillés). Dans ce diagramme, les composés $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont un potentiel chimique très à droite de la ligne de transition du premier ordre.

avec $S_i = 0, +1, -1$ les degrés de liberté positionnés sur un réseau diamant, que nous appellerons spin ou charge indépendamment. Afin d'éviter toute confusion, il faut remarquer que ces spins ont pour correspondance dans le dumbbell model les monopôles magnétiques, et n'ont rien à voir avec les spins $1/2$ sur le réseau pyrochlore. $J > 0$ est une interaction antiferromagnétique et $\nu < 0$ le potentiel chimique. Le réseau diamant étant bipartite les interactions antiferromagnétiques ne sont pas frustrées et favorisent l'apparition d'un ordre antiferromagnétique dont l'énergie magnétique est

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2} N_0 J z \quad (3.9)$$

avec z le nombre de plus proches voisins et N_0 le nombre de sites. Ce calcul permet par comparaison avec l'équation (3.6) d'obtenir la traduction

$$\alpha |u(a)| \leftrightarrow J z \quad (3.10)$$

entre le dumbbell model et le modèle de Blume-Capel. De manière similaire à l'équation (3.7), la compétition entre l'interaction antiferromagnétique et le po-

	Dumbbell model	Blume-Capel
degrés de liberté	$n_i = 0, \pm 1$	$S_i = 0, \pm 1$
Interaction	Coulombienne	Antiferro
potentiel chimique	$-\nu n_i$	$-\nu S_i$
Énergie typique	$\alpha u(a) $	$J z$
Phase $ \nu $ grand	glace de spin $n_i = 0$	$S_i = 0$
Phase $ \nu $ petit	phase fragmentée $n_i = \pm 1$	antiferro $S_i = \pm 1$
Entropie $ \nu $ grand	$N_0 k_B \ln(1,5)$ (Pauling)	0
Entropie $ \nu $ petit	$N_0 k_B \ln(1,3)$	0

TABLE 3.1 – **Analogie entre le dumbbell model sans charge double et le modèle de Blume-Capel $S = 1$.** Les degrés de liberté sont sur un réseau diamant où N_0 est le nombre de sites. L'interaction est à longue portée dans le dumbbell model et à plus proches voisins dans le modèle de Blume-Capel. Dans les deux modèles, la phase à $|\nu|$ petit brise la symétrie $\mathbb{Z}_2$ du cristal ionique/antiferromagnétique. Dans le dumbbell model, les phases à grand et petit ν sont extensivement dégénérées ; les entropies résultantes sont discutées au chapitre 1. La valeur de l'entropie résiduelle de la phase fragmentée $N_0 k_B \ln(1,3)$ provient de [Sikora *et al.*, 2011].

tentiel chimique $-\nu N_0$ (> 0) donne un cristal antiferromagnétique si

$$\nu > -\frac{J z}{2} \quad (3.11)$$

et un état fondamental $S_i = 0$ pour tout i sinon.

L'analogie entre le dumbbell model sans charge double et le modèle de Blume-Capel $S = 1$ est résumé dans le tableau 3.1.

3.1.3 Étude en champ moyen du modèle de Blume-Capel

On souhaite ici formuler une version de type « champ moyen » du modèle de Blume-Capel introduit précédemment. Ce modèle a été extensivement étudié : un traitement pédagogique se trouve dans [Campa *et al.*, 2014]. Néanmoins, nous avons tenu à prendre en compte l'entropie de Pauling de la phase glace de spin du dumbbell model pour notre étude du modèle de Blume-Capel. L'incorporation de cette entropie, sans changer qualitativement le diagramme de phase, déplace le point tricritique par rapport au modèle académique.

Paramétrisation

Le réseau diamant est bipartite puisqu'il s'agit de deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués. Nous notons ces deux sous-réseaux A et B . Il y a en tout N_0 sites et $N_A = N_B = N_0/2$ sont les nombres de sites sur A et B . Les degrés de liberté sur ces sites sont $S_i = 0, +1$ ou -1 . On a donc, dans une approche de champ moyen, six quantités

$$N_A^+, N_A^-, N_A^0 \quad \text{et} \quad N_B^+, N_B^-, N_B^0 \quad (3.12)$$

où N_A^+ est le nombre de spin $S_i = +1$ sur A etc., à partir desquelles on construit les moyennes

$$\varrho_A^+, \varrho_A^-, \varrho_A^0 \quad \text{et} \quad \varrho_B^+, \varrho_B^-, \varrho_B^0 \quad (3.13)$$

où $\varrho_A^+ = N_A^+/N_A$ etc. Ces moyennes vérifient quatre équations :

$$1 = \varrho_A^+ + \varrho_A^- + \varrho_A^0 \quad (3.14)$$

$$1 = \varrho_B^+ + \varrho_B^- + \varrho_B^0 \quad (3.15)$$

$$\varrho_A^+ + \varrho_B^+ = \varrho_A^- + \varrho_B^- \quad (3.16)$$

$$\varrho_A^0 = \varrho_B^0 \quad (\text{en moyenne thermodynamique}) \quad (3.17)$$

Les deux premières équations (3.14) et (3.15) concernent le remplissage des sites A et B , la troisième (3.16) exprime l'électroneutralité globale et la quatrième (3.17) rend compte de la symétrie des sous-réseaux A et B qui n'est pas brisée en l'absence de charge. On peut donc construire $6 - 4 = 2$ quantités indépendantes : ce sont la densité ϱ et le paramètre d'ordre ϕ de la brisure de symétrie $\mathbb{Z}_2$. On les définit par

$$\varrho = \varrho_A^+ + \varrho_A^- = \varrho_B^+ + \varrho_B^- \quad (3.18)$$

$$\varrho\phi = \varrho_A^+ - \varrho_A^- = \varrho_B^- - \varrho_B^+ \quad (3.19)$$

ce qui donne dans l'autre sens

$$\varrho_A^+ = \varrho \left(\frac{1+\phi}{2} \right) = \varrho_B^- \quad (3.20)$$

$$\varrho_A^- = \varrho \left(\frac{1-\phi}{2} \right) = \varrho_B^+ \quad (3.21)$$

$$\varrho_A^0 = 1 - \varrho = \varrho_B^0 \quad (3.22)$$

Lorsque le paramètre d'ordre ϕ est positif, les charges $+$ sont majoritaires sur le sous-réseau A et les charges $-$ sur le sous-réseau B , et inversement lorsque ϕ est négatif.

Construction de l'énergie du modèle Blume-Capel en champ moyen

L'hamiltonien (3.8) peut être réécrit en champ moyen avec la procédure habituelle [Chaikin et Lubensky, 2000]. On commence par séparer les sommes sur les réseaux A et B :

$$\mathcal{H} = J \sum_{i \in A} S_i \left(\sum_{\substack{j \in B \\ j \text{ nn } i}} S_j \right) - \nu \left(\sum_{i \in A} S_i^2 + \sum_{j \in B} S_j^2 \right) \quad (3.23)$$

où « j nn i » précise que la somme porte sur les sites j plus proches voisins de i ; et on fait une approximation de champ moyen en remplaçant S_j par sa valeur moyenne $(N_B^+ - N_B^-)/N_B$ dans le terme d'interaction

$$\mathcal{H} \approx J z \sum_{i \in A} S_i \left(\frac{N_B^+ - N_B^-}{N_B} \right) - \nu \left((N_A^+ + N_A^-) + (N_B^+ + N_B^-) \right) \quad (3.24)$$

$$= J z (N_A^+ - N_A^-) \left(\frac{N_B^+ - N_B^-}{N_B} \right) - \nu \left((N_A^+ + N_A^-) + (N_B^+ + N_B^-) \right) \quad (3.25)$$

$$= -\frac{1}{2} J z N_0 \varrho^2 \phi^2 - \nu N_0 \varrho \quad (3.26)$$

Finalement

$$\frac{\mathcal{H}}{N_0 J z} = -\frac{1}{2} \varrho^2 \phi^2 + \bar{\nu} \varrho \quad (3.27)$$

avec $\bar{\nu} = -\nu/(J z) > 0$.

Construction de l'entropie

L'entropie s'obtient quant à elle à partir du nombre de microétats ω correspondant à des nombres N_A^+, N_A^-, N_B^+ et N_B^- de charges sur les réseaux A et B indépendants.

$$\omega = \binom{N_A}{N_A^+} \binom{N_A - N_A^+}{N_A^-} \binom{N_B}{N_B^+} \binom{N_B - N_B^+}{N_B^-} \quad (3.28)$$

$$= \frac{N_A!}{N_A^+! N_A^-! N_A^0!} \cdot \frac{N_B!}{N_B^+! N_B^-! N_B^0!} \quad (3.29)$$

L'entropie $S = k_B \ln \omega$ est alors

$$\begin{aligned} \frac{S}{N_0 k_B} &= -\varrho \left(\frac{1+\phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1+\phi}{2} \right) \right) \\ &\quad - \varrho \left(\frac{1-\phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1-\phi}{2} \right) \right) - (1-\varrho) \ln (1-\varrho) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Pour tenir compte de l'entropie de Pauling qui est présente dans le dumbbell model mais pas, a priori, dans celui de Blume-Capel, on ajoute à la main une entropie pour les sites vides. Chacun des $N_0 (1 - \varrho)$ sites vides contribue à hauteur de $k_B \ln(2/3)$ dans l'approximation de Pauling, conduisant à une entropie additionnelle

$$\frac{S_0}{N_0 k_B} = -(1 - \varrho) \ln \frac{3}{2} \quad (3.31)$$

L'entropie s'écrit finalement comme

$$\begin{aligned} \frac{S}{N_0 k_B} = & -\varrho \left(\frac{1 + \phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1 + \phi}{2} \right) \right) \\ & - \varrho \left(\frac{1 - \phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1 - \phi}{2} \right) \right) - (1 - \varrho) \ln \left(\frac{3}{2} (1 - \varrho) \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Ajoutons que la phase fragmentée possède elle aussi une entropie que nous avons ignorée dans notre étude. Dans l'approximation de Pauling, elle est en effet nulle (voir chapitre 1). Malgré ce fait, elle reste du même ordre de grandeur que l'entropie de Pauling (voir tableau 3.1) et son absence dans notre modélisation constitue une faiblesse.

Construction de l'énergie libre

On obtient l'énergie libre Ω du modèle modifié de Blume-Capel en champ moyen par $\Omega = \mathcal{H} - T S$ soit

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{N_0 J z} = & -\frac{1}{2} \varrho^2 \phi^2 + \bar{\nu} \varrho + \bar{T} \left\{ \varrho \left(\frac{1 + \phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1 + \phi}{2} \right) \right) \right. \\ & \left. + \varrho \left(\frac{1 - \phi}{2} \right) \ln \left(\varrho \left(\frac{1 - \phi}{2} \right) \right) + (1 - \varrho) \ln \left(\frac{3}{2} (1 - \varrho) \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.33)$$

avec $\bar{T} = (k_B T)/(J z)$. Avant de déduire le diagramme de phase propre à cette énergie libre, mentionnons les deux principaux écueils de celle-ci :

- comme précédemment mentionné, l'entropie de la phase fragmentée n'a pas été prise en compte,
- mais surtout, nous n'avons pas non plus incorporé l'énergie coulombienne de la phase fluide.

Par conséquent on peut s'attendre à ne pas pouvoir reproduire quantitativement le diagramme de phase de [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014].

3.1.4 Obtention du diagramme de phase de Blume-Capel

À partir de l'énergie libre Ω (équation (3.33)), on peut étudier le diagramme de phase correspondant par une approche « à la Landau ». Le paramètre d'ordre

ϕ est nul dans la phase gazeuse, et continu sur la ligne critique (transition du second ordre). On peut alors effectuer un développement limité¹ de Ω en $\phi \sim 0$. L'annulation du terme d'ordre 2 donne la ligne critique, tandis que l'annulation simultanée des termes d'ordre 2 et 4 conduit à l'obtention des coordonnées du point tricritique.

Pour cela, on commence par trouver la densité moyenne $\varrho_{eq}(\phi)$ en minimisant Ω par rapport à ϱ . On aboutit à

$$\varrho_{eq}(\phi) = \frac{1}{1 + \frac{3}{4} e^{\beta \bar{\nu}} \sqrt{1 - \phi^2}} \quad (3.34)$$

où on a introduit $\beta = 1/\bar{T}$, et on étudie ensuite $\Omega^*(\phi) = \Omega(\varrho_{eq}(\phi), \phi)$. On détermine l'équation de la ligne critique à partir de

$$\left. \frac{d^2 \Omega^*}{d\phi^2} \right|_{\phi=0} = 0 \quad (3.35)$$

qui conduit à

$$0 = \frac{4}{3}(1 - \beta) + e^{\beta \bar{\nu}} \quad (3.36)$$

On calcule au passage la température critique pour $\bar{\nu} = 0$: elle vaut $\bar{T} = 4/7$. Quant au point tricritique, il est solution de

$$\left. \frac{d^2 \Omega^*}{d\phi^2} \right|_{\phi=0} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{d^4 \Omega^*}{d\phi^4} \right|_{\phi=0} = 0 \quad (3.37)$$

soit

$$0 = \frac{4}{3}(1 - \beta_t) + e^{\beta_t \bar{\nu}_t} \quad (3.38)$$

et

$$0 = 32 + 3 e^{\beta_t \bar{\nu}_t} (52 + 33 e^{\beta_t \bar{\nu}_t} - 48 \beta_t) \quad (3.39)$$

dont on extrait

$$\beta_t = 3 \quad \text{et} \quad \bar{\nu}_t = \frac{1}{3} \ln \frac{8}{3} \quad (3.40)$$

ou encore

$$\bar{T}_t = 0,3333... \quad \text{et} \quad \bar{\nu}_t = 0,3269... \quad (3.41)$$

Remarquons que le modèle de Blume-Capel conventionnel (sans entropie pour les sites vides) conduit quant à lui à un point tricritique en

$$\bar{T}_t = 0,3333... \quad \text{et} \quad \bar{\nu}_t = 0,4621... \quad (3.42)$$

1. Il n'y a que des termes pairs par symétrie $\mathbb{Z}_2$ de la cristallisation.

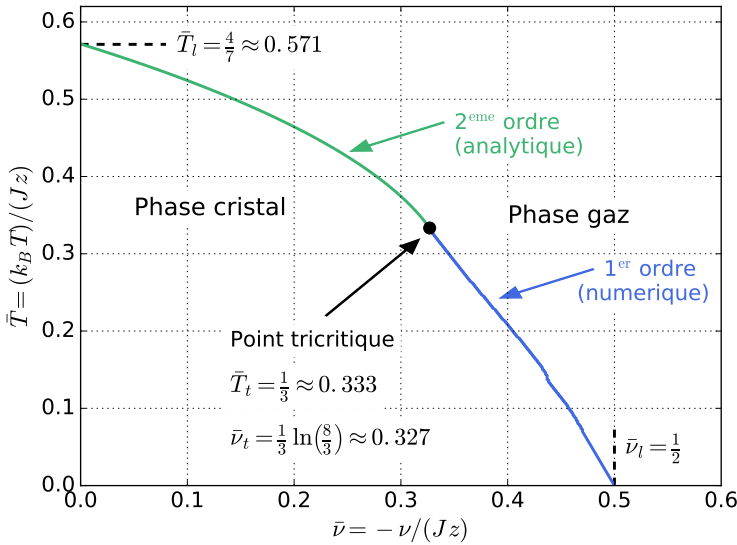


FIGURE 3.2 – **Diagramme de phase du modèle de Blume-Capel en champ moyen avec un entropie de Pauling pour les sites vides.** L'obtention des lignes de transition est détaillée dans le texte. On reproduit qualitativement le diagramme du dumbbell model sans charge double de [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014], présenté au chapitre 1 et schématisé en figure 3.1. La localisation du point tricritique est par contre mauvaise malgré la prise en compte de l'entropie des sites vides.

Obtention de la ligne du premier ordre

La ligne du premier ordre est obtenue numériquement par minimisation de l'énergie libre Ω^* en fonction de ϕ . Notons que les états métastables correspondant à des minima locaux de l'énergie libre amènent des difficultés numériques à basse température. Cette partie a pour cette raison été obtenue par raccordement avec $\bar{\nu}_l = 1/2$ (équation (3.7)). Le diagramme complet est présenté en figure 3.2 : comme attendu d'un modèle de champ moyen, on reproduit correctement l'aspect qualitatif du diagramme du dumbbell model sans charge double (figure 3.1).

Diagramme de phase

Une analyse quantitative montre par contre que notre modèle modifié de Blume-Capel est insuffisant pour retrouver le point tricritique de [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014]. Dans cet article en effet, ce point est localisé, en utilisant la traduction $J z \leftrightarrow \alpha |u(a)|$, en

$$\bar{T} = 0,07 \quad \text{et} \quad \bar{\nu}_t = 0,47 \quad (3.43)$$

à comparer aux valeurs (3.41) que nous avons obtenues. L'explication réside dans le fait que les interactions coulombiennes dans la phase fluide sont absentes dans notre modélisation. Cette énergie supplémentaire tend à rendre la phase fluide plus attractive et repousse le point tricritique vers les basses températures. Notre approche simplifiée montre ici sa limite. Par manque de temps, nous n'avons pas cherché à introduire ces interactions coulombiennes dans la phase fluide. Une bonne approche pour tenir compte de celles-ci pourrait être de se reposer sur la théorie de Debye-Hückel [Fisher et Levin, 1993], [Castelnovo *et al.*, 2011], [Kaiser, 2014], [Kaiser *et al.*, 2018].

Remarquons que la phase cristalline du dumbbell model sans charge double est la phase fragmentée : elle possède une entropie non nulle (voir tableau 3.1), dont on ne tient pas compte dans notre approche. Cette entropie supplémentaire tend à stabiliser la phase cristal et permet donc à celle-ci de survivre à des températures plus élevées, repoussant ainsi la ligne critique vers les hautes températures. Cet effet ne permet donc pas de se rapprocher des valeurs du dumbbell model (équation (3.43)), c'est pourquoi nous pensons que c'est principalement l'absence des interactions coulombiennes dans la phase fluide qui devrait être implémentée dans un travail futur.

Une conséquence d'un $\bar{\nu}_t$ plus faible qu'attendu est que la ligne de transition du premier ordre est assez oblique dans le diagramme 3.2 alors qu'elle est très verticale dans le dumbbell model.

3.1.5 Effet d'un champ couplé au paramètre d'ordre

Il est connu qu'un point tricritique est le point de convergence de trois lignes critiques (d'où son nom) [Plischke et Bergersen, 2006]. Nous en observons déjà une sur la figure 3.2. Pour observer les deux lignes critiques supplémentaires, il convient de coupler directement le paramètre d'ordre ϕ à un champ extérieur ordonnant Δ par un terme $-\bar{\Delta} \varrho \phi$ dans l'hamiltonien. Ce champ brise explicitement la symétrie $\mathbb{Z}_2$ du cristal, une configuration $+\phi$ n'ayant plus la même énergie qu'une configuration $-\phi$. L'hamiltonien devient

$$\frac{\mathcal{H}}{N_0 J z} = -\frac{1}{2} \varrho^2 \phi^2 + \bar{\nu} \varrho - \bar{\Delta} \varrho \phi \quad (3.44)$$

avec $\bar{\Delta} = \Delta/(Jz)$. Dans cet hamiltonien (3.44), $\bar{\Delta}$ apparaît comme un potentiel chimique alterné : sur le sous-réseau A le potentiel chimique effectif des charges $+$ est $\bar{\nu} + \bar{\Delta}$, tandis qu'il vaut $\bar{\nu} - \bar{\Delta}$ sur le sous-réseau B , et inversement pour les charges $-$. À $\bar{T} = 0$, le calcul de l'énergie dans une configuration de cristal parfait ($\varrho = 1$ et $\phi = \pm 1$) et dans une configuration vide de charge ($\varrho = 0$ et $\phi = 0$) permet d'obtenir les frontières (de premier ordre) de ces phases :

$$-\frac{1}{2} + \bar{\nu} \pm \bar{\Delta} = 0 \quad \text{soit} \quad \bar{\Delta} = \pm \left(\bar{\nu} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.45)$$

Cette condition est schématisée en figure 3.3.

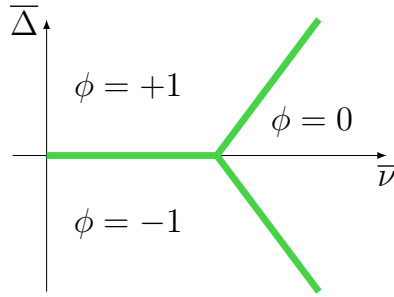


FIGURE 3.3 – **Diagramme de phase du modèle de Blume-Capel à $\bar{T} = 0$ avec un potentiel chimique alterné qui brise la symétrie $\pm\phi$.** La phase vide de charge $\phi = 0$ est séparée des phases antiferromagnétiques $\phi = +1$ et $\phi = -1$ par des lignes du premier ordre. L'obtention des lignes de transition est détaillée dans le texte, voir équation (3.45).

L'extension au cas $\bar{T} \neq 0$ est connue [Blume *et al.*, 1971] : ces lignes du premier ordre deviennent des surfaces qui se terminent par une ligne critique, comme représenté en figure 3.4.

Il faut noter que les surfaces critiques qui apparaissent pour $\bar{\Delta} \neq 0$ ne terminent pas à mesure que $\bar{\nu}$ augmente : déjà à $\bar{T} = 0$, la balance énergétique entre les phases vide de charges et cristal de charges est donnée par l'équation (3.45) et se prolonge donc indéfiniment.

Ensuite, la nature de la transition est particulière : le champ $\bar{\Delta}$ brise explicitement la symétrie A/B des deux sous-réseaux. La transition est donc de type liquide-gaz sur chacun des deux réseaux mais n'est pas, à proprement parler, une transition liquide-gaz sur le réseau total puisqu'elle brise la symétrie $\mathbb{Z}_2$ de celui-ci ; or, une transition liquide-gaz conserve par définition la symétrie totale : elle ne se traduit que par une augmentation de la densité. Pour cette raison la transition à $\bar{\Delta} \neq 0$ est une transition liquide-gaz pour une symétrie moindre, c'est-à-dire non pas la symétrie de translation du réseau diamant, mais cette même symétrie réduite de la symétrie $\mathbb{Z}_2$ des sous-réseaux A/B . On peut remarquer d'ailleurs que, du fait de la nature « ionique » du système, la transition liquide-gaz conservant la symétrie totale du réseau diamant n'existe pas. Un champ $\bar{\Delta} \neq 0$ impose donc le partitionnement en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, mais ce partitionnement n'affecte pas l'énergie coulombienne entre les deux réseaux. Lorsque $\bar{T}$ augmente, la ligne critique, qui traduit principalement une compétition entropie/énergie coulombienne, n'est que peu affectée par l'augmentation simultanée de $\bar{\nu}$ et $\bar{\Delta}$. On pourrait écrire dans la limite $\bar{\nu} \rightarrow \infty$ et $\bar{\Delta} \rightarrow \infty$ (partitionnement totale des charges + sur le sous-réseau A et des charges - sur le sous-réseau B) que la température critique T_c est proportionnelle à $\alpha |u(a)|$ (donc indépendante de $\bar{\nu}$ et $\bar{\Delta}$), c'est pourquoi la ligne critique ne se termine jamais.

L'analogie entre le dumbbell model sans charge double et le modèle de Blume-

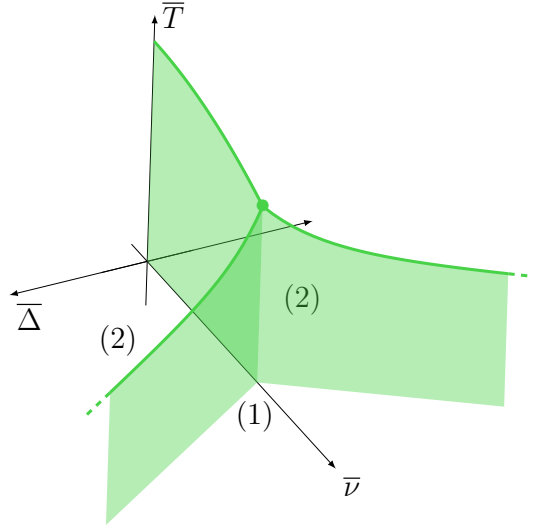


FIGURE 3.4 – **Diagramme de phase du modèle de Blume-Capel $S = 1$ température / potentiel chimique / potentiel chimique alterné brisant explicitement la symétrie $\pm\phi$.** Le point tricritique apparaît comme le point de rencontre de trois lignes critiques, d'où son nom. Les surfaces désignent des frontières du premier ordre. Elles sont délimitées par des lignes de transition du second ordre. La phase gazeuse est notée (1), les deux phases cristal sont notées (2) mais se distinguent par la valeur du paramètre d'ordre (positif pour $\bar{\Delta} > 0$, et négatif pour $\bar{\Delta} < 0$).

Capel $S = 1$ nous a été fructueuse pour retrouver le diagramme de phase du dumbbell model sans charge double et établir l'effet d'un potentiel chimique alterné. Dans la partie suivante nous étendons ce parallèle entre le dumbbell model et le modèle de Blume-Capel dans le cas où les charges doubles sont prises en compte.

3.2 Vers le diagramme de phase tridimensionnel du dumbbell model

On souhaite désormais réintroduire les charges doubles d'une part, et incorporer d'autre part le champ local h_{loc} de l'article de [Lefrançois *et al.*, 2017] comme paramètre extérieur. On se basera pour cela sur l'analogie avec le modèle de Blume-Capel développé précédemment, en la motivant pour le cas $S = 2$.

3.2.1 Modèle de Blume-Capel $S = 2$

L'ajout des charges doubles est clair puisqu'il suffit de promouvoir les degrés de liberté $S = 1$ du modèle de Blume-Capel en des degrés $S = 2$. Autrement dit, les sites peuvent maintenant être occupés par des spins $S_i = 0, \pm 1, \pm 2$. L'analogie vers l'occupation $n_i = 0, \pm 1, \pm 2$ des tétraèdres dans le dumbbell model est directe. On est donc amené à introduire les dix quantités

$$N_A^{++}, N_A^{--}, N_A^+, N_A^-, N_A^0 \quad \text{et} \quad N_B^{++}, N_B^{--}, N_B^+, N_B^-, N_B^0 \quad (3.46)$$

qui vérifient le même type d'égalités que (3.14) (et suivantes). On écrit maintenant la densité ϱ et le paramètre d'ordre ϕ par

$$\varrho = \frac{1}{N_0} \left(N_A^{++} + N_A^{--} + N_B^{--} + N_B^{++} + N_A^+ + N_A^- + N_B^- + N_B^+ \right) \quad (3.47)$$

$$\phi = \frac{1}{N_0} \left(2 \left(N_A^{++} - N_A^{--} + N_B^{--} - N_B^{++} \right) + N_A^+ - N_A^- + N_B^- - N_B^+ \right) \quad (3.48)$$

Cette définition n'est pas tout à fait l'équivalent de (3.19) mais elle correspond à la grandeur ϕ que nous avons utilisée dans nos simulations numériques. Par construction, ϕ vaut toujours 0 dans la phase gazeuse où la symétrie de cristallisation n'est pas brisée, et elle est proche de ± 1 dans les phases de cristal antiferromagnétique ± 1 et désormais proche de ± 2 dans les phases de cristal antiferromagnétique ± 2 .

Comparaison des interactions

L'interaction antiferromagnétique (ou son pendant coulombien dans le dumbbell model) est quatre fois plus forte entre deux spins $S_i = \pm 2$ qu'entre deux spins $S_i = \pm 1$. Par ailleurs, par construction du dumbbell model [Castelnovo *et al.*, 2008], le potentiel chimique associé aux charges doubles est quatre fois celui associé aux charges simples (c'est aussi le cas pour le modèle de Blume-Capel $S = 2$, d'après l'hamiltonien (3.8)).

Par conséquent, en l'absence d'un champ $\bar{\Delta}$, les deux phases de cristal $S_i = \pm 1$ et $S_i = \pm 2$ sont exactement dégénérées à $\bar{T} = 0$ (et $\bar{\nu} = \bar{\nu}_l$), puisque les deux termes énergétiques (antiferromagnétique et potentiel chimique) évoluent dans le même rapport. Le diagramme de phase de Blume-Capel $S = 2$ est donc identique à celui de Blume-Capel $S = 1$ (figure 3.1) à $\bar{T} = 0$ et $\bar{\Delta} = 0$.

Pour $\bar{T} \neq 0$, la différence notable est que la phase cristalline est une phase $\phi = \pm 2$ (dans le langage de la glace de spin, c'est un ordre all-in/all-out, complètement ordonné) du fait de l'excès d'énergie coulombienne allant de paire avec la présence d'une charge double, comme anticipé par [Brooks-Bartlett *et al.*, 2014]. Le voisinage précis du point tricritique dans le dumbbell model reste cependant une question ouverte puisque l'étude de ces auteurs a été faite sans les charges doubles. Notamment, dans le modèle académique (sans entropie de Pauling) de Blume-Capel $S = 2$, il existe une petite fenêtre de phase cristal $S = 1$ [Lara et Plascak, 1998], ce qui est illustré sur le diagramme schématique en figure 3.5.

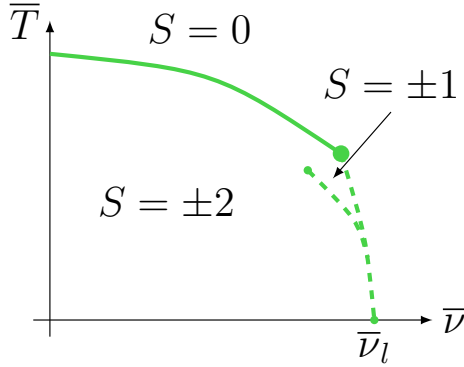


FIGURE 3.5 – **Schéma du diagramme de phase du modèle académique de Blume-Capel $S = 2$.** Pour le modèle académique (i.e. sans entropie de Pauling) de Blume-Capel $S = 2$, la phase $S = 1$ est stabilisée dans une petite portion près du point tricritique (voir [Lara et Plascak, 1998]). Dans le dumbbell model on s’attend à ce que cette portion n’existe pas, par similarité avec le diagramme de phase du dipolar spin ice model [Guruciaga *et al.*, 2014]. Cette différence entre le dumbbell model et le modèle de Blume-Capel académique est attribuée à l’existence de l’entropie de Pauling dans le premier, qui stabilise la phase fluide et repousse le point tricritique vers les petits $\bar{\nu}$.

Cette fenêtre n’existe pas dans le diagramme de phase du dipolar spin ice model (voir chapitre 1 et [Melko et Gingras, 2004], [Guruciaga *et al.*, 2014]), c’est pourquoi nous ne l’attendons pas non plus dans le dumbbell model.

3.2.2 Potentiel chimique alterné

Nous souhaitons maintenant discuter le diagramme de phase (T, h_{loc}) de [Lefrançois *et al.*, 2017], présenté au chapitre 1. Pour l’iridate $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ étudié dans cet article, les ions Ir^{4+} sont magnétiques (au contraire de Ti^{4+} dans les titanates $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) et s’ordonnent all-in/all-out sous $T \approx 140$ K. Le champ magnétique h_{loc} résultant de cet ordre agit localement sur les moments des ions Ho^{3+} et tend à leur imposer également un ordre all-in/all-out. Le terme correspondant dans l’hamiltonien est

$$-h_{\text{loc}} \sum_i S_i \quad (3.49)$$

où S_i est le pseudo-spin. Pour un tétraèdre en configuration 2in/2out, $\sum S_i = 0$ donc l’énergie correspondante est nulle. Pour une configuration 3in-1out (resp. 1in-3out), elle vaut $-2h_{\text{loc}}$ (resp. $+2h_{\text{loc}}$) ; puis $-4h_{\text{loc}}$ (resp. $+4h_{\text{loc}}$) pour la configuration 4in (resp. 4out). On remarque ainsi que l’énergie due à h_{loc} a toutes les caractéristiques d’un potentiel chimique alterné comme nous l’avons introduit

précédemment : elle est deux fois plus forte dans un tétraèdre 4in ou 4out (donc sur une charge double) que dans un tétraèdre 3in/1out ou 1in/3out (charge simple). h_{loc} se couple ainsi linéairement à la charge pour un tétraèdre donné. Par ailleurs, si h_{loc} favorise un ordre 4in sur un tétraèdre *up*, alors il favorise 4out sur les tétraèdres *down* : h_{loc} est en fait directement couplé au paramètre d'ordre ϕ .

Dans le dumbbell model, la prise en compte du champ h_{loc} des ions Ir^{4+} conduit donc à l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0 Q^2}{8\pi} \sum_{i \neq j} \frac{n_i n_j}{r_{ij}} - \nu \sum_i n_i^2 - \Delta \sum_i n_i \quad (3.50)$$

où $\Delta = 2 h_{\text{loc}}$, qui se traduit naturellement dans le modèle de Blume-Capel par

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \nu \sum_i S_i^2 - \Delta \sum_i S_i \quad (3.51)$$

dont la version champ moyen est en tout point similaire à l'équation (3.44), à ceci près que les degrés de liberté sont maintenant de type $S = 2$.

3.2.3 Diagramme de phase à $T = 0$ K

On devine le diagramme de phase du dumbbell model avec les charges doubles et en présence d'un potentiel chimique alterné de manière similaire au cas sans charge double étudié précédemment. La comparaison des énergies des configurations vides de charge ($\varrho = 0$ et $\phi = 0$), cristal de charges simples ($\varrho = 1$ et $\phi \pm 1$) et cristal de charges doubles ($\varrho = 1$ et $\phi = 2$) donne les limites de phase à $\bar{T} = 0$. La limite de phase entre la phase gazeuse et le cristal de charges simples est donnée par

$$-\frac{1}{2} + \bar{\nu} \pm \bar{\Delta} = 0 \quad \text{soit} \quad \bar{\Delta} = \pm \left(\bar{\nu} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.52)$$

et la limite entre le cristal de charges simples et le cristal de charges doubles par

$$-\frac{1}{2} + \bar{\nu} \pm \bar{\Delta} = -2 + 4\bar{\nu} \pm 2\bar{\Delta} \quad \text{soit} \quad \bar{\Delta} = \pm 3 \left(\bar{\nu} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.53)$$

Ces limites sont schématisées sur la figure 3.6. Pour nos simulations sur $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\nu = -4,35$ K et $|u(a)| = 2,888$ K, on obtient

$$\Delta = 1,98 \text{ K} \quad (3.54)$$

pour la transition à $T = 0$ K entre la phase fluide et la phase fragmentée, et

$$\Delta = 5,95 \text{ K} \quad (3.55)$$

pour la transition entre la phase fragmentée et la phase ordonnée all-in/all-out. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues numériquement en figure 3.10, qui sont respectivement de 2 K et 6 K. Le calcul de champ moyen fournit donc une excellente estimation des potentiels chimiques alternés aux transitions du dumbbell model à température nulle.

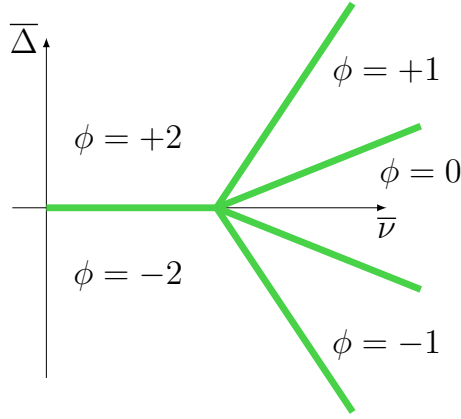


FIGURE 3.6 – **Schéma du diagramme de phase du dumbbell model avec un potentiel chimique alterné à $T = 0$ K.** La phase $\phi = 0$ correspond à la phase fluide des glaces de spin (2in/2out). Les phases $\phi = \pm 1$ sont les phases fragmentées (3in/1out et 1in/3out). Enfin les phases $\phi = \pm 2$ sont des cristaux de charges doubles, et les configurations associées en terme des spins sont all-in/all-out. Dans cette phase, les charges et les spins sont complètement ordonnés et il n'y a pas d'entropie résiduelle associée. L'obtention des lignes de transition est détaillée dans le texte.

3.2.4 Diagramme de phase tridimensionnel

Le diagramme de phase tridimensionnel température / potentiel chimique / potentiel chimique alterné du dumbbell model se devine à partir du diagramme à $\bar{T} = 0$ montré en figure 3.6 par analogie avec la construction du diagramme de phase du modèle de Blume-Capel $S = 1$ de la figure 3.4. Des cinq lignes du premier ordre émergent des surfaces du premier ordre se terminant par des lignes critiques, voir figure 3.7.

Pour $\bar{\Delta} = 0$, le scénario le plus simple serait l'existence d'un point pentacritique où les cinq lignes critiques se rejoindraient. Néanmoins, nous n'avons pas exploré le voisinage de ce point pour le dumbbell model et nous ne pouvons pas conclure. Plusieurs autres scénarios sont envisageables. Dans le modèle de Blume-Capel $S = 2$ par exemple, nous avons déjà mentionné une zone d'existence de la phase $S = 1$ pour $\bar{\Delta} = 0$ [Lara et Plascak, 1998] ; dans un autre domaine, celui du ferromagnétisme itinérant, [Kaluvarachchi *et al.*, 2017] rendent compte d'un diagramme de phase à double ailes (voir figure 3.8) dans lequel les ailes se rejoignent pour un champ ordonnant $\bar{\Delta} \neq 0$.

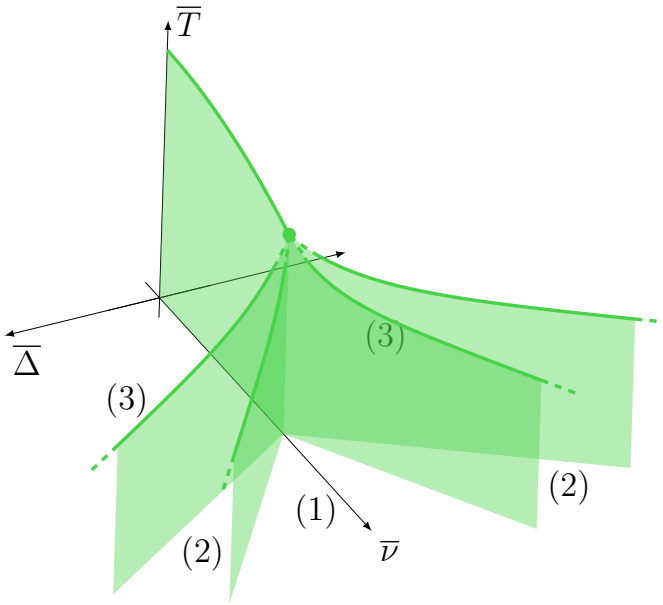


FIGURE 3.7 – **Schéma du diagramme de phase du dumbbell model avec un potentiel chimique alterné.** (1) correspond à la phase fluide des glaces de spin, (2) aux phases fragmentées et (3) aux phases all-in/all-out. Les surfaces correspondent à des transitions du premier ordre, et les lignes plus foncées à des transitions du second ordre. Ce diagramme de phase est élaboré à partir de celui du modèle de Blume-Capel $S = 1$ (voir texte). Les cinq lignes critiques se rejoignent, selon le scénario le plus simple, sur un point pentacritique. Il faut noter que le voisinage du point pentacritique n'est pas trivial dans un système de Blume-Capel $S = 2$ [Lara et Plascak, 1998]. Nous ne l'avons pas exploré dans le cas du dumbbell model, c'est pourquoi les lignes sont pointillées à son approche.

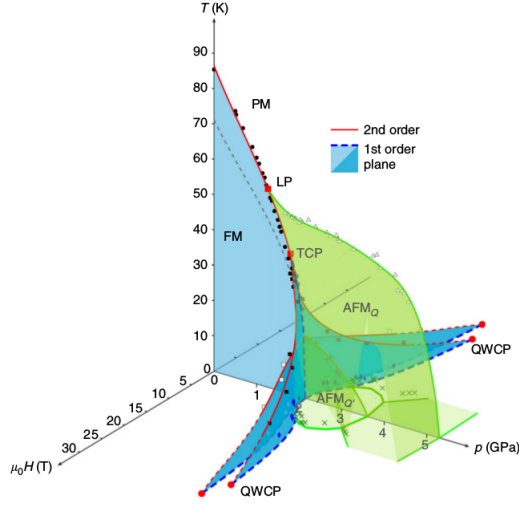


FIGURE 3.8 – **Diagramme (T, P, H) de LaCrGe_3 .** Les lignes rouges sont les lignes de transition du second ordre. Les surfaces bleues correspondent à des transitions du premier ordre. La pression P joue le rôle du potentiel chimique $\bar{\nu}$ tandis que le champ magnétique H joue celui du champ ordonnant $\bar{\Delta}$. Les ailes séparant les différentes phases à $H \neq 0$ se rejoignent en des points critiques d'ailes (WCP) différents du point tricritique (TCP). Figure empruntée à [Kaluarachchi *et al.*, 2017].

3.2.5 Diagramme de phase à ν constant

Une coupe du diagramme de phase du dumbbell model figure 3.7 à $\bar{\nu}$ constant donne le diagramme $(\bar{T}, \bar{\Delta})$ en figure 3.9 à gauche.

Il est similaire au diagramme (T, h_{loc}) de [Lefrançois *et al.*, 2017] (figure 3.9 à droite), à une différence (majeure) près : dans cet article les auteurs utilisent le nearest neighbor spin ice model. Dans ce cas le diagramme de phase à $\bar{\Delta} = 0$ (ou $h_{\text{loc}} = 0$) ne contient pas de point tricritique et pas de ligne de transition du premier ordre (voir chapitre 1) ; le diagramme de [Lefrançois *et al.*, 2017] représente des crossovers entre les différentes phases. Au contraire, dans le cas du dumbbell model que nous étudions, la présence des interactions coulombiennes à longues portées conduisent, comme nous l'avons longuement discuté, à un point multicritique et une ligne de transition du premier ordre dans le plan $\bar{\Delta} = 0$. Hors de ce plan, cette ligne de premier ordre se poursuit en des surfaces de premier ordre qui donnent lieu à des véritables transitions de phase dans un plan à $\bar{\nu}$ constant. Ainsi, si dans leur aspect les diagrammes de phases du nearest neighbor spin ice et du dumbbell model sont similaires dans les phases qu'ils comportent, les changements de phase sont radicalement différents puisqu'il y a dans un cas des crossovers, et dans l'autre des lignes de transitions du premier ordre termi-

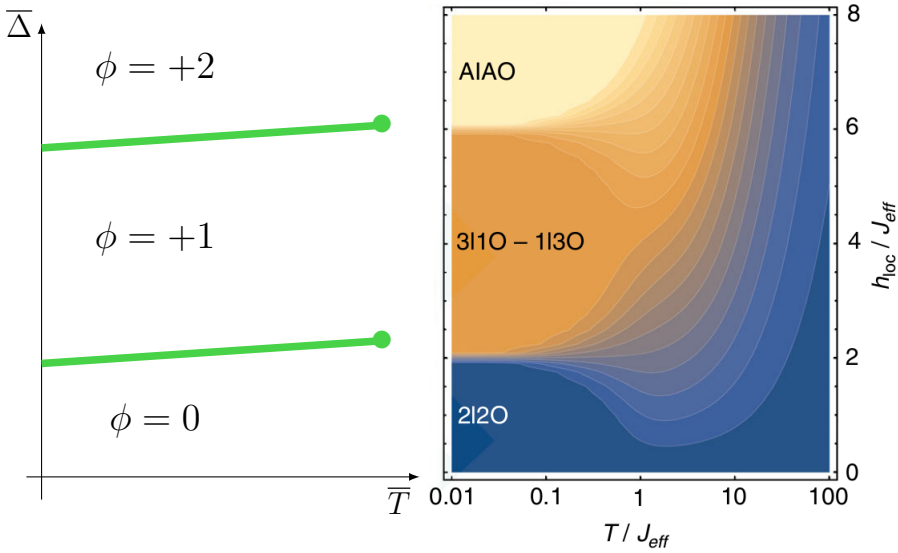


FIGURE 3.9 – **Diagramme de phase pour ν fixé.** (Gauche) Schéma d’une coupe $(\bar{T}, \bar{\Delta})$ du diagramme de phase du dumbbell model construit à partir de celui du modèle de Blume-Capel $S = 2$. Les lignes représentent des transitions du premier ordre terminant sur un point critique. (Droite) Diagramme de phase (T, h_{loc}) du nearest neighbor spin ice model, figure empruntée à [Lefrançois *et al.*, 2017]. Dans ce second cas, les phases ne sont pas séparées par des transitions de phase mais seulement par des crossovers.

nant sur des points critiques. L’existence des points critiques, que nous établirons numériquement dans la suite, est donc spécifique au dumbbell model.

Le point critique qui nous intéresse dans la suite est le point terminal de la ligne de transition entre les phases $\phi = 0$ et $\phi = +1$. Sur cette ligne du premier ordre la relation de Clausius-Clapeyron s’applique :

$$\frac{d\Delta_{\text{tr}}(T)}{dT} = -\frac{\Delta S}{N_0 \Delta\phi} \quad (3.56)$$

où $\Delta_{\text{tr}}(T)$ est le potentiel chimique sur la ligne de transition. En supposant en première approximation les entropies constantes, on a $\Delta S = S_{\text{Pauling}} - S_{\text{frag}}$. On pose de même $\Delta\phi \sim 1$ pour aboutir à

$$\Delta_c - \Delta_{\text{tr}}(T = 0) = T_c \left(S_{\text{Pauling}} - S_{\text{frag}} \right) \quad (3.57)$$

$$= T_c \left(\ln 1,5 - \ln 1,3 \right) \quad (3.58)$$

$$= 0,14 T_c \quad (3.59)$$

La valeur de $\Delta_{\text{tr}}(T = 0)$ est estimée par (3.52) pour $\nu = -4,35$ K :

$$\Delta_{\text{tr}}(T = 0) = |\nu| - \frac{1}{2} \alpha |u(a)| \approx 2,0 \text{ K} \quad (3.60)$$

Par ailleurs, dans la partie 3.3, on détermine par le croisement des cumulants de Binder que $T_c \approx 0,37$ K ce qui conduit, à

$$\Delta_c \approx \Delta_{\text{tr}}(T = 0) + 0,05 \text{ K} \quad (3.61)$$

ou encore

$$\frac{\Delta_c - \Delta_{\text{tr}}(T = 0)}{\Delta_{\text{tr}}(T = 0)} \approx 2\% \quad (3.62)$$

On s'attend ainsi par ce calcul à une ligne de transition presque horizontale.

Dans la partie suivante nous explorons numériquement le diagramme de phase du dumbbell model afin d'établir la pertinence de la construction que nous venons de développer par analogie avec le modèle de Blume-Capel.

3.2.6 Exploration numérique du diagramme de phase du dumbbell model

On étudie numériquement le dumbbell model grâce à des simulations single spin flip Metropolis (voir chapitre 2). L'hamiltonien considéré (équation (3.50)), en plus du terme coulombien et du potentiel chimique habituel du dumbbell model, contient un potentiel chimique alterné.

Une première exploration du diagramme de phase à potentiel chimique $\nu = -4,35$ K fixé commence par le tracé de la valeur moyenne de ϕ en fonction de Δ pour plusieurs températures, montré en figure 3.10. On obtient graphiquement $2,00 \text{ K} < \Delta_c < 2,14 \text{ K}$ pour la transition entre la phase glace de spin et la phase fragmentée à $T = 0,3$ K. Cela est en très bon accord avec la valeur attendue analytiquement à $\bar{T} = 0$ par (3.60).

La distribution du paramètre d'ordre à $\Delta = 2,05$ K et $T = 0,3$ K (voir figure 3.10) est en faveur d'une transition de phase du premier ordre puisqu'elle laisse apparaître une probabilité non nulle vers $\phi = 0$, ce qui témoigne d'une métastabilité de la phase fluide, propre à une transition du premier ordre.

On souhaite déterminer dans la suite la localisation du point critique terminal de cette transition.

3.3 Localisation du point critique

Nous gardons en tête que le but de cette thèse est d'explorer la dynamique hors équilibre du dumbbell model. Le régime des paires liées sera introduit et étudié au chapitre 5. Avant cela, au chapitre 4, on s'intéresse au ralentissement de la dynamique au voisinage d'un point critique. C'est pourquoi on souhaite établir précisément la localisation d'un de ces points dans le diagramme de phase

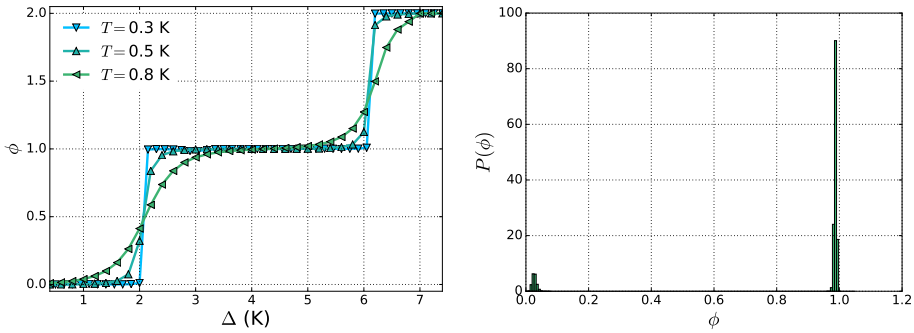


FIGURE 3.10 – **Exploration numérique du diagramme de phase du dumbbell model.** Les deux figures sont obtenues par simulations Metropolis sur un système de 8192 spins. Elles sont en accord avec des transitions du premier ordre se terminant sur un point critique. (Gauche) Tracé de la valeur moyenne de ϕ en fonction du potentiel chimique alterné Δ pour plusieurs températures, à $\nu = -4,35$ K fixé. À basse température, on observe deux discontinuités marquées de ϕ . À plus haute température, les discontinuités disparaissent. (Droite) Distribution normalisée du paramètre d'ordre ϕ pour $\nu = -4,35$ K, $T = 0,3$ K et $\Delta = 2,05$ K. Cette distribution montre un pic à $\phi = +1$ et une contribution à $\phi \approx 0$ typique d'un état métastable aux abords d'une transition du premier ordre.

du dumbbell model établi précédemment. Par ailleurs, à la fin de cette partie, nous évoquons la similarité entre le diagramme de phase 3.9 et celui dans un champ magnétique selon l'axe [111]. Pour établir une comparaison entre les deux, on choisit de fixer $\nu = -4,35$ K dans notre étude : c'est la valeur du potentiel chimique de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

3.3.1 Point critique

On cherche donc la localisation du point critique entre les phases glace de spin $\phi = 0$ et fragmentée $\phi = 1$ dans le diagramme (T, Δ) à $\nu = -4,35$ K fixé, et on utilise pour cela la méthode du croisement des cumulants de Binder dont le principe est décrit au chapitre 2. La difficulté réside ici dans le fait d'avoir, en plus de la température, le potentiel chimique alterné à déterminer. Notamment, cette difficulté n'apparaît pas dans le modèle d'Ising 3D puisque le champ magnétique critique est $H_c = 0$. Notre estimation de la localisation s'est donc déroulée par itérations successives.

Pour commencer, en notant ϕ_c la valeur du paramètre d'ordre au point critique, le cumulant de Binder $B_4(T, \Delta)$ est défini par

$$B_4(T, \Delta) = \frac{\langle \phi^4 \rangle}{\langle \phi^2 \rangle^2} \quad (3.63)$$

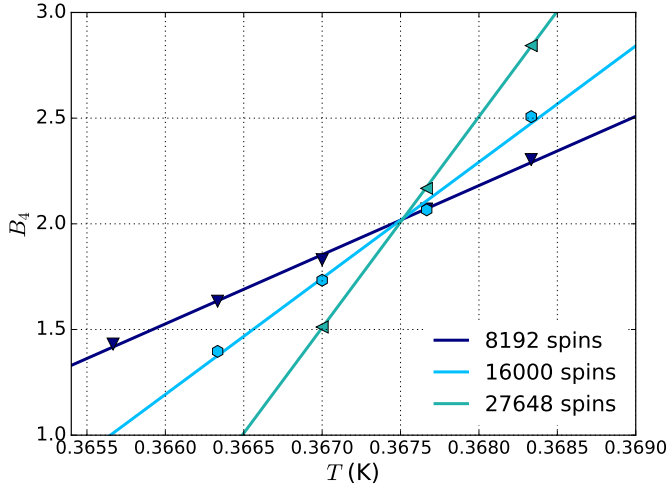


FIGURE 3.11 – **Croisement des cumulants de Binder pour $\phi - \phi_c$.** Données obtenues par des simulations Metropolis pour le dumbbell model avec $\nu = -4,35$ K et $\Delta = 2,03745$ K. Les droites sont des ajustements linéaires des points. Le meilleur croisement, montré sur la figure, a été obtenu pour $\phi_c = 0,42$.

où $\varphi = \phi - \phi_c$. L'utilisation de φ dans le cumulant introduit une nouvelle grandeur à déterminer : ϕ_c . Cette inconnue supplémentaire complique la localisation du point critique. Un procédé pour s'en affranchir a été proposé par [Hamp *et al.*, 2015]. Lors de l'étude du dipolar spin ice model sous champ magnétique [111], ces auteurs ont utilisé la définition (que nous traduisons dans notre situation)

$$B_4^{\text{Hamp}}(T, \Delta) = \frac{\langle (\phi - \langle \phi \rangle)^4 \rangle}{\langle (\phi - \langle \phi \rangle)^2 \rangle^2} \quad (3.64)$$

qui suppose $\langle \phi \rangle \approx \phi_c$, c'est-à-dire que $\langle \phi \rangle$ ne varie pas beaucoup autour du point critique. Cette méthode ne donnait hélas aucun croisement des cumulants dans notre cas, $\langle \phi \rangle$ variant trop conséquemment. C'est pourquoi notre procédure diffère de la leur : nous commençons par obtenir Δ_c , puis seulement ensuite ϕ_c et T_c simultanément, avant de vérifier l'autoconsistance des trois paramètres.

La valeur de Δ_c est d'abord estimée par le Δ donnant le maximum de susceptibilité à T fixée. Il s'avère en fait peu dépendant de la valeur de T et sa valeur est

$$\Delta_c = 2,03745 \pm 0,00005 \text{ K} \quad (3.65)$$

Le potentiel chimique critique Δ_c ainsi fixé, on trace $B_4(T, \Delta_c)$ en fonction de T pour trois tailles de système : 8192, 16000 et 27648 spins. Par estimations successives, on localise d'abord $T_c \approx 0,367$ K puis on ajuste ϕ_c afin d'obtenir le

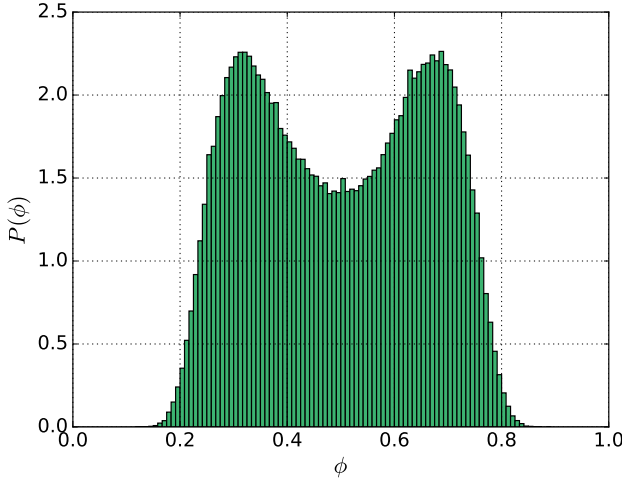


FIGURE 3.12 – **Distribution normalisée du paramètre d'ordre ϕ au point critique (T_c, Δ_c) à $\nu = -4,35$ K.** Données obtenues pour un système de 8192 spins.

croisement des trois courbes, figure 3.11. On en extrait

$$T_c = 0,36752 \pm 0,00001 \text{ K} \quad (3.66)$$

$$B_4(T_c, \Delta_c) = 2,03 \pm 0,01 \quad (3.67)$$

$$\phi_c = 0,42 \quad (3.68)$$

L'erreur sur T_c est évaluée par la différence des abscisses des points de croisement des droites pour les différentes tailles de système. Il en va de même pour l'erreur sur B_4 . Nous n'avons pas cherché à estimer l'erreur sur ϕ_c , la valeur $\phi_c = 0,42$ étant celle donnant le meilleur croisement des trois droites. La valeur de B_4 obtenue est particulièrement élevée en comparaison de celle attendue pour le modèle d'Ising 3D ($B_4(T_c, H_c) = 1,60$ [Fenz *et al.*, 2007]) et de celle obtenue par [Hamp *et al.*, 2015] pour le dipolar spin ice model ($B_4(T_c, H_c) = 1,86$). Nous avons remarqué néanmoins que cette valeur dépend fortement de ϕ_c . Lorsque nous imposons celui-ci à $\phi_c = 0,5$, le croisement des droites est moins bon mais on peut l'estimer à $T_c = 0,3672$ K et $B_4 = 1,65$ (données non reproduites).

Distribution du paramètre d'ordre au point critique

Au point critique (T_c, Δ_c) , une simulation numérique fournit la distribution du paramètre d'ordre en figure 3.12, à partir de laquelle on obtient notamment

$$\langle \phi \rangle = 0,49 \quad (3.69)$$

qui nous a servi à vérifier l'autoconsistance de nos résultats, par comparaison avec la distribution de l'aimantation pour le modèle d'Ising 3D au point critique [Lopes Cardozo, 2015], [Lopes-Cardozo et Holdsworth, 2016]. Nous attribuons la différence avec notre estimation $\phi_c = 0,42$ à un effet de taille finie.

3.3.2 Comparaison avec le point critique sous champ [111]

Nous souhaitons dans cette partie décrire les similarités entre deux transitions cousines : celle sous champ [111] et celle sous champ local h_{loc} . Ces deux transitions sont du type liquide-gaz (dans le sens où on considère qu'elles maintiennent seulement la symétrie réduite des deux sous-réseaux). Dans un diagramme température / champ ordonnant, elles correspondent à des lignes de transition du premier ordre qui se terminent sur des points critiques. Les phases à fort et faible champ sont rappelées dans le tableau 3.2. Dans le cas du champ local h_{loc} , il s'agit respectivement des phases glace de spin et fragmentée. Dans le cas du champ [111], ce sont des phases glace Kagomé et saturée.

Le point critique pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans le cas d'un champ extérieur [111] est, d'après [Hamp *et al.*, 2015],

$$T_c \approx 0,59 \text{ K} \quad \text{et} \quad H_c \approx 0,86 \text{ T} \quad (3.70)$$

Nous avons par ailleurs établi que dans le cas d'un champ local h_{loc} , ce point est localisé en

$$T_c \approx 0,37 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_c \approx 2,04 \text{ K} \quad (3.71)$$

où on a interprété le champ local comme un potentiel chimique alterné exprimé en unité de k_B . On peut comparer ces deux points critiques en remarquant que la transition depuis la glace Kagomé vers la phase saturée correspond au retournement d'un spin faiblement couplé au champ extérieur [111], voir figure 3.13.

En terme de champ magnétique H selon l'axe [111], la variation d'énergie due au retournement de ce spin est

$$\Delta E = 10 \mu_B \times \frac{H}{3} \times 2 \quad (3.72)$$

car le moment porté par le spin est $10 \mu_B$, il n'est couplé à H que faiblement car il ne pointe pas dans la direction [111], ce qui conduit à un facteur géométrique $1/3$, et il passe de $+1$ à -1 . En terme de potentiel chimique alterné Δ , cette variation d'énergie correspond à la création de deux charges de signes opposés sur un site de chacun des deux sous-réseaux, soit

$$\Delta E = 2 \Delta k_B \quad (3.73)$$

La comparaison des deux conduit à

$$\Delta_c = \frac{10}{3} \frac{\mu_B}{k_B} H_c \quad (3.74)$$

	Champ extérieur [111]	Champ local h_{loc}
Phase à petit champ	glace Kagomé	glace de spin
Phase à grand champ	phase saturée	phase fragmentée
Entropie à petit champ	$N_0 k_B \ln(1,17)$	$N_0 k_B \ln(1,50)$
Entropie à grand champ	0	$N_0 k_B \ln(1,30)$

TABLE 3.2 – **Comparaison des transitions de phase sous champ extérieur [111] et sous champ local.** L'entropie de la glace Kagomé est tirée de [Hiroi *et al.*, 2003], celle de la glace de spin est l'entropie de Pauling, celle de la phase fragmentée est tirée de [Sikora *et al.*, 2011]. Les transitions sont toutes deux des transitions liquide-gaz (pour les symétries de translations du réseau réduites de $\mathbb{Z}_2$). Elles sont donc des transitions cousines, mais entre quatre phases différentes.

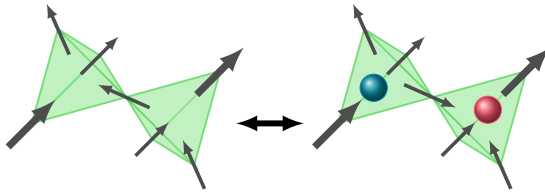


FIGURE 3.13 – **Schéma d'une paire de tétraèdres dans une phase Kagomé (gauche) et saturée (droite).** Les spins entièrement couplés au champ H [111] sont grossis. Les autres spins sont couplés à $H/3$, du fait qu'ils ne pointent pas dans la direction [111]. Le schéma permet d'établir un lien entre la localisation des points critiques des transitions sous champ [111] et sous champ local h_{loc} .

Pour $H_c \approx 0,9$ T, on obtient $\Delta_c \approx 2,0$ K ce qui correspond effectivement à la valeur que nous avons établie et justifie que les deux transitions sont voisines dans leur nature : la cristallisation des charges est la même dans les deux cas.

Néanmoins, malgré cette similarité, les phases en jeu sont très différentes. La transition de cristallisation que nous étudions conduit à un ordre des charges, mais pas à un ordre des spins. Pour rappel, dans le vocabulaire de la fragmentation, le champ d'aimantation est écrit par une décomposition de Helmholtz (voir chapitre 1)

$$\vec{M} = \vec{\nabla}\psi + \vec{\nabla} \times \vec{Q} \quad (3.75)$$

Le champ de divergence nulle (ou de jauge) $\vec{\nabla} \times \vec{Q}$ n'est pas affecté par cette transition de cristallisation, seul le champ $\vec{\nabla}\psi$ s'ordonne. Au contraire, sous un champ magnétique [111], la transition conduit à un ordre total : ordre des charges et ordre des spins, d'où l'entropie nulle de cette phase.

Après avoir déterminé dans ce chapitre la localisation d'un point critique comme étant

$$T_c = 0,36752 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_c = 2,03745 \text{ K}, \quad (3.76)$$

nous étudions la dynamique autour de celui-ci dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Dynamique du dumbbell model au point critique (T_c, Δ_c)

Sommaire

4.1	Dynamique autour du point critique	99
4.1.1	Corrélation temporelle	99
4.2	Hystérésis et loi d'échelle de Kibble-Zurek	102
4.2.1	Cycle d'hystérésis	102
4.2.2	Loi d'échelle de Kibble-Zurek	103
4.3	Relation de fluctuation-dissipation	105
4.3.1	Trempe sur le point critique	105
4.3.2	Rapport de fluctuation-dissipation	106

Après avoir déterminé au chapitre précédent la position du point critique terminal de la transition entre la phase fluide et la phase fragmentée dans le diagramme (T, Δ) pour $\nu = -4,35$ K donnée par

$$T_c = 0,36752 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_c = 2,03745 \text{ K}, \quad (4.1)$$

on se concentre ici sur la dynamique autour de ce point. Pour rappel le diagramme de phase est schématisé en figure 4.1.

Dans un premier temps, on suit le travail de [Hamp *et al.*, 2015] sur le mécanisme de Kibble-Zurek au point critique du dipolar spin ice model sous un champ magnétique [111], en l'appliquant dans notre cas au point critique (T_c, Δ_c) .

Dans un second temps, on s'attache à utiliser un outil habituellement propre à l'étude des systèmes désordonnés, à savoir le rapport de fluctuation-dissipation, pour caractériser un régime de relaxation vers l'équilibre. Pour cela le système est trempé à Δ_c fixé depuis une température $T = 1000$ K jusqu'au point critique à T_c .

Avant de rentrer dans les détails de notre travail, nous souhaitons souligner que les glaces de spin sont des matériaux particulièrement attirants pour l'étude des phénomènes critiques dynamiques. En effet, nous avons déjà mentionné dans le premier chapitre que le temps typique de retournement d'un spin est relativement élevé dans ces systèmes (de l'ordre de la microseconde $\tau_0 = 1 \mu\text{s}$ [Snyder *et al.*, 2004]), en comparaison de systèmes magnétiques plus communs. On peut alors estimer le temps de relaxation τ au point critique par le raisonnement qui suit.

Pour commencer, l'échelle spatiale microscopique a est quant à elle de l'ordre de la distance entre deux spins plus proches voisins dans le réseau pyrochlore : $a \approx 3 \text{ \AA}$. On utilise alors la définition de l'exposant critique dynamique z introduit dans le chapitre 2, qui relie le temps caractéristique de corrélation τ à la longueur caractéristique de corrélation ξ par

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(\frac{\xi}{a} \right)^z. \quad (4.2)$$

Dans le présent chapitre nous établissons que $z = 2$ pour le dumbbell model au point critique (T_c, Δ_c) avec une dynamique de single spin flip.

Ensuite, il est raisonnable de supposer une longueur de corrélation au point critique de l'ordre de $10^3 a$ dans les expériences. Tout ceci nous permet d'aboutir à l'estimation d'un temps de corrélation critique

$$\tau \approx 1 \text{ s}. \quad (4.3)$$

Cette valeur apparaît effectivement grande lorsqu'elle est comparée à celle qu'on obtient dans un système ferromagnétique habituel, pour lequel le temps de retournement d'un spin est typiquement la picoseconde $\tau_0 = 10^{-12} \text{ s}$, ce qui conduit à

$$\tau_{\text{ferro}} \approx 1 \mu\text{s}. \quad (4.4)$$

Pour cette raison, le ralentissement critique est plus facilement accessible expérimentalement dans les glaces de spin, c'est pourquoi elles constituent un matériau de choix dans l'étude des phénomènes critiques dynamiques.

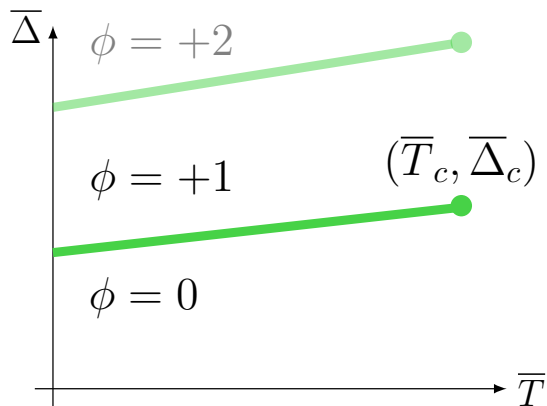


FIGURE 4.1 – Schéma du diagramme de phase du dumbbell model dans le plan $\nu = -4,35$ K. On s'intéresse dans ce chapitre à la dynamique du système autour du point critique $(\bar{T}_c, \bar{\Delta}_c)$ entre la phase fluide $\phi = 0$ et la phase fragmentée $\phi = +1$.

4.1 Dynamique autour du point critique

Pendant cette thèse nous avons étudié numériquement la dynamique single spin flip du dumbbell model autour du point critique (T_c, Δ_c) . Dans cette première partie nous présentons la fonction de d'autocorrélation temporelle du paramètre d'ordre afin d'obtenir les temps caractéristiques du système.

Dans un système thermodynamique la longueur de corrélation diverge au point critique, si bien que celui-ci n'atteint jamais l'équilibre si on le trempe sur ce point. En pratique dans les simulations numériques, la longueur de corrélation est bornée par la taille linéaire L du système : dans le cas d'un système 3D où le nombre de spins est proportionnel à L^3 , comme c'est le cas pour le dumbbell model, cet effet de taille finie est particulièrement contraignant.

4.1.1 Corrélation temporelle

Nous étudions l'évolution temporelle du paramètre d'ordre ϕ déjà introduit au chapitre précédent. Ce paramètre d'ordre témoigne de la brisure de la symétrie $\mathbb{Z}_2$ de la cristallisation ionique des charges sur le réseau diamant bipartite. Pour rappel, sa définition est

$$\phi = \frac{1}{N_0} \sum_i \phi_i \quad \text{où} \quad \phi_i = \varepsilon_i n_i \quad (4.5)$$

avec N_0 le nombre de sites du réseau diamant, ε_i la signature des deux sous-réseaux cubiques à faces centrées ($\varepsilon = +1$ sur un des sous-réseaux et -1 sur l'autre) et $n_i = 0, \pm 1, \pm 2$ l'occupation du site i .

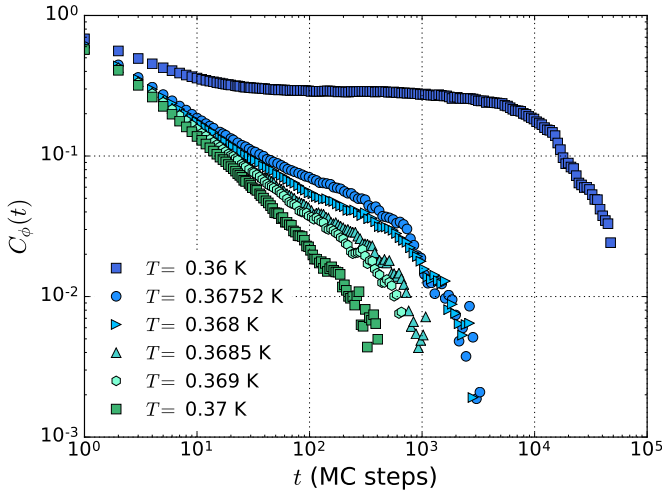


FIGURE 4.2 – **Autocorrélation temporelle du paramètre d'ordre local ϕ_i pour le dumbbell model avec une dynamique de single spin flip Metropolis** (adimensionnée, voir équation (4.6)) à l'équilibre, pour différentes températures et un potentiel chimique alterné fixé à Δ_c . Le comportement est typiquement une loi de puissance jusqu'à la troncature exponentielle due à la longueur de corrélation. La longueur de corrélation est bornée par la taille du système, ici 27648 spins, qui correspond à un temps de corrélation de l'ordre de 10^3 étapes Monte Carlo, voir équation (4.8).

En figure 4.2 sont tracées les autocorrélations temporelles d'équilibre de ce paramètre d'ordre à Δ_c pour différentes températures au voisinage du point critique. Elles sont définies par

$$C_\phi(t) = \frac{\langle \phi_i(0) \phi_i(t) \rangle - \langle \phi_i(0) \rangle \langle \phi_i(t) \rangle}{\langle \phi_i^2(0) \rangle - \langle \phi_i(0) \rangle^2} \quad (4.6)$$

À proprement parler, il s'agit de la corrélation de ϕ_i et non de ϕ . L'intérêt d'utiliser une observable locale est qu'il en découle une meilleure statistique, les moyennes $\langle \cdot \rangle$ portant sur les configurations initiales et sur chacun des sites de ces configurations, ce qui rajoute un facteur 10^3 voire 10^4 pour les plus gros systèmes. En faisant cela, on supprime la contribution des termes croisés $\langle \phi_i \phi_j \rangle$.

On observe sur cette figure une loi de puissance indicative de corrélations critiques ainsi qu'un temps typique de décroissance de l'ordre de $\tau = 10^3$ étapes Monte-Carlo. Le ralentissement critique est donc significatif sur une échelle de temps modeste; mais, comme nous l'avons mentionné, du fait de la taille finie du système, il paraît difficile d'obtenir mieux. Un raisonnement similaire à (4.2)

conduit en effet, en écrivant à nouveau

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(\frac{\xi}{a} \right)^z \quad (4.7)$$

à un temps caractéristique de relaxation

$$\tau \approx 2 \times 10^3 \text{ étapes Monte Carlo} \quad (4.8)$$

car dans les simulations ¹ $\tau_0 = 1$ et $\xi = L \times (4a)$: la longueur de corrélation maximale est la taille du système L en nombre de cellules conventionnelles cubiques de côté environ $4a$. La plus grande valeur de L raisonnablement atteignable dans nos simulations est $L = 12$, le système contenant alors $N = 16 L^3 = 27648$ spins. Ainsi, du fait de la taille finie du système, on ne peut donc espérer observer la dynamique critique que sur une fenêtre de quelques milliers d'étapes Monte Carlo. Malgré cela, la figure 4.2 présente toutes les caractéristiques attendues :

- ▶ pour $T > T_c$, la chute de la corrélation est de plus en plus tardive à mesure qu'on se rapproche du point critique à T_c , la dynamique est de plus en plus lente comme attendu pour le phénomène de ralentissement critique ;
- ▶ avant la chute de la corrélation, on observe une loi de puissance, c'est-à-dire une droite dans ce graphique log/log. La corrélation présente donc un comportement typique en

$$C(t) \sim \frac{e^{-t/\tau}}{t^\alpha} \quad (4.9)$$

avec τ le temps de corrélation et α un exposant qu'on peut estimer grâce à ces courbes à $\alpha \approx 0,5$;

- ▶ le système présente la dynamique la plus lente pour $T = T_c$, et le temps typique de chute de la corrélation est de l'ordre de 10^3 étapes Monte Carlo, ce qui correspond bien à l'échelle attendue du fait de la taille finie du système.

On peut néanmoins faire quelques remarques supplémentaires. Notamment, pour une température inférieure à T_c (dans la figure, c'est la courbe isolée pour $T = 0,36$ K), la dynamique est clairement différente. Cela s'explique par le fait que le système est alors dans la phase cristal, contrairement au cas des températures supérieures à T_c pour lesquelles le système est dans la phase fluide.

On remarque d'ailleurs sur la courbe correspondant à la température critique une petite convexité, comme sur la courbe pour $T < T_c$. On est alors tenté de penser que la température critique obtenue au chapitre précédent est légèrement sous-estimée. Cette convexité disparaît dans le bruit des mesures pour $T = 0,3685$ K. Pour cette température la zone linéaire (en échelle logarithmique) est plus nette, c'est pourquoi nous l'utiliserons dans la partie sur les rapports de fluctuation-dissipation.

Ayant discuté les temps caractéristiques en jeu dans nos simulations par les fonctions d'autocorrélation temporelle d'équilibre, nous abordons dans la partie suivante l'étude des cycles d'hystérésis autour de ce point critique.

1. Une étape Monte Carlo correspond à N tentatives de retournement de spin avec N le nombre de spins.

4.2 Hystérésis et loi d'échelle de Kibble-Zurek

Dans cette partie nous suivons la procédure développée par [Hamp *et al.*, 2015]. Celle-ci se base sur le mécanisme de Kibble-Zurek présenté dans le chapitre 2. Le principe est de tremper le système à travers le point critique à différentes vitesses.

Origine du cycle d'hystérésis

L'hystérésis est un phénomène connu autour des transitions de phase du premier ordre. Dans ce cas, lorsque le système est suffisamment proche de la ligne de transition, la phase qui n'est pas la phase d'équilibre est métastable et est séparée de la phase d'équilibre par une certaine barrière énergétique, de plus en plus basse à mesure qu'on s'éloigne de la ligne de transition. Un système piégé dans l'état métastable peut franchir la barrière en question par fluctuations thermiques. Ceci prend un certain temps, d'autant plus long que la barrière est haute, et explique que le système accuse un retard par rapport à la consigne lorsqu'on cherche à lui faire traverser la ligne de transition. En faisant des allers-retours de part et d'autre de cette ligne, on obtient un cycle d'hystérésis.

Ici, l'origine de l'hystérésis est tout autre. Si le système accuse un retard, c'est à cause du ralentissement critique, cette fois propre aux transitions de phase du second ordre. Il s'explique par le fait que le système doit développer des corrélations sur des échelles de plus en plus grandes à mesure qu'on l'approche du point critique. L'effet de ce retard est le même : on obtient également un cycle d'hystérésis ; mais le fait que l'origine de ce retard provienne de la criticalité du système laisse espérer qu'il puisse y avoir une universalité dans ce phénomène et a fortiori des lois d'échelle pour le caractériser. C'est l'idée derrière le protocole de Kibble-Zurek.

4.2.1 Cycle d'hystérésis

En pratique, on effectue des variations cycliques de Δ autour de Δ_c à température $T = T_c$ fixée. Le temps d'un cycle est noté $4\tau_Q$: plus τ_Q est petit, plus les cycles sont rapides et plus le système tombe hors équilibre « loin » (en terme de $(\Delta - \Delta_c)/\Delta_c$) du point critique.

En toute rigueur, on construit le protocole de Kibble-Zurek en faisant varier Δ linéairement en temps. Dans cette thèse nous avons fait varier Δ sinusoïdalement pour des raisons pratiques, sans que cela n'affecte ni le principe ni l'interprétation du protocole. Dans nos simulations, la loi horaire de Δ est

$$\Delta(t) = \Delta_c \left(1 + \alpha \sin\left(\frac{\pi t}{2\tau_Q}\right) \right) \quad (4.10)$$

avec $\alpha = 0,1$ de sorte que $\Delta_{\max} = 1,1 \Delta_c \approx 2,24 \text{ K}$ et $\Delta_{\min} = 0,9 \Delta_c \approx 1,83 \text{ K}$. Pour 500 configurations initiales équilibrées à (T_c, Δ_c) , on effectue une simulation de durée $5\tau_Q$, chacune des configurations parcourant alors les cinq portions de cycle

$$\Delta_c \rightarrow \Delta_{\max} \rightarrow \Delta_c \rightarrow \Delta_{\min} \rightarrow \Delta_c \rightarrow \Delta_{\max} \quad (4.11)$$

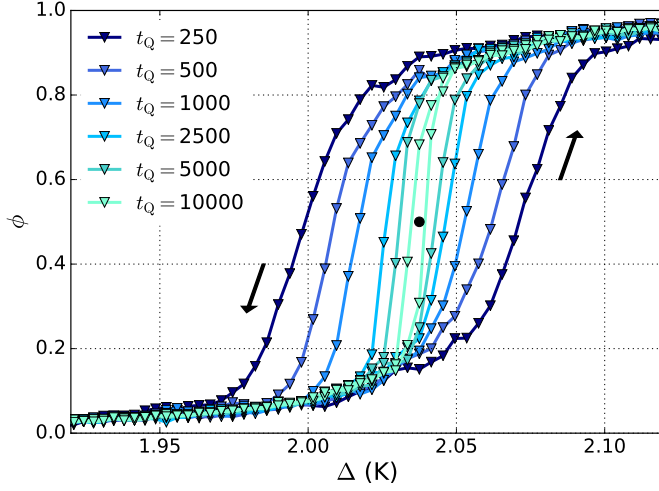


FIGURE 4.3 – **Hystérésis du paramètre d'ordre ϕ à $T = T_c$ pour Δ variant sinusoïdalement autour de Δ_c** , pour différentes périodes d'oscillation (un cycle dure $4\tau_Q$). La taille de système est 8192 spins. Le point noir est indicatif, il a pour abscisse Δ_c et pour ordonnée $\phi = 0,5$. Les données sont des moyennes sur 500 configurations initiales.

Le résultat est présenté en figure 4.3. Le système développe une hystérésis lorsqu'il tombe hors équilibre pour un temps t_{KZ} défini par (voir le chapitre 2)

$$t_{KZ} = \tau_Q^{\frac{z\nu_\sigma}{1+z\nu_\sigma}} \quad (4.12)$$

soit, en convertissant en terme de potentiel chimique alterné

$$\Delta(t_{KZ}) = \Delta_c \left(1 + \alpha \sin \left(\frac{\pi}{2} \tau_Q^{-\frac{1}{1+z\nu_\sigma}} \right) \right) \quad (4.13)$$

qui correspond à un écart à Δ_c d'autant plus grand que τ_Q est petit.

Comme mentionné précédemment, l'origine de cette hystérésis est la dynamique critique du système. Pour cette raison on s'attend à une universalité du phénomène qui se traduirait par une loi d'échelle. C'est ce qui est exploré ci-dessous.

4.2.2 Loi d'échelle de Kibble-Zurek

L'étude des cycles d'hystérésis ainsi obtenus permet l'estimation des exposants critiques z et ν_σ en exploitant la loi d'échelle (voir chapitre 2)

$$\langle \phi(t) \rangle \sim \frac{1}{t_{KZ}^{\delta/z}} \mathcal{G} \left(\frac{t}{t_{KZ}} \right) \quad (4.14)$$

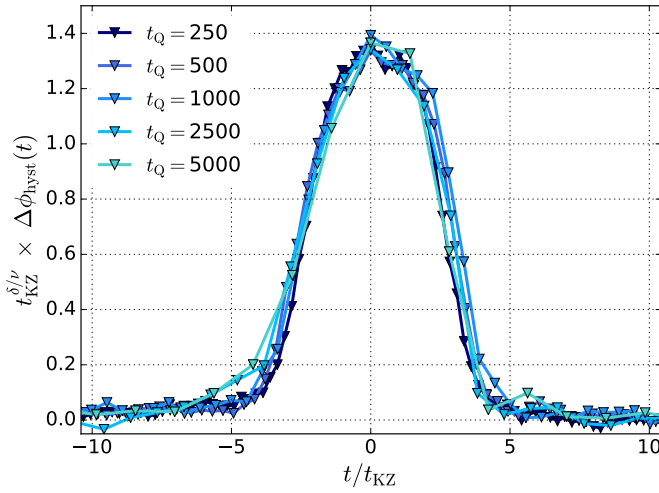


FIGURE 4.4 – **Loi d'échelle de Kibble-Zurek pour les cycles d'hystérésis.** On trace en fonction de t/t_{KZ} l'écart entre les valeurs du paramètre d'ordre entre la montée et la descente pour un potentiel chimique alterné Δ donné, renormalisé par $t_{\text{KZ}}^{\delta/\nu}$. Nous avons utilisé les exposants du modèle d'Ising 3D avec une dynamique de single spin flip Metropolis : $\nu_\sigma = 0,4$ et $z = 2,0$. En pratique, ce sont les valeurs qui conduisent au meilleur effondrement des différentes courbes.

où $\delta = 3 - 1/\nu_\sigma$. En notant $\Delta\phi_{\text{hyst}}$ la différence entre les valeurs de ϕ sur les deux branches du cycle d'hystérésis à $(\Delta - \Delta_c)/\Delta_c$ donné, les tracés de la fonction

$$t_{\text{KZ}}^{\delta/z} \Delta\phi_{\text{hyst}} = \mathcal{F}\left(\frac{t}{t_{\text{KZ}}}\right) \quad (4.15)$$

pour plusieurs τ_Q s'effondrent sur une seule courbe maîtresse pour des exposants ν_σ et z bien choisis. C'est effectivement ce que nous observons dans la figure 4.4.

Dans cette figure, les données pour $\tau_Q = 10^4$ étapes Monte Carlo ont été supprimées, puisqu'il est visible sur la figure 4.3 qu'il y a trop peu de points dans la partie présentant une hystérésis. Pour les cinq autres valeurs de τ_Q , elles s'effondrent sur une seule courbe lorsque nous utilisons les exposants propres à la classe d'universalité du modèle d'Ising 3D avec une dynamique de single spin flip Metropolis, à savoir [Wansleben et Landau, 1991]

$$\nu_\sigma = 0,4 \quad \text{et} \quad z = 2,0 \quad (4.16)$$

Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues par [Hamp *et al.*, 2015] pour le dipolar spin ice model sous champ magnétique [111]. Ces auteurs trouvent après un ajustement des données respectivement $\nu_\sigma = 0,42$ et $z = 1,85$, qui sont également des valeurs compatibles avec celles d'Ising 3D.

À ce stade nous avons trouvé, à l'instar de [Hamp *et al.*, 2015], une loi d'échelle de Kibble-Zurek pour un point critique terminal dans les glaces de spin, mais cette fois pour la cristallisation de monopôles sous potentiel chimique alterné. Une autre différence réside dans l'utilisation du dumbbell model plutôt du dipolar spin ice model. La similarité des résultats est un argument de plus pour apprécier la pertinence du dumbbell model à décrire la physique des glaces de spin. Nous sommes néanmoins conscients que le point critique (T_c, Δ_c) est moins accessible expérimentalement que celui sous champ magnétique [111]. Dans la partie suivante, nous introduisons une autre méthode permettant de caractériser la criticalité d'un système : l'étude du rapport de fluctuation-dissipation après une trempe sur le point critique. Si nous menons cette étude pour le point (T_c, Δ_c) , nous souhaitons souligner qu'elle est tout à fait adaptable au point (T_c, H_c^{111}) .

4.3 Relation de fluctuation-dissipation

Nous proposons dans cette nouvelle partie un point de vue indépendant du précédent sur la dynamique lors d'une trempe sur le point critique. Nous nous intéressons désormais au rapport de fluctuation-dissipation lors de cette évolution. Ce dernier a été introduit dans le chapitre 2, nous présentons ici sa détermination grâce au calcul de l'autocorrélation temporelle du paramètre d'ordre ϕ et de la réponse de ce paramètre d'ordre à son champ conjugué, à savoir le potentiel chimique alterné Δ . L'obtention de cette réponse a nécessité l'utilisation d'une méthode de calcul, dite « sans champ » [Ricci-Tersenghi, 2003], [Berthier, 2007], [Chatelain, 2003], que nous avons détaillée également dans le chapitre 2.

Ce type d'étude est habituellement utilisé pour caractériser la dynamique des systèmes désordonnés qui présentent un vieillissement marqué [Bouchaud *et al.*, 1997]. Cependant il a été parfois appliqué également à l'étude de systèmes critiques, un exemple étant le travail de [Mayer *et al.*, 2003]. C'est cette approche que nous souhaitons reproduire pour le dumbbell model.

4.3.1 Trempe sur le point critique

Après avoir présenté les fonctions d'autocorrélation temporelle de ϕ à l'équilibre pour plusieurs températures autour du point critique, nous observons maintenant cette même corrélation lors d'une trempe depuis $(T = 1000 \text{ K}, \Delta_c)$ vers $(T = 0,3685 \text{ K}, \Delta_c)$, pour plusieurs temps d'attente t_w depuis la trempe. Plus précisément, on calcule

$$C_\phi(t, t_w) = \frac{\langle \phi_i(t_w) \phi_i(t) \rangle - \langle \phi_i(t_w) \rangle \langle \phi_i(t) \rangle}{\langle \phi_i^2(t_w) \rangle - \langle \phi_i(t_w) \rangle^2} \quad (4.17)$$

et on la trace en fonction de $t - t_w$ pour plusieurs t_w . La trempe est instantanée : les 500 configurations initiales sont équilibrées à $(T = 1000 \text{ K}, \Delta_c)$, puis la température du thermostat est fixée à $T = 0,3685 \text{ K}$ et la simulation démarre. Ce choix de température finale est justifié par le fait qu'à l'équilibre à cette température, la

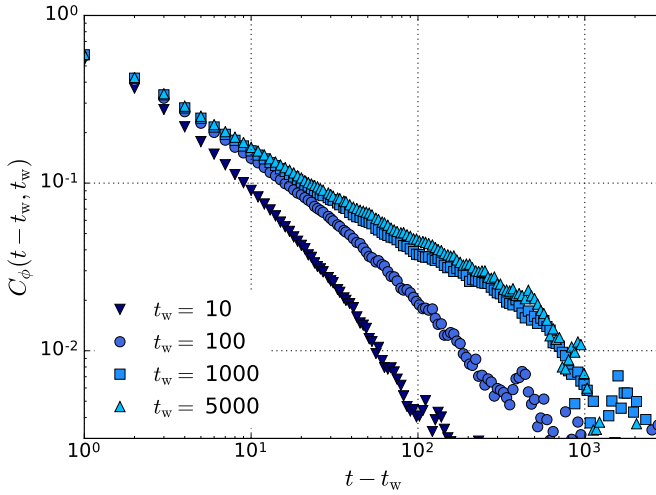


FIGURE 4.5 – **Autocorrélation temporelle du paramètre d'ordre ϕ pour le dumbbell model avec une dynamique de single spin flip Metropolis** (adimensionnée, voir équation 4.17) pendant une trempe de $(T = 1000 \text{ K}, \Delta_c)$ à $(T = 0,3685 \text{ K}, \Delta_c)$, pour différents temps d'attente t_w depuis la trempe. Pour t_w petit, le système est encore « chaud » et la corrélation tombe rapidement à zéro. À l'inverse, dès que t_w est de l'ordre de 10^3 étapes Monte Carlo, la corrélation devient indépendante de t_w et on retrouve la dynamique d'équilibre, voir figure 4.2.

corrélation en figure 4.2 ne présente plus de partie convexe. La dynamique correspond alors mieux à ce qu'on attend d'une dynamique critique, en comparaison de celle à la température critique T_c obtenue dans le chapitre précédent. Les données sont tracées en figure 4.5. Dans cette figure on retrouve encore le fait que le temps typique de relaxation au point critique est de l'ordre de 10^3 étapes Monte Carlo. En effet, pour t_w supérieur à cette valeur, la corrélation ne dépend plus de t_w et on retrouve la corrélation d'équilibre de la figure 4.2.

Nous comparons dans la partie suivante ces corrélations à la fonction de réponse de l'observable ϕ lors de la variation de son champ conjugué Δ , afin d'aboutir au rapport de fluctuation-dissipation.

4.3.2 Rapport de fluctuation-dissipation

Ayant pour but d'obtenir le rapport de fluctuation-dissipation pour caractériser le régime critique du dumbbell model, on est amené à calculer la fonction de réponse

$$\chi_\phi(t, t_w) = \frac{\partial \langle \phi_i \rangle(t)}{\partial \Delta_i(t_w)} \quad (4.18)$$

et on utilise pour cela la méthode sans champ introduite au chapitre 2. Pour rappel cette méthode permet d'obtenir la fonction de réponse comme une corrélation

$$\chi_\phi(t, t_w) = \langle \phi_i(t) \mathcal{R}_{\phi_i}(t, t_w) \rangle \quad (4.19)$$

avec $\langle \cdot \rangle$ une moyenne sur les configurations initiales et les différents sites de chacune de celles-ci, et $\mathcal{R}_{\phi_i}$ la fonction auxiliaire définie par

$$\mathcal{R}_{\phi_i}(t, t_w) = \sum_{t'=t_w}^t \mathcal{Z}_{\phi_i}(t') \quad (4.20)$$

où la somme porte sur toutes les tentatives de retournement de spin, et

$$\mathcal{Z}_{\phi_i}(t') = \begin{cases} +\beta \Delta\phi_i & \text{si } \Delta\mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta\phi_i}{e^{\beta \Delta\mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta\mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.21)$$

avec $\mathcal{H}$ l'hamiltonien du système. Le théorème de fluctuation-dissipation hors équilibre (voir chapitre 2) s'écrit par conséquent, après division par $\langle \phi_i^2(t) \rangle - \langle \phi_i(t) \rangle^2$, comme

$$T \frac{\langle \phi_i(t) \mathcal{R}_{\phi_i}(t, t_w) \rangle}{\langle \phi_i^2(t) \rangle - \langle \phi_i(t) \rangle^2} = f \left(1 - \frac{\langle \phi_i(t_w) \phi_i(t) \rangle - \langle \phi_i(t_w) \rangle \langle \phi_i(t) \rangle}{\langle \phi_i^2(t) \rangle - \langle \phi_i(t) \rangle^2} \right) \quad (4.22)$$

qu'on réécrit

$$T \tilde{\chi}_\phi = f(1 - \tilde{C}_\phi) \quad (4.23)$$

où la réponse $\tilde{\chi}_\phi$ est donnée par

$$\tilde{\chi}_\phi(t, t_w) = \frac{\langle \phi_i(t) \mathcal{R}_{\phi_i}(t, t_w) \rangle}{\langle \phi_i^2(t) \rangle - \langle \phi_i(t) \rangle^2} \quad (4.24)$$

et la corrélation $\tilde{C}_\phi$ par

$$\tilde{C}_\phi(t, t_w) = \frac{\langle \phi_i(t_w) \phi_i(t) \rangle - \langle \phi_i(t_w) \rangle \langle \phi_i(t) \rangle}{\langle \phi_i^2(t) \rangle - \langle \phi_i(t) \rangle^2} \quad (4.25)$$

qui n'est pas identique à la corrélation normalisée de l'équation (4.17). En l'état, le théorème de fluctuation-dissipation relie deux grandeurs à deux temps t et t_w . Le tracé paramétrique de la réponse en fonction de la corrélation peut ainsi être tracé en utilisant l'un ou l'autre de ces deux temps comme paramètre. Hors équilibre, ces deux temps ne jouent pas le même rôle et le choix n'est pas anodin. Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, notamment [Mayer *et al.*, 2003] et [Prudnikov *et al.*, 2015], on choisit d'utiliser t_w comme paramètre. Le temps t est alors fixé, et on présente les résultats dans la figure 4.6 pour plusieurs temps t . Les valeurs de t sont choisies telles qu'elles permettent la chute de la corrélation

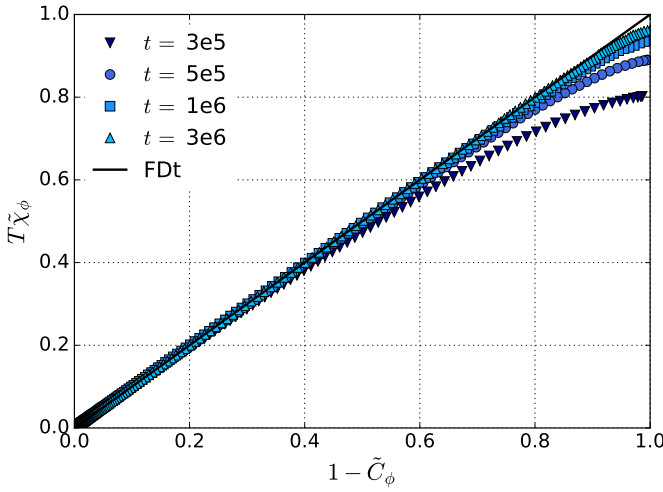


FIGURE 4.6 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour le paramètre d'ordre ϕ . Le paramètre de tracé est le temps d'attente t_w .** Le système de 27648 spins subit une trempe de $(T = 1000 \text{ K}, \Delta_c)$ sur $(T = 0,3685 \text{ K}, \Delta_c)$. Les données sont des moyennes sur 500 configurations initiales. La limite des grands t_w (corrélation petite) donnent des rapports de fluctuation-dissipation étudiés en figure 4.7.

à zéro, c'est pourquoi elles sont supérieures au temps caractéristique d'équilibre du système. Pour des valeurs de t plus grandes que 3×10^6 étapes Monte Carlo, l'écart au théorème de fluctuation-dissipation (en noir sur la figure) est de plus en plus repoussé vers les corrélations nulles et par conséquent les données sont difficilement exploitables.

Sur la figure 4.6, on observe que l'équilibre est atteint à grande corrélation entre t et t_w ($1 - \tilde{C}$ petit), donc pour les t_w grands comme attendu. La trace de la partie hors équilibre se trouve au contraire dans la zone correspondant aux petites corrélations. Un grossissement est proposé en figure 4.7. Une étude de cette zone permet l'extraction du rapport de fluctuation-dissipation X_∞ défini par (voir par exemple [Mayer *et al.*, 2003])

$$X_\infty = \lim_{t_w \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} X(t, t_w) \quad (4.26)$$

où $X(t, t_w)$ est la pente du tracé paramétrique à t au point t_w . Pour chacune des données correspondant à différents t , on obtient les valeurs reproduites dans le tableau 4.1. Ces valeurs sont compatibles avec le rapport de fluctuation-dissipation du modèle d'Ising 3D au point critique $X_\infty = 0,38$ (avec un algorithme heatbath) [Prudnikov *et al.*, 2015]. Il est intéressant de constater ceci après avoir montré dans la partie précédente que le comportement critique dynamique du dumbbell model

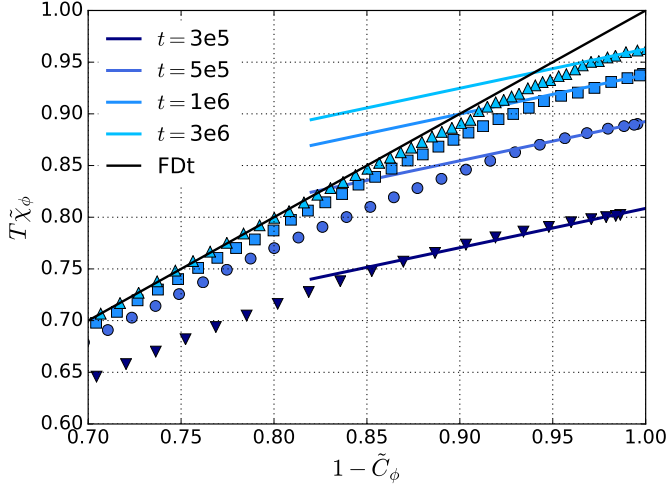


FIGURE 4.7 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour le paramètre d'ordre ϕ .** Le paramètre de tracé est le temps d'attente t_w . Le système de 27648 spins subit une trempe de $(T = 1000 \text{ K}, \Delta_c)$ sur $(T = 0,3685 \text{ K}, \Delta_c)$. Sont tracés en traits pleins colorés des droites de pente $X_\infty = 0,38$ qui est la valeur du rapport de fluctuation-dissipation du modèle d'Ising 3D avec une dynamique qui ne conserve pas le paramètre d'ordre (algorithme heatbath) [Prudnikov *et al.*, 2015]. Des ajustements de nos données conduisent aux valeurs de X_∞ présentées dans le tableau 4.1.

obéit à un exposant critique dynamique z identique à celui du modèle d'Ising 3D avec le même type de dynamique. Ce sont ainsi deux indices concomitants pour affirmer que le dumbbell model pourrait appartenir à la classe d'universalité du modèle d'Ising 3D.

Par ailleurs, même si l'étude présentée concerne une trempe à $T = 0,3685 \text{ K}$, nous avons vérifié parallèlement que la même étude sur une trempe au point critique $T_c = 0,36752 \text{ K}$ conduit à des résultats en tout point similaires.

Approche expérimentale

Nous avons déjà souligné que les glaces de spin sont des matériaux de choix pour l'étude des dynamiques critiques, du fait des temps microscopiques singulièrement longs. Si l'approche par le protocole de Kibble-Zurek proposée par [Hamp *et al.*, 2015] est pertinente, nous souhaitons également, pour conclure ce chapitre, argumenter en faveur de l'autre type d'approche que nous avons proposé, à savoir l'étude du rapport de fluctuation-dissipation. Comme nous l'avons déjà mentionné, le point critique que nous étudions est difficilement atteignable expérimentalement, puisque le potentiel chimique ν et le potentiel chimique alterné Δ

t (éMC)	X_∞
3×10^5	$0,26 \pm 0,05$
5×10^5	$0,28 \pm 0,03$
1×10^6	$0,44 \pm 0,02$
3×10^6	$0,37 \pm 0,02$

TABLE 4.1 – **Rapport de fluctuation-dissipation pour plusieurs temps t en étapes Monte Carlo (éMC).** Ces rapports sont extraits de la figure 4.7 par un ajustement linéaire de la portion pour $1 - \tilde{C}$ proche de 1. L’erreur est estimée en faisant varier la plage d’ajustement. Les valeurs sont compatibles avec le rapport de fluctuation-dissipation du modèle d’Ising 3D au point critique $X_\infty = 0,38$ [Prudnikov *et al.*, 2015].

dépendent principalement de la chimie des composés et ne sont par conséquent pas modifiables facilement. L’augmentation de la pression est envisageable mais celle-ci a une influence limitée et c’est pourquoi nous proposons également de mener une étude similaire, non pas sur un point critique (T_c, Δ_c) , mais sur le point critique (T_c, H_c^{111}) . Dans ce cas le paramètre d’ordre est directement lié à l’aimantation, et par conséquent sa corrélation et sa réponse sont mesurables par les procédés standards.

Une telle approche serait novatrice puisque les matériaux magnétiques habituels ont des temps microscopiques si petits que leur criticalité est masquée par les temps expérimentaux de la trempe. Puisque dans ce chapitre nous avons présenté de forts indices qui montrent que le dumbbell model appartient à la classe d’universalité d’Ising 3D, c’est la criticalité de toute cette classe de modèles qui est accessible expérimentalement par l’étude des glaces de spin.

Classe d’universalité

Nous souhaitons discuter ici l’appartenance du dumbbell model à la classe d’universalité du modèle d’Ising 3D. Il y a deux effets principaux à observer. D’un côté, la cristallisation de monopôles brise la symétrie $\mathbb{Z}_2$ des sous-réseaux, c’est pourquoi on peut attendre effectivement que le système soit dans la classe d’universalité du modèle d’Ising 3D. De l’autre côté, les interactions à longue portée motiveraient plutôt des exposants critiques de champ moyen [Fisher, 1994]. Pour les liquides de Coulomb, la question a été tranchée en faveur de l’universalité d’Ising [Luijten *et al.*, 2002] ; mais pour ces derniers la symétrie du système est continue (et non discrète comme c’est le cas pour le dumbbell model qui est un modèle sur réseau). Pour une symétrie continue les interactions à longue portée sont écrantées par des corrélations de type Debye-Hückel qui ne brisent pas la symétrie continue. Le cas du dumbbell model est différent : sur réseau, c’est la brisure de la symétrie $\mathbb{Z}_2$ qui écranter les interactions longue portée (on peut penser

notamment au calcul de Madelung pour l'énergie du cristal ionique parfait); ce qui est un argument de poids en plus pour justifier la classe d'universalité d'Ising; et c'est effectivement celle que nous avons déterminée dans ce chapitre.

Le chapitre suivant s'intéresse à une autre dynamique hors équilibre, propre à la phase fluide.

Chapitre

5

Dynamique du dumbbell model à $\Delta = 0$ K après une trempe

Sommaire

5.1	Régime des paires non-contractibles	114
5.1.1	Glaces de spin à basse température	114
5.1.2	Paires non-contractibles	119
5.1.3	Dynamique dans le régime des paires non-contractibles . .	121
5.2	Vieillissement et corrélations hors équilibre	122
5.2.1	Vieillissement	123
5.2.2	Corrélations dans le régime des paires non-contractibles .	124
5.3	Relations de fluctuation-dissipation dans le régime des paires liées	126
5.3.1	Densité de charges	127
5.3.2	Énergie	131
5.3.3	Le cas de l'aimantation	133
5.4	Températures effectives	135
5.4.1	Robustesse des températures effectives	136
5.4.2	Mesures expérimentales	138
5.4.3	Quelle signification pour la température effective négative de l'énergie ?	139

On consacre ce dernier chapitre à l'étude d'un régime hors équilibre exhibé par [Castelnovo *et al.*, 2010]. Il concerne la phase glace de spin à potentiel chimique alterné Δ nul, qu'on trouve par exemple dans les glaces de spin conventionnelles $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Dans la première partie on présente le mécanisme microscopique conduisant à l'apparition de ce régime, ainsi que les temps caractéristiques associés. Les parties suivantes inscrivent ce chapitre dans la continuité des chapitres précédents puisqu'on caractérise ce régime hors équilibre par la violation des relations de fluctuation-dissipation. Les températures effectives qui ressortent de cette étude sont discutées, en commençant par leur robustesse face à des changements de paramètres extérieurs (température et potentiel chimique), puis leur signification, et pour finir leur pertinence expérimentale.

5.1 Régime des paires non-contractibles

Le régime hors équilibre en question s'obtient par piégeage de charges sur des tétraèdres voisins dans des configurations, dites non-contractibles, où le retournement du spin central ne conduit pas à l'annihilation de celles-ci. Ce régime, qu'on appelle « régime des paires liées » (ou « des paires non-contractibles »), s'obtient après une trempe thermique sous $T \leq 0,2$ K. Le potentiel chimique ν et le potentiel chimique alterné Δ n'ont pas d'influence sur cette température puisque, comme nous le verrons, le piégeage des charges est lié à l'interaction coulombienne entre celles-ci.

Avant d'aborder l'étude de ces trempes, on débute ce chapitre par une discussion préliminaire sur la dynamique du dumbbell model dans la phase glace de spin à l'équilibre à basse température.

5.1.1 Glaces de spin à basse température

On étudie le dumbbell model avec $\Delta = 0$ K et $\nu = -4,35$ K (qui correspond au cas de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), toujours par un algorithme de single spin flip Metropolis. La dynamique du système se reflète dans le comportement de l'autocorrélation temporelle normalisée des spins à l'équilibre. Cette corrélation $C_S(t)$ s'exprime par

$$C_S(t) = \frac{\langle S_i(0) S_i(t) \rangle - \langle S_i(0) \rangle \langle S_i(t) \rangle}{1 - \langle S_i(0) \rangle^2} \quad (5.1)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne une moyenne sur les configurations initiales et sur les spins dans chacune des configurations. Elle est montrée en figure 5.1 pour plusieurs températures. Son comportement est exponentiel, et la constante de temps τ associée suit une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/T} \quad (5.2)$$

avec ΔE la barrière énergétique typique à l'échelle microscopique. On obtient τ par un ajustement exponentiel des fonctions de corrélation de la figure 5.1, puis

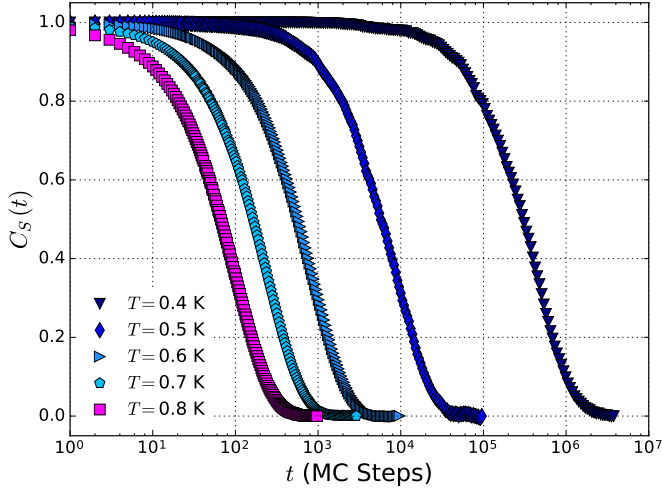


FIGURE 5.1 – **Autocorrélation temporelle de l'aimantation pour le dumb-bell model avec une dynamique de single spin flip Metropolis** (adimensionnée, voir équation (5.1)) à l'équilibre, pour différentes températures. Le comportement est très bien ajusté par une loi exponentielle, avec une constante de temps τ qui suit une loi d'Arrhénus, voir figure 5.2. Sous $T = 0,4$ K, la dynamique devient trop lente pour que nous puissions équilibrer le système en un temps raisonnable. La figure résulte d'une moyenne sur 10000 configurations initiales.

on trace $\ln \tau$ en fonction de $1/T$ dans la figure 5.2. L'ajustement de ces points par une droite permet l'obtention de

$$\Delta E = 6,7 \text{ K} \quad \text{et} \quad \tau_0 \approx 10^{-2} \text{ étapes Monte Carlo} \quad (5.3)$$

Cette barrière énergétique typique est en accord avec le résultat de [Jaubert et Holdsworth, 2011]. Dans ce papier, les temps de corrélation obtenus expérimentalement par [Snyder *et al.*, 2004] sont ajustés par une loi d'Arrhénus avec $\Delta E = 6,66$ K. Bien que la gamme de températures que nous avons explorée (de 1 K jusqu'à 0,4 K) concerne des températures plus petites que celle étudiées dans [Jaubert et Holdsworth, 2011] (entre 2 K et 1 K), nous obtenons une valeur de ΔE similaire.

Remarquons cependant que cette valeur de ΔE ne correspond pas au retournement d'un spin appartenant à deux tétraèdres 2in/2out. Ce dernier conduit en effet à la création de deux charges de signes opposés sur des sites voisins : l'énergie en jeu est donc

$$-2\nu + u(a) \approx 5,6 \text{ K} \quad (5.4)$$

où $u(a) = -3,07$ K est l'énergie potentielle coulombienne de deux charges de signes

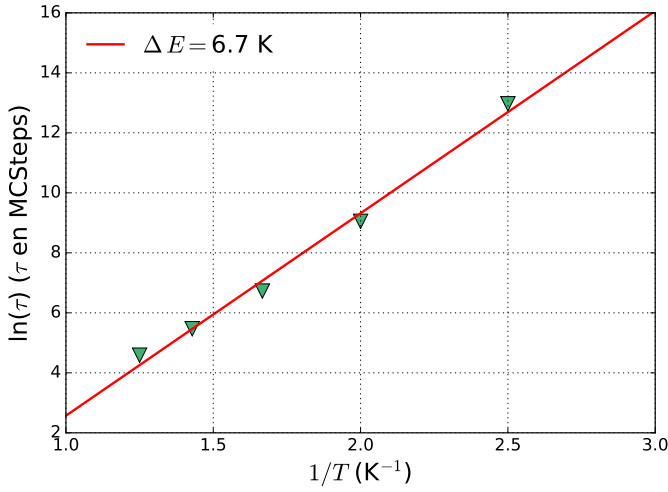


FIGURE 5.2 – **Comportement Arrhénius de la constante de temps exponentielle de l'autocorrélation temporelle de l'aimantation à l'équilibre thermique.** La constante de temps τ est obtenue par un ajustement exponentiel des fonctions d'autocorrélation temporelle figure 5.1. On a ensuite ajusté ces constantes de temps par une loi d'Arrhénius. Cet ajustement permet de dégager une barrière énergétique typique $\Delta E = 6,7$ K, cohérente avec la valeur obtenue précédemment par [Jaubert et Holdsworth, 2011].

opposés séparées de $a = 4,3$ Å, la distance entre deux sites du réseau diamant des centres des tétraèdres.

Interprétation de la barrière $\Delta E = 6,7$ K

Cette barrière énergétique est actuellement mal comprise. Elle s'insère entre deux régimes :

- à (très) basse température, on attend théoriquement¹ à ce que le coût d'une excitation élémentaire dans le système soit celui de la création d'une charge dans le dumbbell model : c'est donc directement le potentiel chimique $-\nu = 4,35$ K ;
- à plus haute température (au dessus de 1 K, au début du plateau du régime tunnel [Jaubert et Holdsworth, 2011] discuté au chapitre 1), la densité de charges est plus importante, l'interaction coulombienne est écrantée et on retrouve une physique du nearest neighbor spin ice model où le coût de création d'une charge est $2J_{\text{eff}} = 2,2$ K. Dans le formalisme des charges, cela revient à un potentiel chimique effectif ν_{eff} différent de ν du fait des

1. Aucune mesure expérimentale ne rend compte de cette barrière à notre connaissance.

interactions coulombiennes écrantées

$$\nu_{\text{eff}} = \nu - k_B T \ln \gamma \quad (5.5)$$

avec γ un coefficient d'activité [Kaiser *et al.*, 2018].

Un autre point de vue sur ces deux régimes est de dire que les charges sont confinées par les interactions coulombiennes à basse température (physique du dumbbell model), alors qu'elles sont déconfinées du fait de l'écrantage à plus haute température (et on retrouve une physique du nearest neighbor spin ice model). On s'attend par ce raisonnement au passage d'une loi d'Arrhénius avec $\Delta E = 2,2$ K vers une autre loi d'Arrhénius avec $\Delta E = 4,3$ K. Dans une gamme de températures intermédiaires, une troisième loi d'Arrhénius avec une barrière effective $\Delta E = 6,7$ K [Jaubert et Holdsworth, 2011] est difficilement interprétable. Une piste proposée repose sur une analogie avec les liquides surfondus, et utilise une loi de Vogel–Tammann–Fulcher plutôt qu'une loi d'Arrhénius [Kassner *et al.*, 2015].

Aux températures qui nous intéressent dans la suite (typiquement $T = 0,1$ K), une extrapolation de l'équation (5.2) suggère un temps typique

$$\tau(1 \text{ K}) = 3 \times 10^{27} \text{ étapes Monte Carlo} \quad (5.6)$$

ce qui montre que les degrés de liberté de spins équilibrés à cette température ont une dynamique extrêmement lente. Sur une échelle de temps accessible (10^8 étapes Monte Carlo), les spins sont ainsi gelés à l'équilibre.

Étudions maintenant l'évolution du système après une trempe thermique. Partant d'une configuration équilibrée à haute température (par exemple 1 K) où la densité de charges est 2×10^{-2} par tétraèdre, on trempe le système à $T = 0,1$ K. Le déplacement des charges déjà existantes ne nécessite pas de coût énergétique important. Au contraire même, le rapprochement d'une charge + et d'une charge – est favorable énergétiquement du fait de l'attraction coulombienne. A priori, les charges se rapprochent donc jusqu'à s'annihiler. La création d'une paire de charges coûte 5,6 K (équation (5.4)) et sa probabilité dans une dynamique de Metropolis est exponentiellement faible

$$e^{-5,6/0,1} \approx 10^{-25} \quad (5.7)$$

Pour des simulations de 3456 spins pendant 10^8 étapes Monte Carlo, ce processus n'intervient jamais. Ainsi, après la disparition de toutes les charges déjà existantes par diffusion / annihilation, le retournement d'un spin est si improbable que le système est mort².

Cette phase de diffusion / annihilation dure pendant un temps typique inversement proportionnel à la densité initiale (voir [Castelnovo *et al.*, 2010]), c'est-à-dire une centaine d'étapes Monte Carlo pour un système initialement thermalisé

2. Il faut mentionner néanmoins que cela est dû à la dynamique par single spin flip. La frustration des états fondamentaux permet en effet des mouvements collectifs de spins (la boucle minimale comprenant 6 spins) à coût énergétique nul.

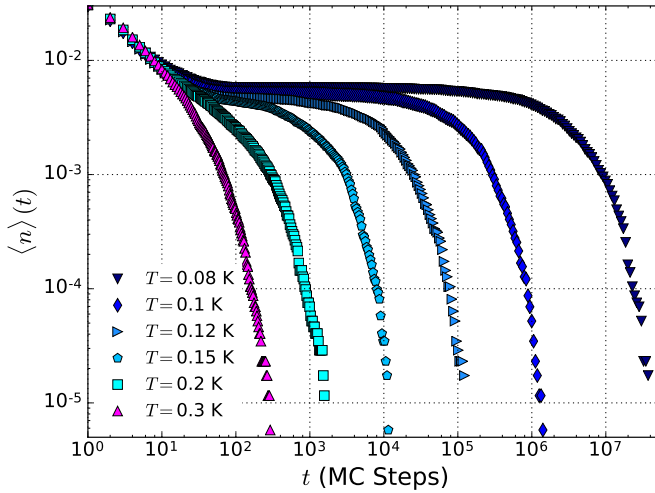


FIGURE 5.3 – **Densité de charges par tétraèdre pour le dumbbell model en fonction du temps après une trempe.** Le temps est en étapes Monte Carlo. Les configurations initiales de 3456 spins (et 1728 sites) sont équilibrées à 1 K. Elles subissent une trempe thermique à la température T au temps $t = 0$. La dynamique est un algorithme de single spin flip de Metropolis. Les courbes sont moyennées sur 10000 configurations initiales. La densité de monopôles doubles est nulle à ces températures dans nos simulations, il s'agit donc uniquement de monopôles simples. Les plateaux correspondent au régime des paires non-contractibles. Pour notre taille de système il y a en moyenne une à quatre paires non-contractibles dans le système. Le temps typique de fin du plateau est correctement reproduit par une loi d'Arrhénius avec une barrière énergétique $\Delta E = 1,47$ K. Cela est discuté ultérieurement dans le texte.

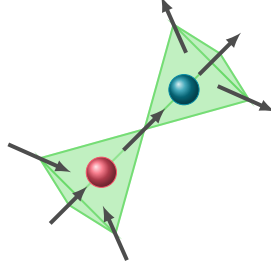


FIGURE 5.4 – **Schéma d'une paire non-contractible.** Le retournement du spin central conduit pour le tétraèdre du bas à une configuration 4in et pour celui du haut à une configuration 4out, et non à des configurations 2in/2out. Pour cette raison on qualifie la paire de « non-contractible ». Du fait de la création de doubles monopôles, le retournement a un coût énergétique d'environ $\Delta E = 17$ K, et sa probabilité est très faible : à $T = 0,1$ K, il vaut $e^{-\Delta E/T} \approx 10^{-74}$. Par ailleurs, la séparation spatiale des charges par le retournement d'un spin voisin nécessite d'aller contre l'attraction coulombienne. Par conséquent la paire de charges est piégée pendant un temps associé à la barrière coulombienne $\Delta E = 1,47$ K, voir [Castelnovo *et al.*, 2010]. On estime alors que le temps typique d'annihilation de la paire est $e^{\Delta E/T} \approx 10^6$ étapes Monte Carlo à $T = 0,1$ K, ce qui correspond au temps de sortie du plateau sur la figure 5.3.

à 1 K. C'est effectivement ce qui est observé en figure 5.3 pour $T = 0,3$ K. Dans cette figure, nous avons tracé la densité de charges par tétraèdre en fonction du temps pour plusieurs températures de trempe. On remarque qu'à plus basse température cependant, la densité de charges présente un plateau observé et compris par [Castelnovo *et al.*, 2010], qui est le sujet de ce chapitre.

5.1.2 Paires non-contractibles

Les plateaux observés dans la figure 5.3 résultent d'une situation microscopique identifiée par Castelnovo *et al.*

Lors du processus de diffusion des charges, celles-ci peuvent se retrouver piégées dans la configuration explicitée en figure 5.4, dite non-contractible.

Dans cette configuration, le retournement du spin commun aux deux tétraèdres conduit en effet à la création de deux doubles charges (4in et 4out). À titre indicatif, l'énergie en jeu dans le retournement du spin est

$$-8\nu + 4u(a) - (-2\nu + u(a)) \approx 17 \text{ K} \quad (5.8)$$

et sa probabilité dans une dynamique de Metropolis est

$$e^{-17/0,1} \approx 10^{-74} \quad (5.9)$$

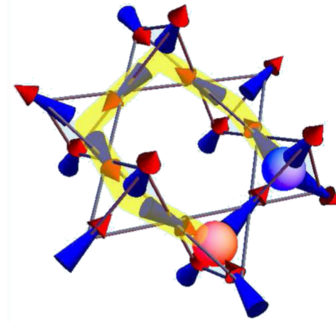


FIGURE 5.5 – **Mécanisme minimal conduisant à l’annihilation d’une paire non-contractible.** Il comporte cinq retournements de spin. L’éloignement spatial des pôles est cinétiquement bloqué par l’attraction coulombienne. La barrière coulombienne associée à la séparation maximale des charges lors de ce mécanisme est $\Delta E = 1,47$ K, que le système franchit par fluctuations thermiques. La figure est empruntée à [Castelnovo *et al.*, 2010].

ce qui le rend inexistant dans nos simulations.

L’annihilation de cette paire de charges nécessite donc une séparation spatiale puis une nouvelle approche par un spin différent. Le mécanisme minimal est présenté en figure 5.5, il requiert le retournement successif de 5 spins ; mais l’attraction coulombienne de deux charges les bloque cinétiquement. La barrière coulombienne associée vaut 1,47 K, estimée à partir de l’écartement spatial maximal entre les deux charges lors du processus minimal en figure 5.5. Le système la franchit par fluctuation thermique. L’origine du plateau pour la densité de charges à basse température de trempe s’explique entièrement par cette barrière coulombienne.

En traitant le franchissement de cette barrière comme le retournement d’un seul spin, son poids de Boltzmann à $T = 0,3$ K est

$$e^{-1,47/0,3} \approx 7 \times 10^{-3}. \quad (5.10)$$

Dans une dynamique Metropolis, il est suffisamment probable pour avoir lieu en un temps similaire à celui de diffusion / annihilation des autres charges. Il n’apparaît ainsi pas de plateau pour la densité de charge en fonction du temps. Au contraire, pour $T = 0,1$ K, ce poids devient

$$e^{-1,47/0,1} \approx 4 \times 10^{-7} \quad (5.11)$$

ce qui est approximativement l’ordre de grandeur de l’inverse du nombre d’étapes Monte Carlo nécessaire à la disparition du plateau à cette température, voir figure 5.3.

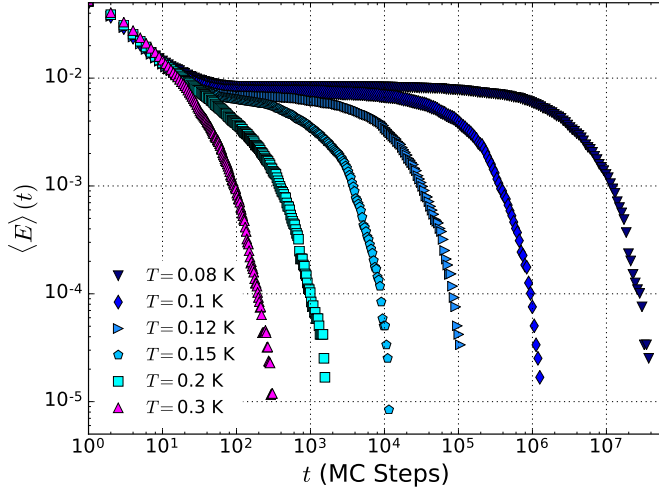


FIGURE 5.6 – **Énergie moyenne par tétraèdre pour le modèle dumbbell en fonction du temps (en étapes Monte Carlo).** Les conditions sont les mêmes que celles de la figure 5.3. L'énergie du système est gouvernée par l'énergie propre des paires non-contractibles (et non par les interactions à longue portée), ce qui explique la similarité entre le comportement de l'énergie et celui de la densité de monopôles en figure 5.3.

5.1.3 Dynamique dans le régime des paires non-contractibles

Dans la suite du chapitre on s'intéresse à trois observables, à savoir les spins, la densité de charges et l'énergie. Dans la partie suivante, nous les étudierons par leur fonction de corrélation. On commence ici par analyser leur trace temporelle. Précisons que, par continuité avec les chapitres précédents, nous utilisons le dumbbell model pour nos simulations, à la différence de l'article [Castelnovo *et al.*, 2010] dans lequel les simulations sont basées sur le dipolar spin ice model.

On montre en figure 5.6 l'énergie en fonction du temps dans les mêmes conditions que celles de la figure 5.3. On observe que l'énergie présente un comportement très similaire à celui de la densité de charge.

Cela est attendu dans le nearest neighbor spin ice model puisque l'énergie y est exactement proportionnelle au nombre de charges. Cependant le dumbbell model contient en plus du terme de potentiel chimique un terme coulombien à longue portée, qui ne semble pas affecter le comportement de l'énergie ici. Nous pouvons expliquer cela. Dans le régime des paires liées, les seules charges existantes sont piégées par paires non-contractibles. Ces paires sont a priori réparties aléatoirement dans le système puisqu'une fois piégées elles ne peuvent pas se déplacer. Pour une trempe depuis 1 K, la densité de paires non-contractibles se lit sur les plateaux la figure 5.3. Elle est de l'ordre de 5×10^{-3} . Dans nos simulations de

3456 spins, soit $N = 1728$ tétraèdres, on attend ainsi environ quatre paires piégées. Ce nombre faible justifie une approximation dipolaire de l'interaction entre deux paires. La distance typique entre elles est $L = a N^{1/3}$ et l'énergie est par conséquent³, en ordre de grandeur,

$$\frac{\mu_0 \mu^2}{\pi L^3} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ K} \quad (5.12)$$

où $\mu = 10 \mu_B$ est le moment magnétique associé aux spins. Cette énergie est trois ordres de grandeur plus faible que l'énergie intrinsèque des paires liées de 5,6 K, ce qui explique a posteriori que l'énergie d'interaction entre paires est négligeable devant leur énergie propre et que l'énergie totale a le même comportement que la densité de charges.

Le régime des paires liées est donc grossièrement représenté par un gaz de paires liées sans interaction. Le seul mécanisme en jeu est la fluctuation des spins voisins de ces paires liées, qui à terme conduit à l'annihilation de celles-ci, en un temps typique correspondant à une barrière d'attraction coulombienne à franchir par fluctuation thermique. Il est remarquable que ce régime s'interprète si aisément en terme de charges magnétiques alors que son interprétation dans le langage des spins est beaucoup moins directe. Par ailleurs, ce régime est entièrement dicté par l'interaction coulombienne à longue portée. C'est elle qui ralentit la séparation spatiale des charges. En un sens, l'existence des plateaux dans les simulations du dipolar spin ice model est un plaidoyer pour la pertinence du dumbbell model.

En gardant en tête notre volonté de caractériser cette dynamique fortement hors équilibre par la violation du théorème de fluctuation-dissipation, nous examinons dans la prochaine partie les fonctions de corrélation des observables densité de charges et énergie.

5.2 Vieillessement et corrélations hors équilibre

La dynamique du dumbbell model dans le régime des paires non-contractibles se manifeste notamment dans les fonctions de corrélation des observables. Nous avons vu que la vaste majorité des spins était complètement gelée aux températures de trempe qui nous intéressent, les seuls spins dynamiques étant ceux au voisinage des paires liées. Étant peu nombreux, leur trace dans la fonction d'autocorrélation temporelle de l'aimantation est minime et cette dernière n'évolue pas. C'est pourquoi dans cette partie nous nous concentrerons uniquement sur la densité de charges et l'énergie.

3. Par construction du dumbbell model la charge magnétique est en effet $Q = 2\mu/a$ (voir [Castelnovo *et al.*, 2008] et chapitre 1).

5.2.1 Vieillessement

On définit les fonctions de d'autocorrélation temporelle normalisées de la densité de charges et de l'énergie par

$$C_Q(t, t_w) = \frac{\langle |n_i|(t_w) |n_i|(t) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle \langle |n_i|(t) \rangle}{\langle |n_i|^2(t_w) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle^2} \quad (5.13)$$

avec $n_i = 0, \pm 1, \pm 2$ l'occupation des tétraèdres par des charges positives ou négatives, et

$$C_E(t, t_w) = \frac{\langle E(t_w) E(t) \rangle - \langle E(t_w) \rangle \langle E(t) \rangle}{\langle E^2(t_w) \rangle - \langle E(t_w) \rangle^2}. \quad (5.14)$$

Dans l'équation (5.13), l'observable est la densité de charge *en nombre*, d'où l'utilisation (ici et dans la suite du chapitre) de $|n_i|$.

Ces deux corrélations sont tracées en figures 5.7 pour plusieurs temps d'attente t_w , la trempe thermique de 1 K à $T = 0,12$ K étant effectuée à $t = 0$. L'abscisse est le temps $t - t_w$ écoulé depuis le temps d'attente. Les deux corrélations, pour la densité et l'énergie, sont à nouveau très similaires comme nous aurions pu l'attendre suite à nos remarques quant au fait que l'énergie totale est dominée par l'énergie propre des paires liées. D'après la figure 5.3, pour $T = 0,12$ K les paires liées s'annihilent en un temps typique de 10^5 étapes Monte Carlo (la densité de charges par tétraèdre passe sous 10^{-4} à ce temps). Ce temps correspond à celui pour lequel la corrélation tombe à 0 pour un temps d'attente t_w long, ce qui montre que la dynamique dans le régime des paires liées n'est gouvernée que par un seul temps caractéristique.

Le vieillissement du système s'étudie par les courbes correspondant à un temps d'attente plus petit. La corrélation fait ressortir deux temps caractéristiques : l'un lié à la disparition des paires contractibles, et l'autre lié à celle des paires non-contractibles. Commençons par la courbe pour $t_w = 0$. L'abscisse est alors directement le temps total depuis la trempe. À l'équilibre à 1 K, un système de 3456 spins contient en moyenne une trentaine de charges. Après la trempe, les charges se déplacent par le processus de diffusion/annihilation discuté précédemment. La dynamique associée est rapide et cela se traduit sur la fonction d'autocorrélation temporelle par une chute à 0 elle aussi rapide, en un temps typique de 10 étapes Monte Carlo qui est à mettre en regard du temps typique pour rentrer dans le régime des paires liées, voir les plateaux de la figure 5.3. Les courbes suivantes, pour $t_w = 2$ jusqu'à $t_w = 12$ étapes Monte Carlo capturent la même physique : sur l'exemple de $t_w = 2$, on atteint pour la corrélation un plateau en 10 étapes Monte Carlo qui correspond à nouveau à l'entrée dans le régime des paires liées. Pour $t_w \gtrsim 10$, les paires contractibles ont disparu et la dynamique est entièrement dictée par l'annihilation des paires non-contractibles. La chute de la corrélation vers 0 se fait aux alentours d'un temps typique de 10^5 étapes qui correspond bien pour $T = 0,12$ K au temps d'annihilation des paires liées. En d'autres termes, le vieillissement du système est trivial en ce sens qu'il est déjà entièrement capturé par les fonctions à un temps figure 5.3 et 5.6.

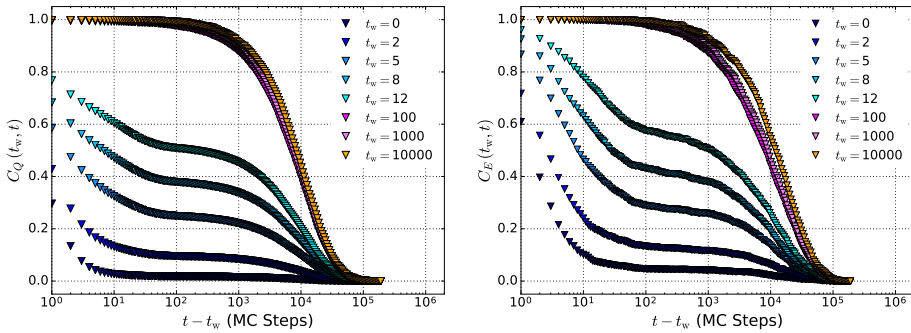


FIGURE 5.7 – **Autocorrélation temporelle après la trempe pour plusieurs temps d'attente t_w .** (Gauche) Pour la densité de charges. (Droite) Pour l'énergie. Les autocorrélation sont normalisées, voir les expressions (5.13) et (5.14). Le temps en abscisse est en étapes Monte Carlo. La trempe a lieu pour $t = 0$. Dès que t_w dépasse 100 étapes Monte Carlo (qui est le temps nécessaire au système pour atteindre le régime des paires liées), toutes les courbes deviennent similaires : la corrélation devient indépendante du temps d'attente t_w , comme dans un cas d'équilibre. Pour la figure, le système de 3456 spins est initialement à 1 K et la température de la trempe est $T = 0,12$ K. Les courbes sont obtenues par moyenne sur 1000 configurations initiales.

Remarquons que la disparition des paires liées ne concerne qu'un petit nombre de spins : le processus en jeu peut être qualifié de local. Cette situation est donc assez éloignée d'un comportement vitreux, où on s'attend à un système qui évolue vers l'équilibre de plus en plus lentement, les échelles spatiales en jeu étant de plus en plus grandes, et les échelles énergétiques très étendues. Dans notre cas, la dynamique est seulement dictée par un blocage cinétique des charges et une activation thermique des spins⁴. La seule échelle énergétique est la barrière coulombienne de séparation des charges liées, que nous souhaitons maintenant mesurer.

5.2.2 Corrélations dans le régime des paires non-contractibles

Nous observons sur la figure 5.7 qu'une fois le régime des paires liées atteint, pour $t_w > 100$, la corrélation est indépendante du temps d'attente t_w (dans la mesure où celui-ci est tel que $10^5 - t_w \approx 10^5$). En conséquence il est légitime de considérer les corrélations à un temps

$$C_Q(t - t_w) = \frac{\langle |n_i|(t_w) |n_i|(t - t_w) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle \langle |n_i|(t - t_w) \rangle}{\langle |n_i|^2(t_w) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle^2} \quad (5.15)$$

4. On entend par là que les seuls spins susceptibles de fluctuer sont ceux à proximité des paires liées.

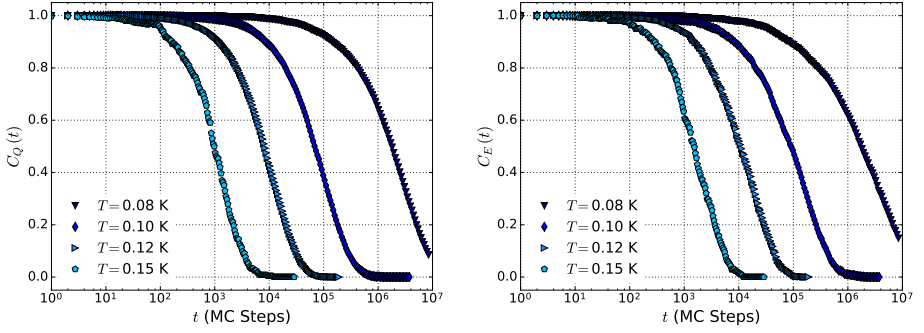


FIGURE 5.8 – **Autocorrélation temporelle dans le régime des paires liées.** (Gauche) Pour la densité de charges. (Droite) Pour l'énergie. L'autocorrélation est normalisée, voir les équations (5.15) et (5.16). Elles correspondent aux corrélations obtenues pour un temps d'attente $t_w = 2000$ étapes Monte Carlo, en fonction du temps, pour différentes températures de trempe. Les courbes sont obtenues par moyenne sur 1000 configurations initiales. Les corrélations suivent correctement un comportement exponentiel, les constantes de temps associées sont données en figure 5.9. Elles vérifient une loi d'Arrhénius avec un barrière énergétique ΔE compatible avec celle de [Castelnovo *et al.*, 2010].

et

$$C_E(t - t_w) = \frac{\langle E(t_w) E(t - t_w) \rangle - \langle E(t_w) \rangle \langle E(t - t_w) \rangle}{\langle E^2(t_w) \rangle - \langle E(t_w) \rangle^2} \quad (5.16)$$

tracées pour plusieurs températures de trempe dans les figures 5.8. En pratique on a pris pour ces figures $t_w = 2000$ étapes Monte Carlo.

Plus la température de trempe est basse moins les fluctuations thermiques sont importantes, ce qui allonge le temps nécessaire au franchissement de la barrière coulombienne. Les corrélations sont correctement ajustées par une loi exponentielle ce qui permet l'extraction d'une constante de temps τ pour chacune des deux observables densité et énergie. Ces constantes de temps vérifient une loi d'Arrhénius, voir figure 5.9.

Les barrières énergétiques obtenues sont $\Delta E = 1,3$ K pour la densité de charges et $\Delta E = 1,2$ K pour l'énergie. Elles sont cohérentes avec la valeur 1,47 K proposée par [Castelnovo *et al.*, 2010]. Notons que ces auteurs décrivent en fait une distribution de barrières énergétiques d'écart-type de 0,1 K attribué à la présence d'autres paires non-contractibles dans le système. Le faible écart entre nos valeurs et celle des auteurs est de l'ordre de cet élargissement.

À ce stade nous avons retrouvé dans le dumbbell model toute la physique du régime hors équilibre des paires liées, déjà observé dans le cas du dipolar spin ice model. C'est un résultat en soi remarquable puisque dans le cadre du dipolar spin ice model les états 2in/2out voient leur dégénérescence levée et donnent lieu à une largeur de bande d'environ 0,1 K (voir chapitre 1), qui est de l'ordre de grandeur

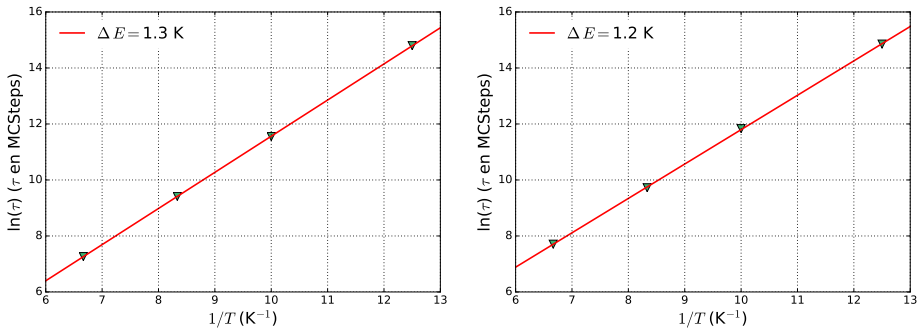


FIGURE 5.9 – **Comportement Arrhénius de la constante de temps exponentielle de l'autocorrélation temporelle dans le régime des paires liées.** (Gauche) Pour la densité de charges. (Droite) Pour l'énergie. La constante de temps τ est obtenue par un ajustement exponentiel des fonctions d'autocorrélation temporelle figure 5.8. On a ensuite ajusté ces constantes de temps par une loi Arrhénius. Cet ajustement permet de dégager une barrière énergétique typique $\Delta E = 1,3$ K pour la densité de charges (resp. 1,2 K pour l'énergie), en accord raisonnable avec la barrière énergétique $\Delta E = 1,47$ K qui dicte la disparition des paires non-contractibles, voir [Castelnovo *et al.*, 2010].

des températures que nous utilisons. Le fait que cette levée de dégénérescence n'ait pas d'impact sur les temps typiques de corrélation confirme la pertinence du dumbbell model dans le cadre du régime des paires liées.

La suite du chapitre concerne notre contribution à l'étude de cette physique. Plus particulièrement, nous apportons un point de vue inédit sur la dynamique des glaces de spin dans le régime des paires liées. Après l'avoir précédemment abordé par les fonctions de corrélation, nous présentons dans la partie suivante les graphiques de fluctuation-dissipation qui nous ont permis d'aboutir à des températures effectives pour les trois observables d'intérêt : les spins, la densité de charges et l'énergie.

5.3 Relations de fluctuation-dissipation dans le régime des paires liées

Cette partie contient notre contribution à l'étude du régime des paires liées. Nous y exposons l'obtention de graphiques de fluctuation-dissipation (réponse vs. corrélation) et la mesure de températures effectives par le rapport de fluctuation-dissipation, les principes généraux de ces méthodes et leur intérêt ayant été détaillés au chapitre 2. Nous avons pour cela implémenté la méthode sans champ (voir chapitre 2 également), qui permet de calculer les fonctions de réponse sans

avoir à appliquer un champ extérieur. Grâce à celle-ci, les fonctions de réponses des différentes observables d'intérêt peuvent être calculées dans la même simulation en construisant les fonctions auxiliaires dont nous rappelons la définition pour une observable A :

$$\mathcal{R}_A(t, t_w) = \sum_{t'=t_w}^t \mathcal{Z}_A(t') \quad (5.17)$$

où la somme porte sur toutes les tentatives de retournement de spin, avec

$$\mathcal{Z}_A(t') = \begin{cases} +\beta \Delta A & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est accepté} \\ -\frac{\beta \Delta A}{e^{\beta \Delta \mathcal{H}} - 1} & \text{si } \Delta \mathcal{H} \geq 0 \text{ et le } \textit{spin flip} \text{ est rejeté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.18)$$

avec A l'observable étudiée et $\mathcal{H}$ l'hamiltonien du système. L'application aux trois observables S_i , $|n_i|$ et E est explicitée au chapitre 2 (à nouveau nous étudions la densité de charges *en nombre* d'où l'utilisation de $|n_i|$ et non n_i). En pratique, malgré cette méthode novatrice, le calcul des fonctions de réponse est plus difficile que celui des corrélations, ce qui explique l'augmentation du nombre de configurations initiales utilisées : nous sommes passé à 40000 pour les moyennes statistiques (au lieu de 1000 pour les corrélations précédemment présentées).

L'obtention des fonctions de réponse permet leur comparaison aux fonctions de corrélation à un temps (figure 5.8) dans des graphiques dits de fluctuation-dissipation. Nous explicitons ces derniers successivement pour les trois observables, en commençant par la densité de charges.

5.3.1 Densité de charges

Pour la densité de charges, le graphique de fluctuation-dissipation est le tracé paramétrique de f telle que

$$T \frac{\langle |n_i|(t) \mathcal{R}_{|n_i|}(t, t_w) \rangle}{\langle |n_i|^2(t) \rangle - \langle |n_i|(t) \rangle^2} = f \left(1 - \frac{\langle |n_i|(t_w) |n_i|(t) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle \langle |n_i|(t) \rangle}{\langle |n_i|^2(t) \rangle - \langle |n_i|(t) \rangle^2} \right) \quad (5.19)$$

qu'on réécrit

$$T \tilde{\chi}_Q = f(1 - \tilde{C}_Q) \quad (5.20)$$

où la réponse $\tilde{\chi}_Q$ est donnée par

$$\tilde{\chi}_Q(t, t_w) = \frac{\langle |n_i|(t) \mathcal{R}_{|n_i|}(t, t_w) \rangle}{\langle |n_i|^2(t) \rangle - \langle |n_i|(t) \rangle^2} \quad (5.21)$$

et la corrélation $\tilde{C}_Q$ par

$$\tilde{C}_Q(t, t_w) = \frac{\langle |n_i|(t_w) |n_i|(t) \rangle - \langle |n_i|(t_w) \rangle \langle |n_i|(t) \rangle}{\langle |n_i|^2(t) \rangle - \langle |n_i|(t) \rangle^2} \quad (5.22)$$

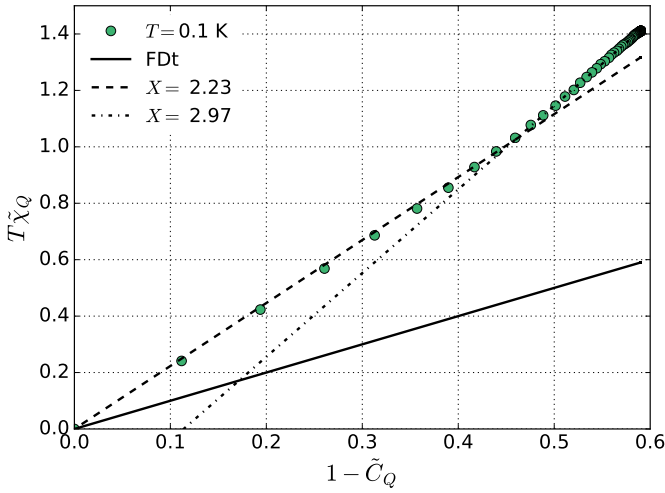


FIGURE 5.10 – Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour la densité de charges. Le paramètre est le temps d'attente t_w . Le temps d'attente débute à $t_w = 500$ étapes Monte Carlo après la trempe. Le temps total est fixé $t = 3,6 \times 10^5$ étapes Monte Carlo. Les points résultent d'une moyenne sur 40000 configurations initiales de 3456 spins. La température de trempe est $T = 0,1$ K. On distingue deux régimes. Pour les temps d'attente longs (corrélacion proche de 1), le rapport de fluctuation-dissipation $X = 2,23$ est obtenu par un ajustement linéaire des dix premiers points. Ils correspondent aux temps entre $t_w = 10^5$ et $3,6 \times 10^5$ étapes Monte Carlo. La température effective correspondante est $T_{\text{eff}} = T/X \approx 0,04$ K. Pour les temps d'attente courts (corrélacion faible), le rapport de fluctuation-dissipation $X = 2,97$ est obtenu par un ajustement linéaire des 80 derniers points. Ils correspondent aux temps entre $t_w = 500$ et 2×10^4 étapes Monte Carlo. La température effective correspondante est $T_{\text{eff}} = T/X \approx 0,03$ K.

Remarquons que nous étudions la densité locale $|n_i|$ et non la densité globale $\rho = (1/N_0) \sum_i |n_i|$. Dans les fonctions de corrélacions, les deux ne sont pas similaires puisque le deuxième choix contient des termes croisés $\langle |n_j| |n_i| \rangle$, absents dans l'équation (5.22). Nous avons en fait étudié les deux quantités et remarqué qu'elles conduisent au même rapport de fluctuation-dissipation. Pour des raisons de statistiques meilleures, nous ne présentons que les résultats pour l'observable locale $|n_i|$.

Ici la réponse $\tilde{\chi}_Q$ représente la réponse de la densité de charges à un changement de potentiel chimique, qui est le champ conjugué à cette observable.

Hors équilibre, les fonctions de réponse et de corrélacion sont a priori des fonctions des deux temps t et t_w . Ces deux temps ne jouent pas du tout le même rôle, et par conséquent le tracé paramétrique de la réponse en fonction de la

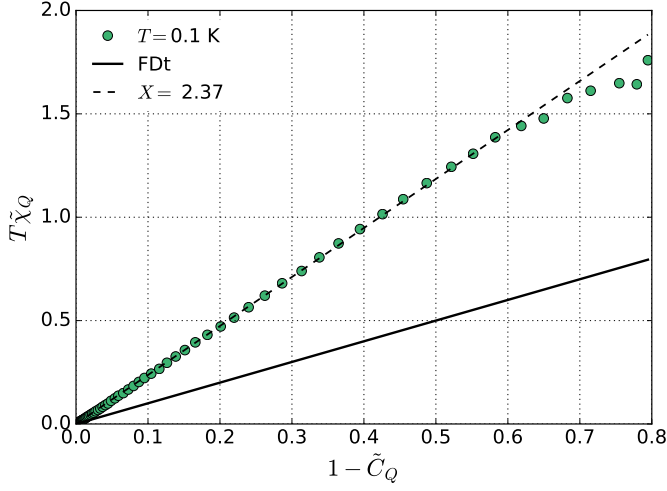


FIGURE 5.11 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour la densité de charges.** Le paramètre est le temps total t . Le temps d'attente t_w est fixé ($t_w = 500$ étapes Monte Carlo). Le temps total maximal est $t = 8 \times 10^5$. Les points résultent d'une moyenne sur 10000 configurations initiales. La température de trempe est $T = 0,1$ K. Le rapport de fluctuation-dissipation $X = 2,37$ est obtenu par un ajustement linéaire des points jusqu'à l'abscisse 0,6. La température effective est $T_{\text{eff}} = T/X \approx 0,04$ K, identique à celle obtenue aux temps longs en utilisant le temps d'attente t_w comme paramètre, voir figure 5.10.

corrélation dépend a priori du choix du temps utilisé comme paramètre. Nous présentons les résultats associés à chacun de ses deux choix. Le graphique de fluctuation-dissipation est tracé en figure 5.10 avec t_w comme paramètre ; et en figure 5.11 avec t comme paramètre. Notons que la méthode sans champ est déterminante pour le choix de t_w comme paramètre : sans elle, il faudrait un jeu de simulation par t_w puisqu'alors un champ extérieur doit être appliqué à chaque t_w .

Commençons par discuter la figure 5.10 avec t_w comme paramètre. On observe deux zones de linéarité, conduisant chacune à deux rapports de fluctuation-dissipation proches. Par un ajustement linéaire des courbes nous les mesurons à $X = 2,23$ aux temps d'attente courts et $X = 2,97$ aux temps d'attente longs, avec une incertitude $\pm 0,01$ estimée en faisant varier la zone d'ajustement.

Aux temps longs la température effective de la densité de charges (voir chapitre 2) est

$$T_{\text{eff},Q} = T/X \approx 0,04 \text{ K} \quad (5.23)$$

Les charges apparaissent plus « froides » qu'à l'équilibre, ce qui reflète l'idée qu'elles sont piégées par paires. À l'équilibre en effet, la densité de charges à cette

température est extrêmement faible mais dans un système thermodynamique très grand (beaucoup plus grand que dans nos simulations) le nombre de charges n'est pas nul. Puisque les charges se déplacent à bas coût énergétique, une seule charge libre peut décorrélérer fortement la densité locale n_i sur beaucoup de sites. Au contraire, dans un système de taille finie, de telles charges libres n'existent pas et seules les charges liées sont susceptibles de (peu) fluctuer par retournement des spins aux alentours. Par ce raisonnement, ces dernières apparaissent ainsi effectivement plus froides que des charges libres à l'équilibre.

Pour cette raison, les systèmes que nous simulons numériquement sont doublement hors équilibre :

- la densité de charges est plus élevée qu'à l'équilibre thermodynamique du fait des charges liées qui survivent grâce à une contrainte géométrique ;
- les seules charges existantes sont les charges liées : aucune charge libre n'existe dans un système aussi petit (3456 spins pour nos simulations).

Le deuxième point souligne le fait que la disparition des charges liées n'est pas un retour vers l'équilibre pour lequel on retrouverait le théorème de fluctuation-dissipation $X = 1$, mais un crossover vers un système complètement mort, correspondant à un système thermodynamique d'équilibre à température nulle.

Dans la figure 5.10, aux temps d'attente courts (corrélations petites) la température effective est estimée à

$$T_{\text{eff},Q} = T/X \approx 0,03 \text{ K} \quad (5.24)$$

laissant suggérer des charges encore plus « froides » qu'aux temps longs. Cela s'explique par le fait que partant d'un temps d'attente petit, les charges liées ont le temps de disparaître, laissant place à un régime de plus en plus mort à mesure que celles-ci s'annihilent. De nouveau nous retrouvons l'idée que la petite taille du système dans nos simulations interdit l'existence de charges libres à cette température, et par conséquent la densité $|n_i|$ ne peut évoluer que grâce aux charges liées. Lorsque celles-ci n'existent plus, le système est mort et n'évolue plus.

Cela se confirme par le fait que le crossover entre les deux régimes, temps d'attente longs et temps d'attente courts, a lieu justement pour un temps typique de 10^5 étapes Monte-Carlo qui correspond au décrochage depuis le plateau des figures 5.3 et 5.6.

Il est néanmoins rassurant de constater que cette valeur est en accord avec celle obtenue en utilisant t comme paramètre, figure 5.11. Le rapport de fluctuation-dissipation dans ce cas est $X = 2,37$; et il conduit à une température effective similaire $T_{\text{eff},Q} = T/X \approx 0,04 \text{ K}$. Cela nous conforte dans notre discussion précédente sur les fonctions de corrélation, où nous avons justifié qu'elles sont des fonctions à un temps $t - t_w$ dans le régime des paires liées. Pour cette raison on pouvait s'attendre à obtenir le même rapport X pour t et t_w comme paramètre ; et c'est effectivement ce que nous avons vérifié.

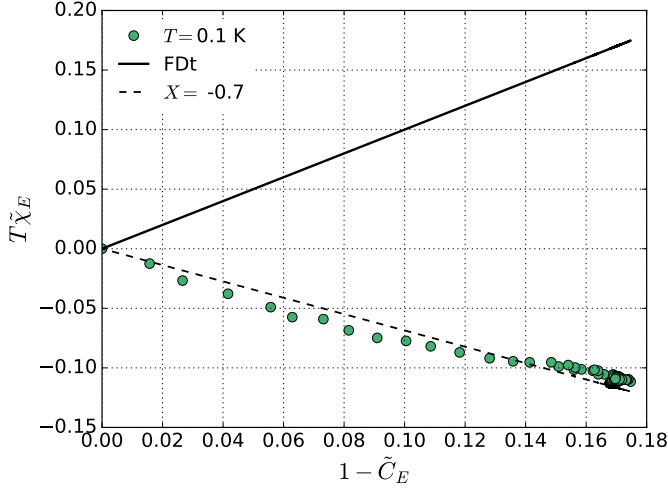


FIGURE 5.12 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l'énergie. Le paramètre est le temps d'attente t_w .** Les conditions sont les mêmes que pour la figure 5.10. La température effective pour l'énergie est $T_{\text{eff}} = T/X \approx -0,14$ K.

Jusqu'à maintenant, nous avons observé un comportement similaires entre les observables énergie et densité de charges, qu'il s'agisse de leur trace temporelle ou de leur fonction de corrélation. Dans la partie suivante nous montrons qu'il n'en est rien pour les fonctions de réponse.

5.3.2 Énergie

Les graphiques de fluctuation-dissipation pour l'énergie sont obtenus en traçant

$$T \frac{\langle E(t) \mathcal{R}_E(t, t_w) \rangle}{\langle E^2(t) \rangle - \langle E(t) \rangle^2} = f \left(1 - \frac{\langle E(t_w) E(t) \rangle - \langle E(t_w) \rangle \langle E(t) \rangle}{\langle E^2(t) \rangle - \langle E(t) \rangle^2} \right) \quad (5.25)$$

qu'on réécrit

$$T \tilde{\chi}_E = f(1 - \tilde{C}_E) \quad (5.26)$$

où les notations sont similaires à celles des équations (5.21) et (5.22). La réponse correspond ici à la réponse de l'énergie à une variation de température (à l'équilibre, ce serait la capacité calorifique). Les deux courbes résultantes du choix de t_w ou t comme paramètre sont représentées en figure 5.12 et 5.13 respectivement. Elles concernent la même trempe que précédemment, de 1 K à $T = 0,1$ K.

L'énergie étant une observable globale, les statistiques sont plus mauvaises que pour la densité de charges (ou les moyennes statistiques portent sur les configura-

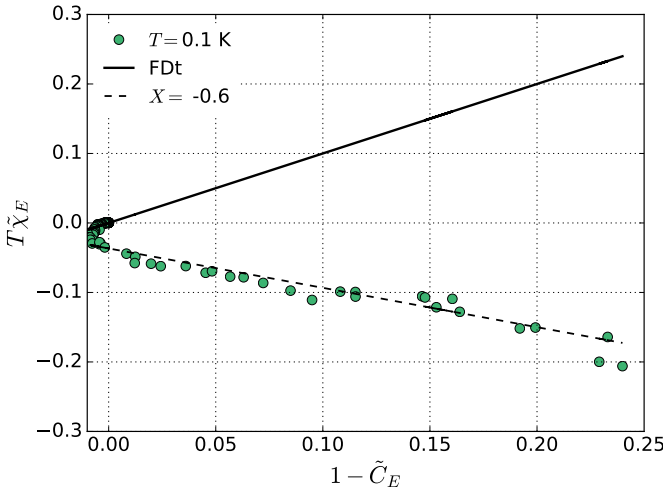


FIGURE 5.13 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l'énergie. Le paramètre est le temps total t .** Les conditions sont les mêmes que pour la figure 5.11. La température effective pour l'énergie est $T_{\text{eff}} = T/X \approx -0,17$ K, identique à celle obtenue à t fixé figure 5.12.

tions initiales et sur les sites du réseau diamant des centres des tétraèdres) ; mais nous n'avons pas pu augmenter le nombre de configurations initiales utilisées, les temps de simulations étant déjà conséquents pour 40000 configurations initiales.

Malgré les statistiques inférieures, on observe raisonnablement un comportement linéaire. Le rapport de fluctuation-dissipation est estimé à $X = -0,7$ lorsque t_w est utilisé comme paramètre, et à $X = -0,6$ lorsque t l'est. L'incertitude sur ces rapports est estimée à $\pm 0,1$ en déplaçant la zone d'ajustement linéaire. Les deux valeurs conduisent respectivement aux températures effectives

$$T_{\text{eff},E} = T/X \approx -0,17 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_{\text{eff},E} = T/X \approx -0,14 \text{ K} \quad (5.27)$$

qui sont similaires, ce qui conforte une nouvelle fois que la dynamique hors équilibre dépend ici seulement d'un temps $t - t_w$.

Il est remarquable que la température effective soit ici négative. C'est pourquoi nous réservons une discussion sur la signification d'une telle température négative (dans notre contexte) pour la partie suivante. Ici, nous l'expliquons d'un point de vue pragmatique en soulignant que plus la température de trempe est élevée, moins il y a de charges piégées. L'affirmation est intuitive et s'observe dans la figure 5.3 : les différents plateaux sont de plus en plus hauts⁵ à mesure que la température de trempe diminue. Or, nous avons déjà mentionné que l'énergie est

5. L'échelle logarithme n'est pas la plus adéquate pour cette observation.

dominée par l'énergie propre des paires liées. Par conséquent moins il y a de paires liées plus l'énergie totale dans ce régime est faible. Ceci permet de conclure que plus la température de trempe augmente, plus l'énergie diminue. C'est impossible à l'équilibre puisque cela correspondrait à une capacité calorifique négative. Hors équilibre cependant, c'est une conséquence du fait que la dynamique d'annihilation des charges dans le régime des paires liées est cinétiquement bloquée. La réponse de l'énergie à une augmentation de température est donc négative. Dans le langage des relations de fluctuation-dissipation, on obtient une température effective négative.

Malgré un comportement temporel et des corrélations très similaires, nous avons constaté ici une différence notable entre le comportement de la densité de charges et de l'énergie, ce qui justifie a posteriori leur étude individuelle.

L'aimantation avait été laissée de côté car sa fonction de corrélation n'évoluait que très peu dans le régime des paires liées, de l'ordre de 1%. Nous nous sommes néanmoins intéressé à ses graphiques de fluctuation-dissipation.

5.3.3 Le cas de l'aimantation

Toujours pour la même trempe de 1 K à 0,1 K, les graphiques de fluctuation-dissipation sont les tracés de

$$T \frac{\langle S_i(t) \mathcal{R}_{S_i}(t, t_w) \rangle}{1 - \langle S_i(t) \rangle^2} = f \left(1 - \frac{\langle S_i(t_w) S_i(t) \rangle - \langle S_i(t_w) \rangle \langle S_i(t) \rangle}{1 - \langle S_i(t) \rangle^2} \right) \quad (5.28)$$

ou encore

$$T \tilde{\chi}_S = f(1 - \tilde{C}_S) \quad (5.29)$$

où les notations sont similaires à celles des équations (5.21) et (5.22). Remarquons que nous étudions S_i et non $M = (1/N) \sum_i S_i$. Dans les fonctions de corrélation, les deux ne sont pas similaires puisque le deuxième choix contient des termes croisés $\langle S_j S_i \rangle$, absents dans notre cas. Nous avons en fait étudié les deux quantités et remarqué qu'elles conduisent au même rapport de fluctuation-dissipation. Pour des raisons de statistiques meilleures, nous ne présentons que les résultats pour l'observable locale S_i .

La réponse désigne ici le changement d'aimantation dans l'axe [100] suite à l'application d'un champ magnétique selon le même axe. Les courbes correspondantes sont exposées en figure 5.14 avec t_w comme paramètre et en figure 5.15 avec t . Les rapports de fluctuation-dissipation obtenus sont respectivement $X = 0,68$ et $X = 0,71$ avec une incertitude $\pm 0,02$ estimée en faisant varier la zone d'ajustement. Ces deux valeurs conduisent à des températures effectives similaires

$$T_{\text{eff},S} = T/X \approx 0,15 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_{\text{eff},S} = T/X \approx 0,14 \text{ K} \quad (5.30)$$

dans la zone de linéarité. On remarque cependant dans les deux cas une concavité des données, assez marquée lorsque t est utilisé comme paramètre.

Les degrés de liberté de spins sont donc plus « chauds » qu'à l'équilibre puisque $X < 1$. Cette constatation est en adéquation avec la physique du régime des paires

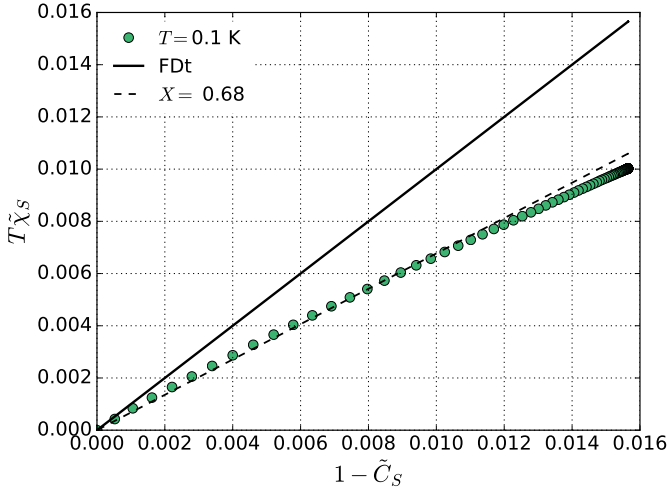


FIGURE 5.14 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l’aimantation.** Le paramètre est le temps d’attente t_w . Les conditions sont les mêmes que pour la figure 5.10. La température effective pour l’aimantation est $T_{\text{eff}} = T/X \approx 0,15$ K. La dynamique des spins n’est gouvernée que par les quelques spins aux alentours des paires liées, tous les autres étant gelés. La corrélation ne diminue donc que très peu lorsque le système quitte le régime des paires non-contractibles.

liées discutée en début de chapitre. En effet, à l’équilibre à 0,1 K, le nombre moyen de charges peut être estimé par le facteur de Boltzmann

$$e^{\nu/T} \approx 10^{-19} \quad (5.31)$$

avec $\nu = -4,35$ K. Dans une simulation numérique de 1728 sites, il est raisonnable d’estimer qu’il n’y a donc aucune charge. Or, dans une configuration vide de charge, le retournement d’un spin conduit à la création de deux charges de signes opposés sur sites voisins pour une énergie totale $-2\nu + u(a) = 5,6$ K déjà évaluée (équation (5.4)). La probabilité de ce retournement par étape Monte Carlo à $T = 0,1$ K est donc de l’ordre de

$$e^{-(2\nu + u(a))/T} \approx 10^{-25}. \quad (5.32)$$

En comparaison, le retournement d’un spin au voisinage d’une paire liée, explicité en figure 5.16, a un coût énergétique uniquement lié à l’énergie potentielle coulombienne à fournir pour séparer les charges d’une distance de l’ordre de celle entre deux sites plus proches voisins

$$u(2a) - u(a) = -\frac{1}{2} u(a) = 1,53 \text{ K} \quad (5.33)$$

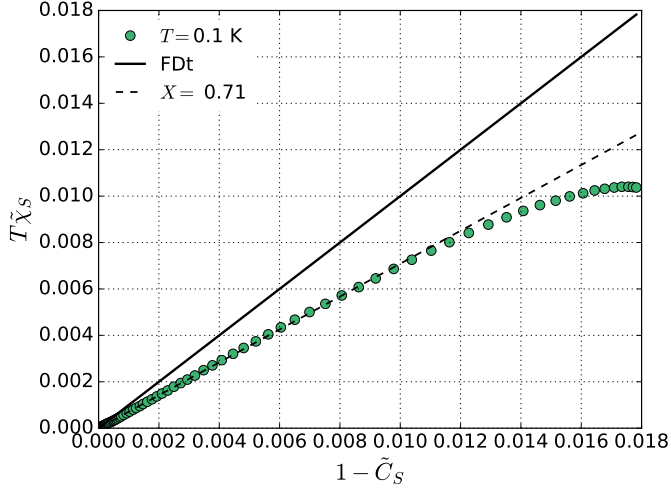


FIGURE 5.15 – **Tracé paramétrique de fluctuation-dissipation pour l'aimantation.** Le paramètre est le temps total t . Les conditions sont les mêmes que pour la figure 5.11. La température effective pour l'aimantation est $T_{\text{eff}} = T/X \approx 0,14$ K, identique à celle obtenue à t_w figure 5.14. La courbe présente une concavité assez marquée à temps long, qui correspondrait à des spins de plus en plus chauds.

La probabilité de ce retournement par étape Monte Carlo est alors

$$e^{-(u(2a)-u(a))/T} \approx 10^{-6} \quad (5.34)$$

sans commune mesure avec l'équation (5.32). Dans le régime des paires liées, les spins au voisinage de ces dernières fluctuent donc beaucoup plus qu'à l'équilibre. Le fait qu'une telle différence de probabilité ne se traduise que par un facteur $3/2$ entre la température effective et la température du thermostat est dû au petit nombre de paires liées et donc au petit nombre de spins effectivement susceptibles de fluctuer.

5.4 Températures effectives

Après avoir obtenu les graphiques de fluctuation-dissipation pour nos trois observables d'intérêt et en avoir extrait les températures effectives correspondantes, nous établissons dans cette dernière partie la robustesse (ou non) de ces températures effectives suite à un changement de la température de trempe T ou du potentiel chimique ν , avant de discuter l'intérêt et la pertinence expérimentale de celles-ci.

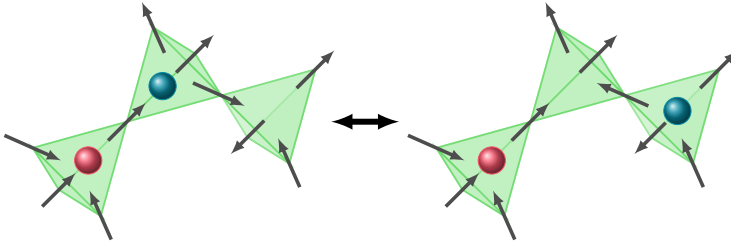


FIGURE 5.16 – **Retournement d'un spin au voisinage d'une paire non-contractible.** Le retournement du spin ne nécessite pas la création de charge. Son coût énergétique provient donc uniquement de la séparation spatiale des charges sur une distance typique de l'ordre de la distance entre sites plus proches voisins $a = 4,3$ Å, soit $\Delta E \approx -u(a)/2 = 1,53$ K. La probabilité d'un tel retournement par étapes Monte Carlo est estimée à 10^{-6} , considérable devant celle du retournement d'un spin loin d'une paire liée, évaluée à 10^{-25} .

5.4.1 Robustesse des températures effectives

Afin d'établir la robustesse d'une description de la dynamique dans le régime des paires liées par le rapport de fluctuation-dissipation X , nous avons évalué sa variation lorsque la température de trempe est changée. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.1.

Si le rapport de fluctuation-dissipation $X = T/T_{\text{eff}}$ est similaire pour les différentes températures de trempe pour les spins et la densité de charges, ce n'est clairement pas le cas pour l'énergie.

Ceci est également constaté lorsque c'est le potentiel chimique qui est changé. Dans ces seconds jeux de simulations numériques, les configurations initiales sont équilibrées à 1 K et à $\nu = -4,35$ K; $-2,60$ K; $-2,52$ K respectivement, et la trempe est à nouveau une trempe thermique de 1 K à 0,1 K. Les potentiels chimiques utilisés sont tous dans la zone de la phase fluide du dumbbell model puisqu'à $T = 0$ K, le potentiel chimique à la transition de cristallisation est en effet $\nu_l = -2,514$ K (voir chapitre 3). Les résultats sont compilés dans le tableau 5.2.

Le rapport de fluctuation-dissipation X s'avère donc constant pour les spins et les charges dans le diagramme (T, ν) . C'est pourquoi nous affirmons que cette étude rend légitime la notion de température effective pour ces observables, celle-ci ne dépendant pas des paramètres de la trempe pourvu que le système entre dans le régime des paires liées.

Ce n'est néanmoins pas le cas pour l'énergie, ce qui nous amène à considérer la description de cette observable par une température effective comme étant non pertinente. Malgré cela, le signe négatif de $T_{\text{eff},E}$ est intéressant en lui-même et sera discuté dans la suite. Remarquons également que plus la température de la trempe est élevée, plus le régime des paires liées est court (voir figure 5.3).

Observables	$T_{\text{eff}} (T = 0,1 \text{ K})$	$T_{\text{eff}} (T = 0,12 \text{ K})$	$T_{\text{eff}} (T = 0,15 \text{ K})$
Énergie	$-1,7 T$	$-0,4 T$	$-0,2 T$
Spins	$1,4 T$	$1,3 T$	$1,2 T$
Charges	$0,42 T$	$0,42 T$	$0,45 T$

TABLE 5.1 – **Températures effectives pour différentes températures de trempe avec $\nu = -4,35 \text{ K}$.** Les températures effectives sont obtenues par un ajustement linéaire des graphiques de fluctuation-dissipation avec t variable et t_w fixé. Les conditions sont similaires à celles de la figure 5.11. Les incertitudes sur les températures effectives sont obtenues en faisant varier la zone d'ajustement. Elles sont évaluées à $\pm 0,2 T$ pour l'énergie, à $\pm 0,1 T$ pour les spins (la courbe présente une concavité marquée aux temps longs) et à $\pm 0,04 T$ pour les charges.

Observables	$T_{\text{eff}} (\nu = -4.35 \text{ K})$	$T_{\text{eff}} (\nu = -2,60 \text{ K})$	$T_{\text{eff}} (\nu = -2.52 \text{ K})$
Énergie	$-1,7 T$	$-0,2 T$	$-0,2 T$
Spins	$1,4 T$	$1,5 T$	$1,5 T$
Charges	$0,42 T$	$0,44 T$	$0,44 T$

TABLE 5.2 – **Températures effectives à différents potentiels chimiques après une trempe à $T = 0,1 \text{ K}$.** Les températures effectives sont obtenues par un ajustement linéaire des graphiques de fluctuation-dissipation avec t variable et t_w fixé. Les conditions sont similaires à celles de la figure 5.11. Les configurations initiales sont équilibrées $T = 1 \text{ K}$ et à ν . La valeur $\nu = -2,52 \text{ K}$ est juste au dessus du potentiel chimique de la transition de cristallisation $\nu_l = -2,514 \text{ K}$, voir chapitre 3. Les incertitudes sur les températures effectives sont obtenues en faisant varier la zone d'ajustement. Elles sont évaluées à $\pm 0,2 T$ pour l'énergie, à $\pm 0,1 T$ pour les spins (la courbe présente une concavité marquée aux temps longs) et à $\pm 0,04 T$ pour les charges.

En augmentant la température de la trempe, le piégeage de ces paires finit par disparaître (pour $T > 0,2$ K typiquement), et par conséquent l'énergie doit retrouver une réponse *positive* à l'augmentation de température. L'augmentation progressive de X_E à mesure que T augmente dans le tableau 5.1 se comprend alors comme un retour vers une valeur positive de X_E .

On dresse dans la suite un rapide bilan général de notre étude du régime des paires liées par les relations de fluctuation-dissipation.

5.4.2 Mesures expérimentales

La notion de température effective, quelque soit la manière par laquelle elle est introduite (dans notre cas, par le rapport de fluctuation-dissipation), dépeint la volonté d'avoir une approche thermodynamique d'un régime hors équilibre. Une telle approche est alléchante : toute la complexité du système serait encapsulée dans un petit nombre de grandeurs intensives qui suffiraient à prédire son évolution. C'est bien évidemment perdu d'avance : à ce jour la thermodynamique hors équilibre résiste à toute formalisation universelle.

Faut-il pour autant abandonner cette approche ? Loin de nous l'idée d'apporter un quelconque argument à ce débat ; nous nous contentons ici de réaffirmer le bien-fondé de nos résultats pour les spins et la densité de charges.

Les simulations numériques montrent d'abord la robustesse de $T_{\text{eff},S}$ et $T_{\text{eff},Q}$ aux changements de température et de potentiel chimique, ce qui, en premier lieu, légitime l'introduction de ces quantités. En second lieu, nous nous attendons donc expérimentalement à des températures effectives similaires pour différentes glaces de spin, par exemple $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Ensuite, nous avons discuté l'interprétation de ces températures effectives, qui traduisent bien la physique microscopique associée à l'existence de ces paires liées. Nous aurions pu souhaiter obtenir la même température effective pour chacune des observables, afin de pouvoir parler de « la » température du système. Nous pensons au contraire que le fait d'avoir

$$T_{\text{eff},S} > T > T_{\text{eff},Q} \quad (5.35)$$

témoigne du sens physique de ces températures effectives : les spins au voisinage des paires liées fluctuent beaucoup plus qu'ils ne le feraient à l'équilibre. Quant aux charges, elles sont certes plus nombreuses qu'à l'équilibre mais sont piégées par paires. En comparant leurs fluctuations à celles d'une charge libre qui existerait à cette température, elles apparaissent effectivement plus froides.

Il est par ailleurs connu que dans le domaine des systèmes désordonnés, la présence de plusieurs types de degrés de liberté ayant des temps d'évolution d'ordres de grandeur différents (comme c'est le cas des charges et des spins dans le régime des paires liées) conduit à des températures effectives elles aussi différentes. À chaque échelle de temps, c'est-à-dire à chaque type de degrés de liberté, on associe sa température effective. On peut par exemple citer en guise d'illustration les travaux sur les gels de [Russo et Sciortino, 2010]. L'observation de $T_{\text{eff},S} \neq T_{\text{eff},Q}$

constitue ainsi une nouvelle similarité entre les glaces de spin et les systèmes vitreux.

En conséquence, il nous paraît pertinent d'envisager que si le régime des paires liées est atteignable expérimentalement, la mesure des rapports de fluctuation-dissipation serait un outil de choix pour le caractériser.

Mesure expérimentale

Dans le cas de l'aimantation, la mesure indépendante de la réponse et de la corrélation des spins a déjà été réalisée dans d'autres systèmes, notamment pour des matériaux de type verres de spin [Hérisson et Ocio, 2002], voir chapitre 2. Dans le cas du régime des paires liées, la difficulté provient principalement de la trempe à effectuer. Mentionnons que la technique de trempe par avalanche mise au point à Grenoble par [Paulsen *et al.*, 2014] semble indiquée pour cela.

Pour la densité de charges, [Castelnovo *et al.*, 2010] indique déjà que la densité pourrait être mesurée par résonance magnétique nucléaire sur les ions oxygène. La présence d'une structure de spin $3\text{in}/1\text{out}$ (par exemple) crée un champ magnétique local sur les ions oxygène différent de celui d'une structure $2\text{in}/2\text{out}$. Le déplacement chimique dans une expérience de RMN rendrait compte de cette différence d'environnement magnétique. Notons qu'obtenir la réponse $\tilde{\chi}_Q$ nécessite de faire varier le potentiel chimique, ce qui pourrait être réalisé en comprimant l'échantillon : en pratique la variation est alors faible mais correspondrait justement à la « perturbation » qu'il faut appliquer pour mesurer la réponse linéaire apparaissant dans les relations de fluctuation-dissipation.

La troisième observable d'intérêt, l'énergie, paraît, à notre connaissance, hors de portée expérimentale.

5.4.3 Quelle signification pour la température effective négative de l'énergie ?

Si la notion de température effective pour l'énergie ne s'est pas montrée robuste aux changements de température de trempe et de potentiel chimique, le signe négatif de celle-ci mérite un aparté.

Nous avons déjà souligné que ce signe négatif traduit la réponse négative de l'énergie face à une augmentation de la température : plus cette dernière est élevée, moins il y a de paires de charges non-contractibles piégées lors de la trempe. Cette physique présente des similarités avec celle du modèle de Fredrickson et Andersen [Fredrickson et Andersen, 1984], introduit pour des systèmes vitreux. L'étude du rapport de fluctuation-dissipation pour l'énergie dans ce modèle a été conduite par [Mayer *et al.*, 2006] et conduit effectivement à une température négative, voir la reproduction en figure 5.17.

Modèle de Fredrickson et Andersen

Ce modèle est un modèle de gaz sur réseau cubique. L'occupation du site i est

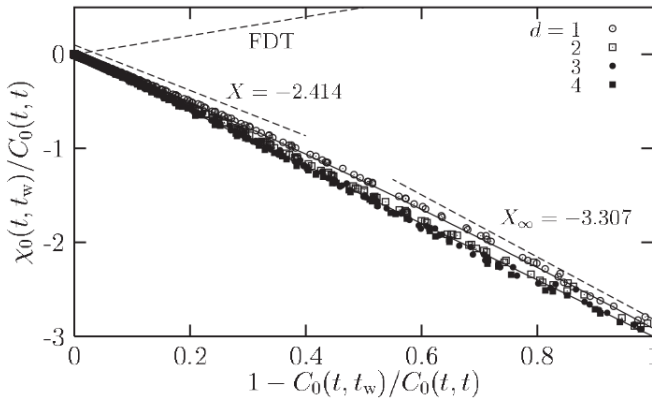


FIGURE 5.17 – Exemple d’un rapport de fluctuation-dissipation négatif dans le modèle de Fredrickson et Andersen. Le modèle introduit par [Fredrickson et Andersen, 1984] correspond à des spins Ising avec une dynamique « facilitée », où un spin ne peut se retourner que si un certain nombre de ses voisins le sont déjà. Cette dynamique activée thermiquement montre des similarités avec celle du régime des paires non-contractibles, où les spins ne peuvent fluctuer qu’à proximité des charges. Notamment, les deux dynamiques présentent un rapport de fluctuation-dissipation négatif, voir [Mayer *et al.*, 2006]. La figure est empruntée à cette dernière référence.

notée n_i et vaut 0 ou 1. L’hamiltonien $\mathcal{H}$ du système est

$$\mathcal{H} = \sum_i n_i \quad (5.36)$$

Sa dynamique est imposée par les règles suivantes :

- l’évolution se fait par des changements locaux d’occupation $n_i = 1 \rightarrow 0$ ou $n_i = 0 \rightarrow 1$;
- elle obéit à un bilan détaillé se basant sur l’hamiltonien $\mathcal{H}$;
- elle est contrainte par le fait qu’un site i ne peut changer d’occupation que si au moins l’un de ses voisins est dans l’état $n_i = 1$.

La dernière règle peut être mise en correspondance avec le fait que, dans le régime des paires liées, un spin peut fluctuer seulement si il est au voisinage directe d’une paire liée (voir figure 5.16).

Ce modèle repose donc sur une dynamique contrainte et constitue un des modèles les plus élémentaires pour décrire des systèmes vitreux présentant des hétérogénéités dynamiques. Il conduit, comme nous l’avons rappelé, à un rapport de fluctuation-dissipation négatif, et appuie la ressemblance entre le comportement des glaces de spin et celui de systèmes vitreux, déjà observée dans d’autres

contextes (notamment [Snyder *et al.*, 2004], [Matsuhira *et al.*, 2000]). Il ne doit cependant pas faire oublier que les glaces de spin ne sont pas des matériaux désordonnés, et relèvent donc d'une physique tout à fait différente. Ce lien entre systèmes vitreux désordonnés et glaces de spin homogènes est l'une des particularités les plus intéressantes des glaces de spin. Il s'agit d'ailleurs de la motivation principale de toute cette thèse.

Températures négatives

Mentionnons que la notion de température négative est elle aussi sujette à de nombreuses discussions. Celle-ci apparaît naturellement pour les systèmes possédant un spectre borné. Dans ce cas en effet, l'entropie est une fonction croissante puis décroissante de l'énergie, et alors à haute énergie

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} < 0. \quad (5.37)$$

C'est en particulier le cas pour un système de particules à deux niveaux sans interaction par exemple. Selon ce point de vue, une température négative est une propriété d'équilibre parfaitement définie.

Un autre point de vue est que l'obtention d'une température négative est en fait liée à une inversion de population. Avoir un niveau excité plus peuplé que le niveau fondamental revient bien à avoir une température négative lorsqu'on regarde les facteurs de Boltzmann. C'est d'ailleurs dans ce contexte qu'elle a été introduite pour la première fois par [Ramsey, 1956]. Il faut cependant remarquer que dans ce cas on parle d'une propriété hors équilibre, l'inversion de population étant obtenue par pompage.

Une querelle récente a été initiée par [Dunkel et Hilbert, 2013]. Ces auteurs considèrent en effet que la notion de température négative ne devrait pas être acceptée puisqu'il s'agit d'un artefact dû à une mauvaise (selon eux) définition de la thermodynamique, et qu'il serait préférable de se baser sur l'entropie de Gibbs S_G définie par

$$S_G(E, N) = k_B \ln \Omega_N(E) \quad (5.38)$$

avec $\Omega_N(E)$ le nombre de microétats d'énergie *inférieure* à E pour un système de N particules, plutôt que sur celle de Boltzmann S_B définie par

$$S_B(E, N) = k_B \ln \omega_N(E) \quad (5.39)$$

avec $\omega_N(E)$ le nombre de microétats d'énergie *égale* à E pour un système de N particules.

Une réponse est parue argumentant pour la pertinence physique des températures négatives pour les systèmes sujets à une inversion de population, voir [Schneider *et al.*, 2014], qui a elle-même donné lieu à une autre réponse [Dunkel et Hilbert, 2014].

Dans notre étude, l'augmentation de l'énergie lorsque la température de trempe diminue est clairement identifiée comme l'origine du signe négatif de la température effective associée. La question de savoir si cela indique un spectre énergétique

borné supérieurement du fait des contraintes cinétiques ou thermiques reste à débattre.

Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur deux régimes hors équilibre des glaces de spin : le premier concernant la dynamique autour d'un point critique et le deuxième axé sur le régime des paires liées, qui a été découvert par [Castelnovo *et al.*, 2010]. Pour cela, nous nous sommes reposés sur des simulations numériques basées sur l'algorithme de single spin flip de Metropolis.

L'étude du régime critique a préalablement nécessité la construction du diagramme de phase complet température / potentiel chimique / potentiel chimique alterné du dumbbell model dans le chapitre 3. Le diagramme obtenu, avec sa structure à doubles ailes, situe la phase fragmentée observée expérimentalement par [Lefrançois *et al.*, 2017] entre deux plans de transitions de phase du premier ordre, terminant par des lignes critiques, qui se rejoindraient, selon le scénario le plus simple, en un point pentacritique. Ce diagramme diffère de celui du nearest neighbor spin ice model, où les interactions à longue portée ne sont pas prises en compte. Dans ce cas en effet, le passage d'une phase à l'autre se fait à travers de simples crossovers. La présence de véritables transitions de phase témoigne donc du rôle des interactions coulombiennes dans la description des glaces de spin. Expérimentalement, la variation du potentiel chimique nécessaire au déplacement dans le diagramme peut être obtenue par la mise sous pression des échantillons, notamment de l'iridate d'holmium qui présente un potentiel chimique alterné non nul. Une telle expérience pourrait déboucher sur la découverte de nouveaux points critiques dans les glaces de spin.

Une fois le diagramme de phase construit, nous avons déterminé l'emplacement du point critique terminal entre la phase fluide et la phase fragmentée dans le plan (T, Δ) à $\nu = -4,35$ K fixé. Nous avons obtenu

$$T_c = 0,36752 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_c = 2,03745 \text{ K}$$

Bien qu'il diffère par les phases en jeu, ce point critique présente une similarité avec celui du dipolar spin ice model sous champ [111], les deux correspondants à une transition de cristallisation ionique. Pour cette raison, les études sur la

dynamique critique que nous avons présentées au chapitre 4 pourraient donner lieu à des expériences similaires sur cet autre point critique, si la mise sous pression ne permet pas d'atteindre celui en potentiel chimique alterné.

L'étude du premier régime hors équilibre a été détaillée dans le chapitre 4. Deux protocoles ont été analysés pour cela. D'abord, la variation périodique du potentiel chimique alterné autour de sa valeur critique Δ_c à température T_c fixée a permis l'obtention de cycles d'hystérésis, qui ont été caractérisés par une loi d'échelle. Cette loi d'échelle conduit à l'effondrement des cycles sur une unique courbe maîtresse pour les exposants critiques

$$\nu_\sigma = 0,40 \quad \text{et} \quad z = 2,0$$

qui correspondent aux valeurs du modèle d'Ising 3D avec une dynamique de single spin flip.

Ensuite, nous avons conduit l'étude de la relaxation du système après une trempe thermique depuis une haute température sur le point critique, en déterminant pour cela le rapport de fluctuation-dissipation limite X_∞ . Les valeurs à temps longs que nous avons obtenues sont à nouveau compatibles avec celle du modèle d'Ising 3D

$$X_\infty = 0,38.$$

C'est un deuxième indice fort pour l'appartenance du dumbbell model à la classe d'universalité d'Ising 3D que nous avons ici mis en exergue.

Par ailleurs, notre approche constitue la première utilisation des relations de fluctuation-dissipation pour l'étude des glaces de spin. Cette approche ayant déjà été menée expérimentalement pour d'autres systèmes magnétiques comme des verres de spin [Hérisson et Ocio, 2002], nous sommes confiants dans le fait qu'elle soit également un outil expérimental prometteur dans le cas des glaces de spin.

Enfin, le deuxième régime hors équilibre qui a retenu notre attention est celui des paires liées. Ce régime est caractéristique de la phase fluide, et nous l'avons étudié dans le cas $\Delta = 0$ K. Tout d'abord, l'obtention des temps de corrélation à l'équilibre du dumbbell model à basse température, jusqu'à $T = 0,4$ K, a permis de retrouver la barrière énergétique d'Arrhénius de [Jaubert et Holdsworth, 2009] correspondant à une transition entre deux régimes à haute et basse densité de charges. Ensuite, l'utilisation de trempes thermiques depuis 1 K vers une température T inférieure à 0,2 K conduit à l'annihilation de toutes les charges hormis celles piégées dans des paires non-contractibles. La dynamique du système est alors entièrement gouvernée par ces charges survivantes. Le régime qui en découle a été étudié à travers la violation des relations de fluctuation-dissipation. Pour les trois observables d'intérêt (aimantation, densité de charges et énergie), les réponses aux champs conjugués respectifs de ces observables se sont avérées proportionnelles à leurs corrélations. Ce résultat remarquable a permis l'extraction de températures effectives différentes pour chacune des observables dans ce régime. Pour l'aimantation et la densité de charges, le rapport de fluctuation-dissipation s'est montré robuste à des changements de paramètres extérieurs, ce

qui permet d'écrire pour l'aimantation

$$T_{\text{eff}} = 1,4 T$$

et pour la densité de charges

$$T_{\text{eff}} = 0,42 T.$$

Les températures effectives donnent lieu à des interprétations directes dans le langage du dumbbell model, ce qui constitue un plaidoyer en faveur de ce modèle. Des approches expérimentales pour leur mesure dans le cas de l'aimantation et de la densité de charges ont été discutées.

Nous pensons que ces deux travaux nous permettent de plaider, pour conclure cette thèse, en faveur de la pertinence de la détermination des relations de fluctuation-dissipation pour étudier, notamment expérimentalement, la dynamique des glaces de spin et des pyrochlores de terres rares en général.

Bibliographie

- [Anderson, 1956] ANDERSON, P. W. (1956). Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, 102:1008–1013.
- [Benton *et al.*, 2012] BENTON, O., SIKORA, O. et SHANNON, N. (2012). Seeing the light : Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice. *Phys. Rev. B*, 86:075154.
- [Bernal et Fowler, 1933] BERNAL, J. D. et FOWLER, R. H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548.
- [Berthier, 2007] BERTHIER, L. (2007). Efficient measurement of linear susceptibilities in molecular simulations : Application to aging supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 98:220601.
- [Binder, 1981] BINDER, K. (1981). Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 43(2):119–140.
- [Binder et Young, 1986] BINDER, K. et YOUNG, A. P. (1986). Spin glasses : Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801–976.
- [Blume *et al.*, 1971] BLUME, M., EMERY, V. J. et GRIFFITHS, R. B. (1971). Ising model for the λ transition and phase separation in $\text{he}^3\text{-he}^4$ mixtures. *Phys. Rev. A*, 4:1071–1077.
- [Blundell, 2001] BLUNDELL, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford.
- [Bouchaud *et al.*, 1997] BOUCHAUD, J.-P., CUGLIANDOLO, L. F., KURCHAN, J. et MÉZARD, M. (1997). Out of Equilibrium Dynamics in Spin-Glasses and Other Glassy Systems. *Spin Glasses And Random Fields. Series : Series on Directions in Condensed Matter Physics, ISBN : 978-981-02-3183-5. WORLD SCIENTIFIC, Edited by A P Young, vol. 12, pp. 161-223*, 12:161–223.
- [Bovo *et al.*, 2013] BOVO, L., JAUBERT, L. D. C., HOLDSWORTH, P. C. W. et BRAMWELL, S. T. (2013). Crystal shape-dependent magnetic susceptibility

- and Curie law crossover in the spin ices $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(38):386002.
- [Bramwell et Harris, 1998] BRAMWELL, S. T. et HARRIS, M. J. (1998). Frustration in ising-type spin models on the pyrochlore lattice. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(14):L215.
- [Bramwell et al., 2001] BRAMWELL, S. T., HARRIS, M. J., den HERTOEG, B. C., GINGRAS, M. J. P., GARDNER, J. S., MCMORROW, D. F., WILDES, A. R., CORNELIUS, A. L., CHAMPION, J. D. M., MELKO, R. G. et FENNELL, T. (2001). Spin correlations in $\text{ho}_2\text{ti}_2\text{O}_7$: A dipolar spin ice system. *Phys. Rev. Lett.*, 87:047205.
- [Brooks-Bartlett et al., 2014] BROOKS-BARTLETT, M. E., BANKS, S. T., JAUBERT, L. D. C., HARMAN-CLARKE, A. et HOLDSWORTH, P. C. W. (2014). Magnetic-moment fragmentation and monopole crystallization. *Phys. Rev. X*, 4:011007.
- [Campa et al., 2014] CAMPA, A., DAUXOIS, T., FANELLI, D. et RUFFO, S. (2014). *Physics of Long-range Interacting Systems*. Oxford University Press.
- [Cardy et al., 1996] CARDY, J., GODDARD, P. et YEOMANS, J. (1996). *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge Lecture Notes in Physics. Cambridge University Press.
- [Castelnovo et al., 2012] CASTELNOVO, C., MOESSNER, R. et SONDH, S. (2012). Spin ice, fractionalization, and topological order. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 3(1):35–55.
- [Castelnovo et al., 2008] CASTELNOVO, C., MOESSNER, R. et SONDH, S. L. (2008). Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451:42.
- [Castelnovo et al., 2010] CASTELNOVO, C., MOESSNER, R. et SONDH, S. L. (2010). Thermal quenches in spin ice. *Phys. Rev. Lett.*, 104:107201.
- [Castelnovo et al., 2011] CASTELNOVO, C., MOESSNER, R. et SONDH, S. L. (2011). Debye-hückel theory for spin ice at low temperature. *Phys. Rev. B*, 84:144435.
- [Cépas et Ralko, 2011] CÉPAS, O. et RALKO, A. (2011). Resonating color state and emergent chromodynamics in the kagome antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 84:020413.
- [Chaikin et Lubensky, 2000] CHAIKIN, P. et LUBENSKY, T. (2000). *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press.
- [Chandran et al., 2012] CHANDRAN, A., EREZ, A., GUBSER, S. S. et SONDH, S. L. (2012). Kibble-zurek problem : Universality and the scaling limit. *Phys. Rev. B*, 86:064304.
- [Chatelain, 2003] CHATELAIN, C. (2003). A far-from-equilibrium fluctuation-dissipation relation for an ising-glauber-like model. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(43):10739.

- [Crisanti et Ritort, 2003] CRISANTI, A. et RITORT, F. (2003). Violation of the fluctuation–dissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(21):R181.
- [del Campo et Zurek, 2014] del CAMPO, A. et ZUREK, W. H. (2014). Universality of phase transition dynamics : Topological defects from symmetry breaking. *International Journal of Modern Physics A*, 29(08):1430018.
- [den Hertog et Gingras, 2000] den HERTOOG, B. C. et GINGRAS, M. J. P. (2000). Dipolar interactions and origin of spin ice in ising pyrochlore magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3430–3433.
- [Diep, 2004] DIEP, H. (2004). *Frustrated Spin Systems*. World Scientific.
- [Dunkel et Hilbert, 2013] DUNKEL, J. et HILBERT, S. (2013). Consistent thermostatistics forbids negative absolute temperatures. *Nature Physics*, 10.
- [Dunkel et Hilbert, 2014] DUNKEL, J. et HILBERT, S. (2014). Reply to Schneider et al. [arXiv :1407.4127v1]. *ArXiv e-prints*.
- [Dziarmaga, 2010] DZIARMAGA, J. (2010). Dynamics of a quantum phase transition and relaxation to a steady state. *Advances in Physics*, 59(6):1063–1189.
- [Ehlers et al., 2003] EHLERS, G., CORNELIUS, A. L., ORENDÁC, M., KAJNAKOVÁ, M., FENNELL, T., BRAMWELL, S. T. et GARDNER, J. S. (2003). Dynamical crossover in ‘hot’ spin ice. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(2):L9.
- [Ewald, 1921] EWALD, P. P. (1921). Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369:253–287.
- [Fennell et al., 2009] FENNELL, T., DEEN, P. P., WILDES, A. R., SCHMALZL, K., PRABHAKARAN, D., BOOTHROYD, A. T., ALDUS, R. J., MCMORROW, D. F. et BRAMWELL, S. T. (2009). Magnetic coulomb phase in the spin ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Science*, 326(5951):415–417.
- [Fenz et al., 2007] FENZ, W., FOLK, R., MRYGLOD, I. M. et OMELIAN, I. P. (2007). Possibility of fisher renormalization of the critical exponents in an ising fluid. *Phys. Rev. E*, 75:061504.
- [Fisher, 1994] FISHER, M. E. (1994). The story of coulombic criticality. *Journal of Statistical Physics*, 75(1):1–36.
- [Fisher et Levin, 1993] FISHER, M. E. et LEVIN, Y. (1993). Criticality in ionic fluids : Debye–hückel theory, bjerrum, and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3826–3829.
- [Fredrickson et Andersen, 1984] FREDRICKSON, G. H. et ANDERSEN, H. C. (1984). Kinetic ising model of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1244–1247.
- [Frenkel et Smit, 2001] FRENKEL, D. et SMIT, B. (2001). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2nd édition.
- [Gardner et al., 2010] GARDNER, J. S., GINGRAS, M. J. P. et GREEDAN, J. E. (2010). Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 82:53–107.

- [Giauque et Stout, 1936] GIAUQUE, W. F. et STOUT, J. W. (1936). The entropy of water and the third law of thermodynamics. the heat capacity of ice from 15 to 273°k. *Journal of the American Chemical Society*, 58(7):1144–1150.
- [Giblin *et al.*, 2018] GIBLIN, S. R., TWENGSTRÖM, M., BOVO, L., RUMINY, M., BARTKOWIAK, M., MANUEL, P., ANDRESEN, J. C., PRABHAKARAN, D., BALAKRISHNAN, G., POMJAKUSHINA, E., PAULSEN, C., LHOTEL, E., KELLER, L., FRONTZEK, M., CAPELLI, S. C., ZAHARKO, O., MCCLARTY, P. A., BRAMWELL, S. T., HENELIUS, P. et FENNELL, T. (2018). Pauling entropy, metastability and equilibrium in Dy₂Ti₂O₇ spin ice. *ArXiv e-prints*.
- [Glauber, 1963] GLAUBER, R. J. (1963). Time dependent statistics of the ising model. *Journal of Mathematical Physics*, 4(2):294–307.
- [Guruciaga *et al.*, 2014] GURUCIAGA, P. C., GRIGERA, S. A. et BORZI, R. A. (2014). Monopole ordered phases in dipolar and nearest-neighbors ising pyrochlore : From spin ice to the all-in–all-out antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 90:184423.
- [Hamp *et al.*, 2015] HAMP, J., CHANDRAN, A., MOESSNER, R. et CASTELNOVO, C. (2015). Emergent coulombic criticality and kibble-zurek scaling in a topological magnet. *Phys. Rev. B*, 92:075142.
- [Harris *et al.*, 1998] HARRIS, M. J., BRAMWELL, S. T., HOLDSWORTH, P. C. W. et CHAMPION, J. D. M. (1998). Liquid-gas critical behavior in a frustrated pyrochlore ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4496–4499.
- [Harris *et al.*, 1997] HARRIS, M. J., BRAMWELL, S. T., MCMORROW, D. F., ZEISKE, T. et GODFREY, K. W. (1997). Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore ho₂ti₂o₇. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2554–2557.
- [Henley, 2010] HENLEY, C. L. (2010). The “coulomb phase” in frustrated systems. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1):179–210.
- [Hérisson et Ocio, 2002] HÉRISSON, D. et OCIO, M. (2002). Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Phys. Rev. Lett.*, 88:257202.
- [Hiroi *et al.*, 2003] HIROI, Z., MATSUHIRA, K., TAKAGI, S., TAYAMA, T. et SAKAKIBARA, T. (2003). Specific heat of kagomé ice in the pyrochlore oxide dy₂ti₂o₇. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72(2):411–418.
- [Isakov *et al.*, 2005] ISAKOV, S. V., MOESSNER, R. et SONDHI, S. L. (2005). Why spin ice obeys the ice rules. *Phys. Rev. Lett.*, 95:217201.
- [Jaubert, 2009] JAUBERT, L. D. (2009). *Topological Constraints and Defects in Spin Ice*. Theses, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON.
- [Jaubert *et al.*, 2009] JAUBERT, L. D. C., CHALKER, J. T., HOLDSWORTH, P. C. W. et MOESSNER, R. (2009). The kasteleyn transition in three dimensions : Spin ice in a [100] field. *Journal of Physics : Conference Series*, 145(1):012024.
- [Jaubert *et al.*, 2013] JAUBERT, L. D. C., HARRIS, M. J., FENNELL, T., MELKO, R. G., BRAMWELL, S. T. et HOLDSWORTH, P. C. W. (2013). Topological-sector fluctuations and curie-law crossover in spin ice. *Phys. Rev. X*, 3:011014.

- [Jaubert et Holdsworth, 2009] JAUBERT, L. D. C. et HOLDSWORTH, P. C. W. (2009). Signature of magnetic monopole and dirac string dynamics in spin ice. *Nature Physics*, 5:258.
- [Jaubert et Holdsworth, 2011] JAUBERT, L. D. C. et HOLDSWORTH, P. C. W. (2011). Magnetic monopole dynamics in spin ice. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(16):164222.
- [Kaiser, 2014] KAISER, V. (2014). *The Wien Effect in Electric and Magnetic Coulomb systems - from Electrolytes to Spin Ice*. Theses, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON.
- [Kaiser et al., 2018] KAISER, V., BLOXSOM, J., BOVO, L., BRAMWELL, S. T., HOLDSWORTH, P. C. W. et MOESSNER, R. (2018). Emergent Electrochemistry in Spin Ice : Debye-Hückel Theory and Beyond. *ArXiv e-prints*.
- [Kaluarachchi et al., 2017] KALUARACHCHI, U. S., BUD'KO, S. L., CANFIELD, P. C. et TAUFUR, V. (2017). Tricritical wings and modulated magnetic phases in LaCrGe_3 under pressure. *Nat Commun*, 8:546.
- [Kassner et al., 2015] KASSNER, E. R., EYVAZOV, A. B., PICHLER, B., MUNSIE, T. J. S., DABKOWSKA, H. A., LUKE, G. M. et DAVIS, J. C. S. (2015). Supercooled spin liquid state in the frustrated pyrochlore $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
- [Kibble, 1980] KIBBLE, T. (1980). Some implications of a cosmological phase transition. *Physics Reports*, 67(1):183 – 199.
- [Kibble, 1976] KIBBLE, T. W. B. (1976). Topology of cosmic domains and strings. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 9(8):1387.
- [Krauth, 2006] KRAUTH, W. (2006). *Statistical Mechanics : Algorithms and Computations*. EBSCO ebook academic collection. OUP Oxford.
- [Lacroix et al., 2011] LACROIX, C., MENDELS, P. et MILA, F. (2011). *Introduction to Frustrated Magnetism : Materials, Experiments, Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg.
- [Landau et Binder, 2005] LANDAU, D. et BINDER, K. (2005). *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- [Lara et Plascak, 1998] LARA, D. P. et PLASCAK, J. A. (1998). The critical behavior of the general spin blume–capel model. *International Journal of Modern Physics B*, 12(20):2045–2061.
- [Lefrançois et al., 2017] LEFRANÇOIS, E., CATHELIN, V., LHOTEL, E., ROBERT, J., LEJAY, P., COLIN, C. V., CANALS, B., DAMAY, F., OLLIVIER, J., FÅK, B., CHAPON, L. C., BALLOU, R. et SIMONET, V. (2017). Fragmentation in spin ice from magnetic charge injection. *Nature Communications*, 8(1):209.
- [Livi et Politi, 2017] LIVI, R. et POLITI, P. (2017). *Nonequilibrium Statistical Physics : A Modern Perspective*. Cambridge University Press.

- [Lopes Cardozo, 2015] LOPES CARDOZO, D. (2015). *Finite size scaling et force de Casimir critique : aimants d'Ising et fluides binaires*. Theses, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON.
- [Lopes-Cardozo et Holdsworth, 2016] LOPES-CARDOZO, D. et HOLDSWORTH, P. C. W. (2016). Finite-size scaling of the magnetization probability density for the critical ising model in slab geometry. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(16):166007.
- [Luijten *et al.*, 2002] LUIJTEN, E., FISHER, M. E. et PANAGIOTOPOULOS, A. Z. (2002). Universality class of criticality in the restricted primitive model electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, 88:185701.
- [Matsuhira *et al.*, 2000] MATSUHIRA, K., HINATSU, Y., TENYA, K. et SAKAKIBARA, T. (2000). Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(40):L649.
- [Matsuhira *et al.*, 2011] MATSUHIRA, K., WAKESHIMA, M., HINATSU, Y., SEKINE, C., PAULSEN, C., SAKAKIBARA, T. et TAKAGI, S. (2011). Slow dynamics of Dy pyrochlore oxides $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics : Conference Series*, 320(1):012050.
- [Mayer *et al.*, 2003] MAYER, P., BERTHIER, L., GARRAHAN, J. P. et SOLLICH, P. (2003). Fluctuation-dissipation relations in the nonequilibrium critical dynamics of ising models. *Phys. Rev. E*, 68:016116.
- [Mayer *et al.*, 2006] MAYER, P., LÉONARD, S., BERTHIER, L., GARRAHAN, J. P. et SOLLICH, P. (2006). Activated aging dynamics and negative fluctuation-dissipation ratios. *Phys. Rev. Lett.*, 96:030602.
- [McClarty *et al.*, 2015] MCCLARTY, P. A., SIKORA, O., MOESSNER, R., PENC, K., POLLMANN, F. et SHANNON, N. (2015). Chain-based order and quantum spin liquids in dipolar spin ice. *Phys. Rev. B*, 92:094418.
- [Melko *et al.*, 2001] MELKO, R. G., den HERTOEG, B. C. et GINGRAS, M. J. P. (2001). Long-range order at low temperatures in dipolar spin ice. *Phys. Rev. Lett.*, 87:067203.
- [Melko et Gingras, 2004] MELKO, R. G. et GINGRAS, M. J. P. (2004). Monte carlo studies of the dipolar spin ice model. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(43):R1277.
- [Metropolis *et al.*, 1953] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H. et TELLER, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092.
- [Michel *et al.*, 2014] MICHEL, M., KAPFER, S. C. et KRAUTH, W. (2014). Generalized event-chain monte carlo : Constructing rejection-free global-balance algorithms from infinitesimal steps. *The Journal of Chemical Physics*, 140(5):054116.
- [Nagle, 1966] NAGLE, J. F. (1966). Lattice statistics of hydrogen bonded crystals. i. the residual entropy of ice. *Journal of Mathematical Physics*, 7(8):1484–1491.

- [Newman et Barkema, 1999] NEWMAN, M. et BARKEMA, G. (1999). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press.
- [Pauling, 1935] PAULING, L. (1935). The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12):2680–2684.
- [Paulsen *et al.*, 2014] PAULSEN, C., JACKSON, M. J., LHOTEL, E., CANALS, B., PRABHAKARAN, D., MATSUHIRA, K., GIBLIN, S. R. et BRAMWELL, S. T. (2014). Far-from-equilibrium monopole dynamics in spin ice. *Nature Physics*, 10:135.
- [Plischke et Bergersen, 2006] PLISCHKE, M. et BERGERSEN, B. (2006). *Equilibrium Statistical Physics : Third Edition*.
- [Pomaranski *et al.*, 2013] POMARANSKI, D., YARASKAVITCH, L. R., MENG, S., ROSS, K. A., NOAD, H. M. L., DABKOWSKA, H. A., GAULIN, B. D. et KYCIA, J. B. (2013). Absence of pauling’s residual entropy in thermally equilibrated $\text{dy}_2\text{ti}_2\text{o}_7$. *Nature Physics*, 9.
- [Prabhakaran et Boothroyd, 2011] PRABHAKARAN, D. et BOOTHROYD, A. (2011). Crystal growth of spin-ice pyrochlores by the floating-zone method. *Journal of Crystal Growth*, 318(1):1053 – 1056. The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG16)/The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE14).
- [Prudnikov *et al.*, 2015] PRUDNIKOV, V. V., PRUDNIKOV, P. V., POSPELOV, E. A. et VAKILOV, A. N. (2015). Influence of disorder on critical ageing in 3d ising model. *Physics Letters A*, 379(8):774 – 778.
- [Ramirez *et al.*, 1999] RAMIREZ, A. P., HAYASHI, A., CAVA, R. J., SIDDHARTHAN, R. et SHASTRY, B. S. (1999). Zero-point entropy in ‘spin ice’. *Nature*, 399:333.
- [Ramsey, 1956] RAMSEY, N. F. (1956). Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperatures. *Phys. Rev.*, 103:20–28.
- [Revell *et al.*, 2012] REVELL, H. M., YARASKAVITCH, L. R., MASON, J. D., ROSS, K. A., NOAD, H. M. L., DABKOWSKA, H. A., GAULIN, B. D., HENELIUS, P. et KYCIA, J. B. (2012). Evidence of impurity and boundary effects on magnetic monopole dynamics in spin ice. *Nature Physics*, 9:34.
- [Ricci-Tersenghi, 2003] RICCI-TERSENGHI, F. (2003). Measuring the fluctuation-dissipation ratio in glassy systems with no perturbing field. *Phys. Rev. E*, 68:065104.
- [Rosenkranz *et al.*, 2000] ROSENKRANZ, S., RAMIREZ, A. P., HAYASHI, A., CAVA, R. J., SIDDHARTHAN, R. et SHASTRY, B. S. (2000). Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet $\text{ho}_2\text{ti}_2\text{o}_7$. *Journal of Applied Physics*, 87(9):5914–5916.
- [Russo et Sciortino, 2010] RUSSO, J. et SCIORTINO, F. (2010). How do self-assembling polymers and gels age compared to glasses? *Phys. Rev. Lett.*, 104:195701.
- [Sakakibara *et al.*, 2003] SAKAKIBARA, T., TAYAMA, T., HIROI, Z., MATSUHIRA, K. et TAKAGI, S. (2003). Observation of a liquid-gas-type transition in the

- pyrochlore spin ice compound $\text{dy}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ in a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 90:207205.
- [Savary *et al.*, 2012] SAVARY, L., ROSS, K. A., GAULIN, B. D., RUFF, J. P. C. et BALENTS, L. (2012). Order by quantum disorder in $\text{er}_2\text{ti}_2\text{o}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 109:167201.
- [Schneider *et al.*, 2014] SCHNEIDER, U., MANDT, S., RAPP, A., BRAUN, S., WEIMER, H., BLOCH, I. et ROSCH, A. (2014). Comment on “Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures”. *ArXiv e-prints*.
- [Siddharthan *et al.*, 1999] SIDDHARTHAN, R., SHASTRY, B. S., RAMIREZ, A. P., HAYASHI, A., CAVA, R. J. et ROSENKRANZ, S. (1999). Ising pyrochlore magnets : Low-temperature properties, “ice rules,” and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1854–1857.
- [Sikora *et al.*, 2011] SIKORA, O., SHANNON, N., POLLMANN, F., PENC, K. et FULDE, P. (2011). Extended quantum $u(1)$ -liquid phase in a three-dimensional quantum dimer model. *Phys. Rev. B*, 84:115129.
- [Snyder *et al.*, 2001] SNYDER, J., SLUSKY, J. S., CAVA, R. J. et SCHIFFER, P. (2001). How ‘spin ice’ freezes. *Nature*, 413:48.
- [Snyder *et al.*, 2004] SNYDER, J., UELAND, B. G., SLUSKY, J. S., KARUNADASA, H., CAVA, R. J. et SCHIFFER, P. (2004). Low-temperature spin freezing in the $\text{dy}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ spin ice. *Phys. Rev. B*, 69:064414.
- [Swendsen et Wang, 1987] SWENDSEN, R. H. et WANG, J.-S. (1987). Nonuniversal critical dynamics in monte carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 58:86–88.
- [Udagawa *et al.*, 2002] UDAGAWA, M., OGATA, M. et HIROI, Z. (2002). Exact result of ground-state entropy for ising pyrochlore magnets under a magnetic field along [111] axis. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(10):2365–2368.
- [Villain, 1979] VILLAIN, J. (1979). Insulating spin glasses. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 33(1):31–42.
- [Wansleben et Landau, 1991] WANSLEBEN, S. et LANDAU, D. P. (1991). Monte carlo investigation of critical dynamics in the three-dimensional ising model. *Phys. Rev. B*, 43:6006–6014.
- [Wolff, 1989] WOLFF, U. (1989). Collective monte carlo updating for spin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 62:361–364.
- [Zhou *et al.*, 2012] ZHOU, H. D., CHENG, J. G., HALLAS, A. M., WIEBE, C. R., LI, G., BALICAS, L., ZHOU, J. S., GOODENOUGH, J. B., GARDNER, J. S. et CHOI, E. S. (2012). Chemical pressure effects on pyrochlore spin ice. *Phys. Rev. Lett.*, 108:207206.
- [Zurek, 1985] ZUREK, W. H. (1985). Cosmological experiments in superfluid helium ? *Nature*, 317:505.

Abstract :

Spin ices, such as $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, are materials exhibiting exotic magnetic properties. They were the first frustrated ferromagnetic crystalline compounds to be discovered. The frustration leads to the fractionnalisation of the spin degrees of freedom and the emergence of magnetic monopoles, whose physics is formalised in the dumbbell model.

In this thesis, we study the full phase diagram of this model in analogy with the $S=2$ Blume-Capel model. We identify in this diagram the fragmented phase observed experimentally in $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, and we localise the critical point of the transition between the spin ice phase and the fragmented phase.

In a second part, we show numerically that the dynamics of this system at the critical point belongs to the 3D Ising universality class. We use for this two tools : the Kibble-Zurek scaling law and the fluctuation-dissipation ratio. For the latter, it has been necessary to introduce a novel method to measure response functions. We also emphasize that these tools are specifically interesting for spin ice materials, as the unusually long microscopic time scale ($1 \mu\text{s}$) should make it possible to experimentally observe out-of-equilibrium phenomena related to critical slowing down.

In a third part, we use the violation of the fluctuation-dissipation theorem to characterise a strongly out-of-equilibrium regime of spin ice - a thermal quench from high to low temperature, where degrees of freedom are kinetically blocked because of the Coulombic attraction between the monopoles.

Résumé :

Les glaces de spin, comme $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sont des matériaux présentant un magnétisme particulièrement exotique. Ils constituent les premiers composés cristallins ferromagnétiques frustrés à avoir été découverts. Cette frustration permet la fractionnalisation des degrés de liberté de spin et l'émergence de monopôles magnétiques, dont la physique est formalisée par le modèle des haltères.

Dans cette thèse, nous étudions dans un premier temps le diagramme de phase de ce modèle grâce à un parallèle avec le modèle de Blume-Capel $S = 2$. On identifie dans ce diagramme la phase fragmentée observée expérimentalement dans $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, et on localise le point critique de la transition entre la phase glace de spin et la phase fragmentée.

Dans un second temps, on montre numériquement que la dynamique du système autour de ce point critique appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising 3D. On utilise pour cela deux outils : les lois d'échelle de Kibble-Zurek et le rapport de fluctuation-dissipation. L'obtention de ce dernier a nécessité l'introduction d'une méthode novatrice pour le calcul des fonctions de réponse. Nous soulignons également que ces outils sont spécifiquement intéressants dans le cas des glaces de spin où les temps microscopiques sont de l'ordre de $1 \mu\text{s}$, rendant le ralentissement critique observable expérimentalement.

Dans un troisième temps, nous employons à nouveau la violation du théorème de fluctuation-dissipation pour caractériser un régime fortement hors équilibre de la phase glace de spin, où les degrés de liberté sont cinétiquement bloqués du fait de l'attraction coulombienne entre les monopôles.