



HAL
open science

Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin

Mouhamadou Sy

► **To cite this version:**

Mouhamadou Sy. Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT: 2016SACLV032. tel-01394361

HAL Id: tel-01394361

<https://theses.hal.science/tel-01394361v1>

Submitted on 9 Nov 2016

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

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

NNT : 2016SACLV032

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ÉCOLE DOCTORALE ED n° 573 Interface.

Interfaces : approches interdisciplinaires / fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat : Physique

Par

M. Mouhamadou SY

Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin.

Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 15 juin 2016:

Composition du Jury :

Pr. Yann GARCIA, Institut de la matière condensée et des nanosciences, Université Catholique de Louvain (Rapporteur)

Pr. Eric COLLET, Institut de Physique du CNRS et de l'Université de Rennes 1 (Rapporteur)

Pr. Smail TRIKI, Laboratoire CEMCA/CNRS UMR 6521, Université de Bretagne (Examinateur/ Président du Jury)

Dr. Gilles PAULIAT, Directeur de recherche au CNRS, Institut d'Optique à Orsay (Examinateur)

Pr. Kamel BOUKHEDDADEN, Laboratoire du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC/ CNRS UMR 8635), Université de Versailles (Directeur de thèse)

Pr. François VARRET, Laboratoire du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC/CNRS UMR 8635), Université de Versailles (Invité)

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au sein de l'équipe Physique des Matériaux Moléculaires Commutables (P2MC) du laboratoire GEMaC de l'Université Paris Saclay/UFR Sciences de Versailles(UVSQ). Je me permets de remercier très chaleureusement tous les membres du laboratoire GEMaC (Groupe d'Étude de la Matière Condensée) pour leur accueil, leur aide sur le plan scientifique et administratif, ils ont contribué au très bon déroulement de ma thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse, le professeur Kamel BOUKHEDDADEN pour son accueil très chaleureux dans l'équipe P2MC, sa gentillesse, à mon égard et je suis très reconnaissant des connaissances qu'il a gravées et sellées en moi. J'ai très bien apprécié sa grande rigueur scientifique, sa sagesse, ses compétences de très haut niveau ainsi que sa très grande disponibilité durant toute ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres de mon jury de thèse, Pr. Yann GARCIA, Institut de la matière condensée et des nanosciences, Université Catholique de Louvain (Rapporteur), Pr. Eric COLLET, Institut de Physique du CNRS et de l'Université de Rennes 1 (Rapporteur), Pr. Smail TRIKI, Laboratoire CEMCA/CNRS UMR 6521, Université de Bretagne (Examineur et président du jury), Dr. Gilles PAULIAT, Directeur de recherche au CNRS, Institut d'Optique à Orsay (Examineur), Pr. Kamel BOUKHEDDADEN, Laboratoire GEMaC/ CNRS UMR 8635, Université de Versailles (Directeur de thèse), Pr. François VARRET, Laboratoire GEMaC/CNRS UMR 8635, Université de Versailles (Invité). Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse avec un regard critique et une analyse impartiale. Leurs questions et leurs commentaires m'ont été très utiles.

Je remercie également tous les directeurs du laboratoire GEMaC, Monsieur Niel KELLER, Monsieur Pierre GALTIER et Monsieur David SCHMOOL, toutes les assistantes, Madame Daniele AUPETIT-OCHIN, Madame Corinne ROUX et Madame Brigitte SIMON pour leur accueil au sein du laboratoire.

Je remercie Xavier QUELIN (Maitre-conférence à l'Université Paris Saclay/UFR Sciences de Versailles(UVSQ)) de m'avoir aidé à m'orienter dans mes études supérieures. Je tiens à lui exprimer très fortement, à lui, à Marie Amandine PINAULT (Chargé de Recherche au laboratoire GEMaC) et également au Pr. Kamel BOUKHEDDADEN toute ma gratitude pour leur soutien à la réalisation de cette présente thèse.

Je remercie le professeur François VARRET pour tous les travaux scientifiques que nous avons réalisés ensemble. Également, je le remercie pour toutes les discussions, son dynamisme pour les expériences et sa clairvoyance m'a permis d'acquérir une très bonne pratique scientifique.

Je remercie Damien GARROT (Maitre-conférence à l'Université Paris Saclay/UFR Sciences de Versailles(UVSQ)) pour sa grande disponibilité à mon égard depuis que nous nous sommes rencontrés pour la première fois lors de mon stage de M1 au GEMaC et aussi durant ma thèse. J'ai travaillé avec lui dans le domaine de l'optique et plus précisément en microscopie optique. J'ai eu un grand plaisir à travailler avec lui et également avec Guillaume BOUCHEZ, notre Assistant-Ingénieur.

Je tiens évidemment à remercier toute l'équipe «Physique des Matériaux Moléculaires Commutables (P2MC)» pour leur tempérament convivial et aussi pour les nombreuses discussions pendant en dehors des réunions d'équipe, en particulier le professeur Kamel BOUKHEDDADEN, le

professeur François VARRET, Damien GARROT, Guillaume BOUCHEZ, Épiphane CODJOVI (Ingénieur de l'équipe P2MC), Gilbert ZRIBI. Merci pour les conseils précieux.

Je remercie Dr. Marwan DEB pour son accueil et son aide durant ma thèse.

Je remercie les nouveaux docteurs de l'équipe P2MC avec qui j'ai travaillé pendant ma thèse, en particulier Miguel Angel PÁEZ ESPEJO, Aymen YANGUI ; sans oublier, Ahmed SLIMANI, Christian CHONG, Edgard David LOUETTE-DANGUI, Vahagn MARTIROSYAN, Rachid TRAICHE, Hasane OUBOUCHOU, Houcem FOURATI, Amelle HADJOUT.

Je renouvelle mes remerciements à l'égard de Kamel BOUKHEDDADEN, de Xavier QUELIN et de Marie Amandine PINAULT pour leur soutien à la réalisation de ma thèse.

Merci.

Merci.

Je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, je ne pourrai jamais les payer. Ils sont les grands architectes, les grands bâtisseurs de cet édifice « Docteur Mouhamadou SY » avec des fondations très solides et très résistantes aux tremblements et aux intempéries. Je remercie, également, tous mes professeurs et toutes les personnes qui nous ont aidés en apportant leurs contributions aux finitions, aux décorations et aux remplissages de cette immense bibliothèque.

Merci à tous, et, je vous souhaite bonne santé, bonheur, réussite à vous, vos proches et vos amis.

proches et vos amis.

Merci à tous, et, je vous souhaite bonne santé, bonheur, réussite à vous, vos

cette immense bibliothèque.

Table des matières

REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIERES	VII
TITRE ET RESUME	XI
TITLE AND ABSTRACT	XIII
INTRODUCTION	- 4 -
CHAPITRE 1: GENERALITES	- 10 -
I Transition de spin	- 10 -
I.1 Introduction	- 10 -
I.2 Théorie du champ de ligand	- 11 -
I.3 Approche thermodynamique	- 13 -
I.4 Coopérativité	- 14 -
II Modèles théoriques	- 16 -
II.1 Modèle de Slichter et Drickamer	- 17 -
II.2 Modèle de Spiering	- 21 -
II.3 Modèle type Ising	- 22 -
II.4 Modèle électro-élastique	- 24 -
II.5 Comportement spatio-temporel	- 29 -
III Conclusion :	- 30 -
CHAPITRE 2: TRANSITION THERMO-INDUITE SUR DES MONOCRISTAUX A TRANSITION DE SPIN PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	- 34 -
I Introduction	- 34 -
II Composés à transition de spin étudiés par microscopie optique	- 35 -
II.1 Composé [Fe(TPMA)XBIM](ClO ₄) ₂	- 35 -

II.2 Composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 40 -
II.3 Composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$	- 42 -
III Transition thermo-induite d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$	- 45 -
III.1 Etude par microscopie optique de la transition thermo-induite $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$	- 47 -
III.2 Influence de la lumière sur le cycle thermique	- 49 -
IV Contrôle de l'interface HS/BS	- 53 -
IV.1 Contrôle par la lumière en plein champ	- 53 -
IV.2 Contrôle en un point de l'espace par un laser	- 57 -
V Modèle de réaction diffusion	- 70 -
V.1 Comportement spatio-temporel l'interface HS/BS contrôlé localement par des effets photo-thermiques.	- 74 -
V.2 Effets de la fréquence de modulation de l'intensité	- 78 -
VI Conclusion	- 81 -
CHAPITRE 3: ORIGINE DE L'ORIENTATION DE L'INTERFACE HS/BS : MODELISATION MICROSCOPIQUE	- 86 -
I Introduction	- 86 -
II Modélisation électro-élastique de la transition de spin	- 87 -
III Etude de la transition de spin sur un réseau rectangulaire. Orientation de l'interface : Théorie électro-élastique	- 92 -
III.1 Modélisation de la transition thermo-induite	- 92 -
III.2 Relaxation de l'état HS métastable à basse température et propagation de l'interface HS/BS	- 95 -
IV Réseau parallélogramme ($\theta = \pi/3$)	- 98 -
IV.1 Transition de spin thermique	- 100 -
IV.2 Relaxation à basse température de l'état métastable HS	- 101 -
V Etude de la propagation de l'interface HS/BS : effet de la symétrie de la maille élémentaire	- 104 -
V.1 Orientation préférentielle de l'interface élastique du réseau parallélogramme $\theta = \pi/3$	- 107 -
VI Comparaison expérience et théorie sur l'orientation de l'interface de transition HS/BS d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$	- 109 -
VI.1 Observations expérimentales : les différentes orientations de l'interfaces de propagation HS/BS dans les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$	- 109 -

VI.2 Extension du modèle électro-élastique vers un modèle anisotrope. Modélisation et orientations de l'interface HS/BS du composé Fe(NCSe)	- 111 -
VI.3 Interfaces parallèles et antiparallèles	- 116 -
VII Conclusion	- 117 -
CHAPITRE 4: COMMUTATION DE SPIN PHOTO-INDUITE	- 122 -
I Introduction	- 122 -
I.1 Mécanisme de photo-excitation à basse température	- 123 -
I.2 Relaxation HS vers BS	- 124 -
II Effet LIESST et relaxation d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ observés par microscopie optique	- 126 -
II.1 Photo-excitation de l'état BS à basse température	- 127 -
II.2 Processus de relaxation de l'état métastable HS vers l'état BS	- 130 -
III Notion de bistabilité photo-induite: Cycle LITH (Light Induced Thermal Hysteresis)	- 136 -
IV Ordre spatial dans les composés à transition de spin (Fe(NCSe))	- 138 -
IV.1 Structures dissipatives dans le monocristal du composé Fe(NCSe) (Observation de structures type Turing)	- 140 -
IV.2 Différentes organisations des structures dissipatives	- 141 -
IV.3 Contrôle réversible des structures dissipatives avec la lumière	- 142 -
V Conclusion	- 145 -
CONCLUSION GENERALE	- 148 -
ANNEXES	- 2 -
Liste des Tableaux	- 17 -
Liste des Figures	- 18 -
Liste des Annexes	- 28 -
Bibliographie	- 30 -

Titre et résumé

Titre : Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin

Résumé : Ce travail de thèse est dédié à la visualisation par microscopie optique des transitions de phases, thermo- et photo-induites dans des monocristaux à transition de spin.

L'étude des cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ a permis de montrer la possibilité de contrôler la dynamique de l'interface HS/BS (haut spin/bas spin) par une irradiation lumineuse appliquée sur toute la surface du cristal ou de manière localisée. Les investigations expérimentales menées sur l'effet de l'intensité de la lumière sur la température de transition ont mis en évidence d'une part l'importance du couplage entre le cristal et le bain thermique, et d'autre part le rôle de la diffusion de la chaleur dans le monocristal.

En parallèle, un modèle basé sur une description de type Ginzburg-Landau, a permis de mettre sur pied une description de type réaction diffusion des effets spatio-temporels accompagnant la transition de spin dans un monocristal. Celui-ci a permis d'identifier et de comprendre le rôle des paramètres pertinents entrant en jeu dans le contrôle du mouvement de l'interface HS/BS. Les résultats obtenus sont très encourageants et reproduisent avec une grande fidélité les données expérimentales. Cependant l'origine de l'orientation de l'interface HS/BS observée par microscopie optique dans les cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ était restée mystérieuse.

Pour résoudre cette question, nous avons développé un modèle électro-élastique qui tient compte du changement de volume au cours de la transition de spin. Ce dernier nous a conduit à analyser l'effet de la symétrie du réseau cristallin et de la forme du cristal sur l'orientation de l'interface élastique. En l'appliquant au composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$, en tenant compte du caractère anisotrope du changement de la maille élémentaire lors du passage $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$, nous avons réussi à retrouver quantitativement l'orientation du front observée expérimentalement en microscopie optique. Ceci confirme bien le rôle primordial de l'élasticité dans le comportement des matériaux à transition de spin.

Des études sous lumière à très basse température nous ont donné la possibilité de suivre en temps réel, l'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping), la relaxation

coopérative du cristal ainsi que l'instabilité photo-induite LITH (Light Induced Thermal Hysteresis). Un monde fascinant est apparu autour de cette dernière, avec la présence de comportements totalement inédits. Ainsi, et pour la première fois, nous avons mis en évidence l'existence de phénomènes d'auto-organisation et de comportements autocatalytiques du front de transition. Cette physique non-linéaire dénote un comportement actif du cristal, par suite d'une subtile préparation autour d'un état instable. Ces comportements rappellent les structures dissipatives de Turing et ouvrent des perspectives fascinantes pour cette thématique, tant sur le plan expérimental que théorique.

Mots-clés : transition de spin, microscopie optique, effets spatio-temporels, élasticité, réaction diffusion, auto-organisation.

Title and Abstract

Title: Optical microscopy studies of thermo- and photo-induced spatiotemporal behaviors and self-organization in switchable spin crossover single crystal.

Abstract : This thesis work is devoted to visualization by optical microscopy of thermo- and photo-induced phase transitions, in switchable spin transition single crystals.

The study of crystals of the compound $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ showed the possibility to control reversibly the dynamics of the HS/LS interface through a photo-thermal effect generated by an irradiation of the whole crystal or using a spatially localized light spot on the crystal surface. The investigations of the effect of the light intensity on the transition temperature have highlighted the importance of the coupling between the crystal and the thermal bath in these experiments.

Concomitantly, we developed a reaction diffusion model allowing to describe and identify the relevant physical parameters involved in the control of the movement of HS/LS interface. The obtained results are very encouraging and reproduce the main features of the experimental data. However the origin of the interface orientation observed by the optical microscopy in the crystal of the compound $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ remained mysterious, and needed an elastic approach to be handled.

At this end, an electro-elastic model including the volume change at the spin transition was developed. By taking into account for the anisotropy of the unit cell deformation at the transition, we were able to reproduce quantitatively the experimental HS/LS interface orientation. This result confirms the crucial role of the lattice symmetry and its elastic properties in the emergence of a stable interface orientation.

The last part of the thesis is devoted to the investigation of photo-induced effects at very low temperatures ($\sim 10\text{K}$). There, we visualized for the first time the real time transformation of a single crystal under LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) effect as well as its subsequent relaxation at higher temperatures. We have also studied the light induced instabilities through investigation on the LITH (Light Induced Thermal Hysteresis) loops.

Around the latter, a fascinating world made of nonlinear effects, and patterns formation emerged, recalled the well known Turing structures.

These results lead to new horizons that will give access to new theories and original experimental observations that will enrich the topics opening the new avenues to study of nonlinear phenomena in spin crossover solids.

Keywords : spin transition, optical microscopy, spatio-temporal effects, elasticity, reaction-diffusion equation, self-organization.

Introduction générale

Introduction

Le phénomène de la transition de spin est un sujet très fascinant sur le plan expérimental, théorique et pour d'éventuelles applications dans le domaine du stockage de l'information, de la conception de capteurs de pression. Tout d'abord, l'élaboration de tels dispositifs nécessite une très bonne compréhension des propriétés physiques et chimiques dans les matériaux à transition de spin. L'étude des caractéristiques physiques et chimiques des échantillons à transition spin a permis de déterminer les corrélations entre les interactions inter et intramoléculaires et la structure cristalline des composés à transition de spin. De telles investigations nécessitent une bonne maîtrise du sujet et cela exige un couplage ou un rapprochement de l'expérience et de la théorie, tel que le modèle électro-élastique. Les travaux de Cambi ont contribué à l'inauguration de l'avènement d'un nouveau champ de recherche excitant ; les études de composés à transition de spin ont évolué de manière très significative sur le plan expérimental et théorique.

Dans cette thèse nous avons étudié des monocristaux à transition de spin, mais nous avons été amenés à nous intéresser essentiellement à l'étude du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ car il présente des propriétés physiques exceptionnelles sur le plan élastique, pour sa stabilité et sa réversibilité lors de la transition de spin après plusieurs cycles thermiques.

Dans ce manuscrit nous exposons les études par microscopie optique des comportements spatio-temporels et d'auto-organisation qui sont observés dans des monocristaux à transition de spin. Nous essayons également d'apporter des explications claires et solides avec nos modèles théoriques. Le présent travail se propose aussi d'évaluer l'influence de la structure cristalline sur l'orientation de l'interface HS/BS (haut spin/bas spin). L'étude des monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ nous a permis de confirmer certaines prédictions annoncées dans l'équipe il y a de plus cinq ans, cela concerne l'apparition de structures auto-organisées. Nous avons également consolidé nos modèles théoriques et en avons développé un nouveau, le modèle de réaction diffusion qui décrit des comportements spatio-temporels.

Dans cette présente thèse, nous étudions par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin.

Ce manuscrit de thèse est subdivisé en quatre grandes parties et se termine par une conclusion générale.

- La première partie présente de manière générale des notions de base sur les transitions de spin avec l'introduction brève d'approche thermodynamique et de quelques modèles théoriques non exhaustifs.
- Dans la deuxième partie, il nous a semblé utile de parler de certains composés étudiés dans l'équipe qui présentent un certain intérêt lors de la transition thermo-induite. Au cours de cette commutation thermique, nous observons par microscopie optique des changements de densité optique, de volume et aussi des effets mécaniques que peuvent engendrer ces types de transformation sur des monocristaux à transition de spin. Le lecteur remarquera que nous avons mis en avant les études sur les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$. Nous présentons également les possibilités de contrôler l'interface de transition HS/BS de ces cristaux. Avec ces études, nous avons développé un modèle d'équations couplées de réaction diffusion. Ce modèle nous a permis de montrer le rôle des échanges thermiques entre le cristal et son environnement pour le contrôle de la dynamique de l'interface HS/BS avec les effets photo-thermiques de la lumière. Les résultats de nos simulations montrent des comportements très similaires par rapport aux résultats expérimentaux.
- La troisième partie de ce manuscrit présente les études de la transition thermo-induite et de la relaxation réalisées avec un modèle électro-élastique appliqué sur des réseaux de géométries et de symétries de la maille cristalline différentes. Nous avons également introduit dans le modèle une extension prenant en charge les déformations anisotropes de la maille cristalline. Ceci nous a permis d'étudier la distribution de l'énergie élastique au cours des processus de relaxation et de comprendre le lien entre la symétrie du réseau et l'orientation de l'interface de transition dans les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$.

- La quatrième partie expose les études expérimentales par microscopie optique de la photo-excitation et de la relaxation à basse température dans les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$. Dans cette partie, nous rapportons les résultats de l'hystérésis thermique induite par la lumière et nous exposons également les observations d'auto-organisation sur des monocristaux à transition de spin.
- Pour conclure notre travail, nous dégagerons les principales informations contenues dans les études menées durant cette thèse. Pour finir, nous donnerons quelques perspectives sur l'étude des transitions de spin.

Chapitre 1: Généralités

Chapitre 1: Généralités

I Transition de spin

I.1 Introduction

Ces dernières années les réductions successives de la taille des composants électroniques ne cessent de progresser participant à l'essor de dispositifs de plus en plus nomades et de moins en moins encombrants. Les chercheurs et les ingénieurs font face à des défis technologiques liés à la miniaturisation des appareils en cherchant de nouvelles solutions alternatives aux technologies actuelles de silicium. L'électronique moléculaire à travers (mais pas seulement) les composés à transition de spin présente un grand potentiel pour faire évoluer la microélectronique qui commence à entrevoir ses limites physiques concernant la taille de gravure des transistors, la dissipation thermique, les effets quantiques,...

Les matériaux à transition de spin sont très intéressants pour de nombreuses applications du fait qu'ils peuvent présenter plusieurs caractéristiques physiques réversibles tels que les changements de volume, de propriétés magnétiques, ou optiques. Leurs propriétés de commutation ouvrent des perspectives industrielles fascinantes pour la fabrication de stockage à haute densité, de capteurs à pression ou optiques et d'affichage.

C'est en 1931 que la transition de spin est mise en évidence par Cambi sur des composés à base de Fe(III) [1-4], mais à cette époque ils nommèrent ce phénomène « comportement magnétique anormal ». Les années 50 et 60, la notion de spin est introduite et des études sur l'effet de la température sont menées sur des complexes de nickel (Ni (II)), cobalt (Co(II)) [5-8]. En 1964 Baker et Bobonich étudièrent des échantillons à base d'ion Fe(II) sous forme de poudre[9], et également Ewald et al proposèrent un changement de spin lorsque le champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons des orbitales d [10]. Les composés à transition de spin sont nombreux et peuvent avoir pour centre métallique

l'ion Cr(II), Mn(II et III), Co(II et III), Fe(III) et/ou Fe(II) [11-13] que nous allons évoquer par la suite.

I.2 Théorie du champ de ligand

La description du phénomène de transition de spin est basée sur la théorie du champ de ligand tenant compte des recouvrements entre les orbitales de l'ion métallique M (=Cr(II), Mn(II et III), Co(II et III), Fe(III) et/ou Fe(II)) central et les orbitales des atomes ou molécules des ligands complexants.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'ion Fe(II). Dans son état libre, il possède la configuration électronique $[Ar]4s^03d^6$ ce qui signifie que les cinq orbitales 3d possèdent six électrons de valence ; elles ont la même énergie et sont dégénérées. Quand cet ion Fe(II) est complexé avec six ligands cela entraîne une levée de dégénérescence du fait qu'il peut se trouver dans un environnement octaédrique (Oh) (voir Figure 1-1) créant un champ cristallin autour de l'ion Fe(II) dont l'influence sur les cinq orbitales d du Fe(II) dépendra de l'orientation ces dernières.

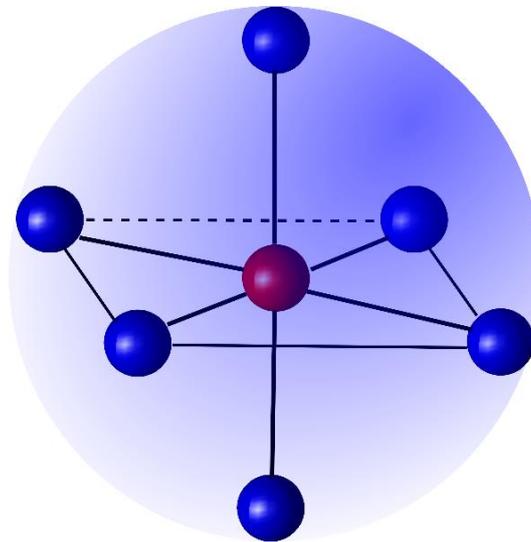


Figure 1-1 : Schéma d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique.

Ainsi les orbitales 3d sont divisées en deux groupes : t_{2g} qui est triplement dégénéré (dxy, dxz et dyz) et e_g est doublement dégénéré (dx^2-y^2 et dz^2). La différence d'énergie

entre ces deux niveaux (t_{2g} et e_g) est noté Δ ; elle dépend de la symétrie et de la nature des ligands impliqués dans le complexe. La Figure 1-2 montre les différentes configurations mises en jeu qui dépendent du rapport de l'intensité du champ ligand Δ et de l'énergie d'appariement π des électrons.

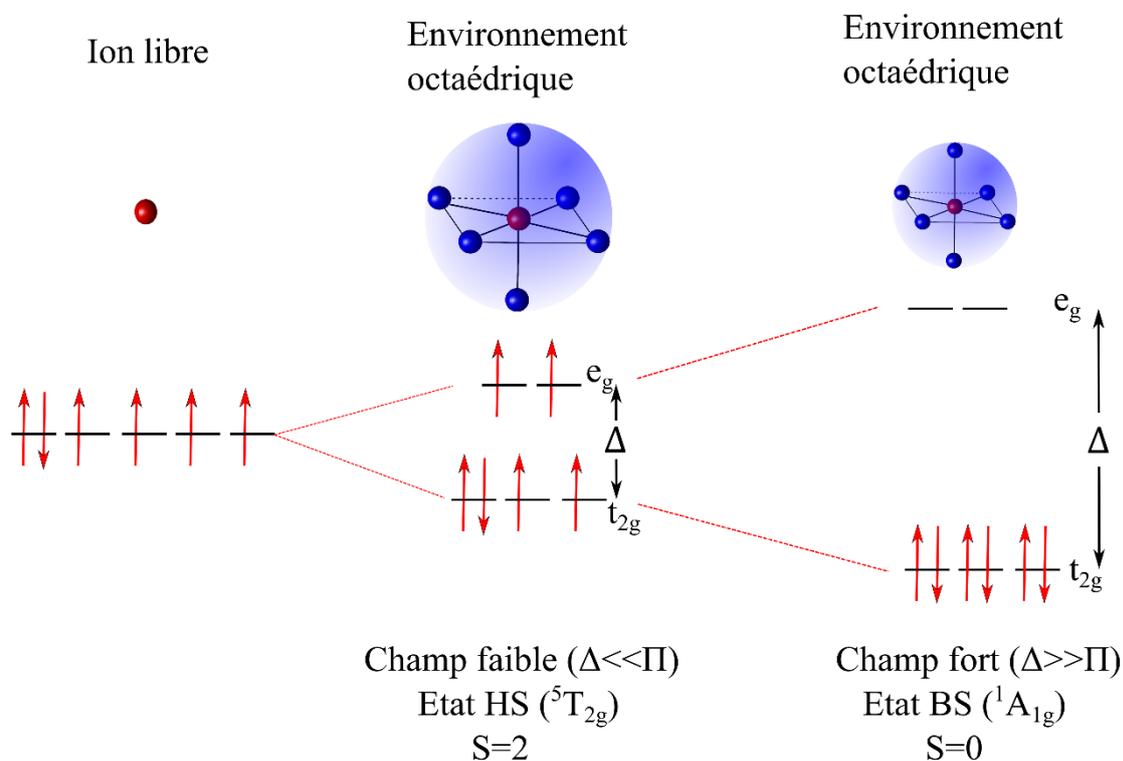


Figure 1-2 : Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses  tats HS/BS fondamentaux.

Sous l'effet d'un fort champ de ligands ($\Delta \gg \pi$) ; les orbitales antiliantes e_g se trouvent trop hautes en énergie ; les six électrons de valence de l'ion Fe(II) se placent alors sur les niveaux de plus basse énergie t_{2g} . La règle de Hund n'est plus respectée et dans cette configuration électronique la valeur du moment de spin de l'ion Fe(II) est minimale $S=0$. Le complexe moléculaire est dans l'état bas spin (BS), diamagnétique. Pour un champ de ligand faible ($\Delta \ll \pi$) ; la règle de Hund est suivie et les électrons occupent un maximum d'orbitales t_{2g} et e_g avec un moment de spin total maximal, $S=2$. La molécule est alors dans l'état haut spin (HS), paramagnétique.

La zone intermédiaire où Δ et π sont de même ordre de grandeur ($\Delta \sim \pi$) est le domaine d'existence des composés à transition de spin. La molécule peut passer d'une configuration électronique à une autre sous l'effet de perturbations extérieures telles que la température, la pression, la lumière, ou le champ magnétique. Dans l'état HS l'occupation des orbitales e_g affaiblit la force des liaisons Fe-ligands, ce qui entraîne un allongement des liaisons fer-ligand de l'ordre de 5 à 10% (~ 0.1 à $0,2\text{\AA}$)[14]. La molécule de l'état HS a par conséquent un volume plus élevé que celui de l'état BS (Figure 1-2).

I.3 Approche thermodynamique

La transition de spin thermo-induite (passage de BS à HS) est un phénomène de transition de phases pouvant être décrit par une approche thermodynamique. L'étude des transitions de phase se fait généralement en fonction de la pression et/ou de la température ; pour décrire les comportements thermodynamiques de manière simple à pression constante, on utilise l'enthalpie libre de Gibbs. Dans une transition de l'état BS vers l'état HS la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S = H_{HS} - H_{BS} - T(S_{HS} - S_{BS}) \quad (1)$$

Chaque variation d'enthalpie ΔH respectivement d'entropie ΔS se décompose en deux grandes contributions : une électronique ($\Delta H_{\text{él}}$ et $\Delta S_{\text{él}}$) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib} et ΔS_{vib}) [14, 15]. La partie vibrationnelle est en principe censée inclure celle du réseau et les vibrations moléculaires.

La variation d'enthalpie est généralement considérée comme étant égale à sa contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$; car celle-ci est environ 10 à 100 fois plus élevée que sa contribution vibrationnelle (intramoléculaire et réseau) [15]. La différence d'enthalpie varie d'un composé à un autre, elle est de l'ordre de 5 à 15 kJmol^{-1} [16].

Les deux contributions électronique et vibrationnelle de la variation d'entropie sont également subdivisées en deux sous-groupes chacune. La variation d'entropie d'origine électronique est la somme de deux contributions : l'une est liée au changement

de moment de l'état de spin noté $\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$ et l'autre est due au changement des moments orbitales lors de la transition (notée $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orbital}}$) [15].

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R[\ln(2S + 1)_{\text{HS}} - \ln(2S + 1)_{\text{BS}}] \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{orbital}} = R[\ln(2L + 1)_{\text{HS}} - \ln(2L + 1)_{\text{BS}}] \quad (3)$$

La variation d'entropie vibrationnelle se décompose en deux contributions les vibrations intermoléculaires $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{inter}}$ liées au réseau et les vibrations intramoléculaires $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{intra}}$. La variation d'entropie vibrationnelle est plus élevée que celle de l'entropie électronique, elle est de l'ordre 40 à 70 JK⁻¹mol⁻¹ [16, 17].

A la température de transition, appelée aussi température d'équilibre, $T_{1/2}$, les proportions de molécules occupant les états HS et BS sont égales. On a alors $\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = 0$ ce qui conduit à $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$. En dessous de la température d'équilibre $T_{1/2}$, il y a plus de molécules dans l'état BS. Et au-dessus de la température $T_{1/2}$, c'est l'état HS, plus stable, qui prédomine.

Dans la suite la proportion de molécules dans l'état HS sera notée n_{HS} , et sera appelée « fraction HS ». Son évolution en fonction de la température est importante, car elle renseigne sur le caractère coopératif comme nous le verrons dans la section suivante.

I.4 Coopérativité

La coopérativité peut être vue comme étant l'intensité du lien ou de l'interaction qui unit les molécules d'un réseau moléculaire, qui interagissent à courte et longue portée. Ces interactions de type intra ou intermoléculaire influencent la nature de la transition de spin [18-27]. Nous distinguons plusieurs types de transition de spin thermo-induite (Figure 1-3) : les conversions de spin continues, les transitions de spin brusques et celles accompagnées d'un cycle d'hystérésis sont des transitions du 1^{er} ordre, dont la largeur est liée à l'intensité des interactions.

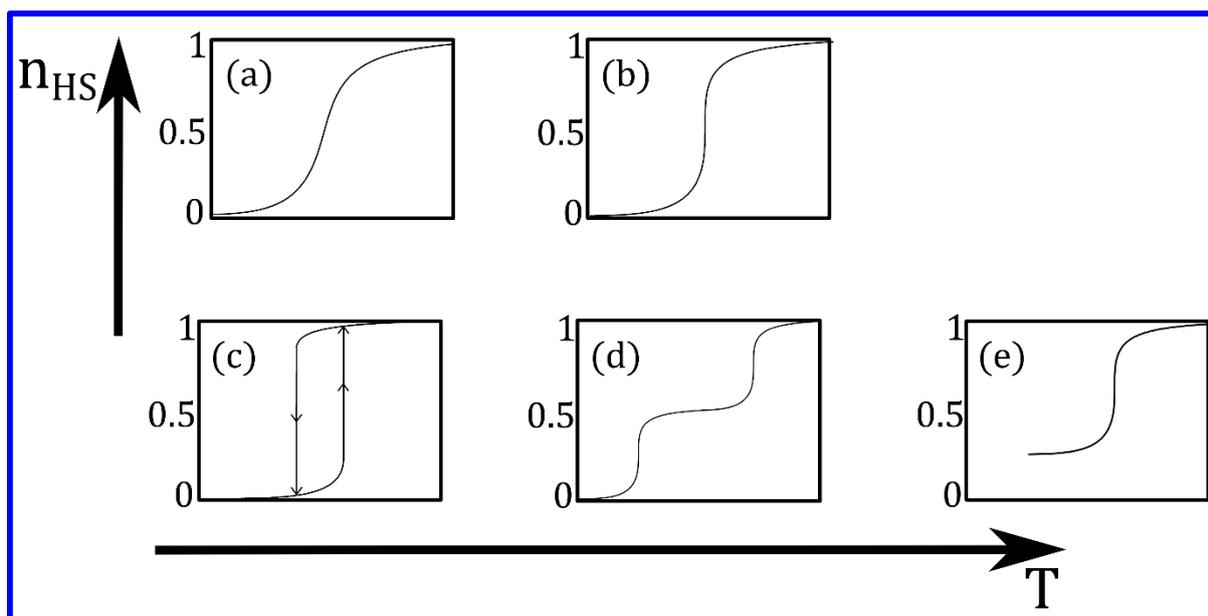


Figure 1-3 : Représentation schématique de (a) à (e) de la fraction HS en fonction de la température pour différents types de transitions de spin.

Toutes les transitions schématisées dans la Figure 1-3, sont observés sur le plan expérimental et sont reproduites théoriquement [16, 18, 19, 28-30]. Lors de la transition de spin il y a des changements de taille des complexes pouvant atteindre en moyenne 10% de leur volume. Généralement, les deux états de spin HS et BS n'ont pas les mêmes propriétés spectrales (des monocristaux à transition de spin ont des couleurs différentes suivant leurs états de spin), ce qui permet de suivre l'évolution de la fraction haut spin n_{HS} par des mesures optiques, telles que la réflectivité, la spectroscopie d'absorption et la microscopie optique.

La transition graduelle observée dans la Figure 1-3 (a) résulte de systèmes présentant de faibles interactions où chaque centre métallique à conversion de spin effectue sa transformation indépendamment de ses voisins. Ces composés ont donc une faible coopérativité [31] et la transition de spin obéit à une simple loi de peuplement de Boltzmann de deux niveaux.

Dans les systèmes coopératifs, chaque centre métallique interagit avec ses voisins immédiats (c'est-à-dire proches) ainsi qu'avec des voisins plus éloignés à cause de la variation de volume à la transition. Ces composés présentent une transition abrupte

(voir Figure 1-3(b)). Et ceux ayant un cycle d'hystérésis Figure 1-3(c) sont quant à eux, de nature très coopérative [32] ; et l'origine de cette forte coopérativité peut être expliquée par des interactions intermoléculaires fortes à longue portée de nature élastique.

La Figure 1-3(d) montre un exemple de transition de spin, en deux étapes, qui peut être due à la présence d'interactions à courtes et à longues portées antagonistes dans le matériau, comme cela a été décrit pour le $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ reporté par Romstedt et al [33]. La présence de deux centres métalliques dans la molécule peut induire une conversion en deux étapes [26]. La transition de spin de l'un des deux métaux induit la distorsion de la molécule et peut défavoriser la transition du second centre métallique causant un effet de frustration. Cette transition en deux étapes a été également observée sur des composés avec des molécules mononucléaires [34] où la coopérativité est aussi importante. Celle-ci peut d'ailleurs être accompagnée par une brisure de symétrie [35] et l'apparition d'une auto-organisation de la fraction HS dans le plateau. Des phases modulées commensurables/incommensurables ont été aussi observées récemment [36-38]. Certains matériaux peuvent avoir plus de deux étapes [30, 39], faisant état d'une brisure de symétrie dans le composé, et/ou dû à l'apparition de différents sites métalliques inéquivalents lors de la transition.

La transition de spin peut également être incomplète (voir Figure 1-3(e)), ce comportement peut être lié à la présence de plusieurs sites cristallographiques différents dont une partie n'effectue pas la transition [40]. Ce type de comportement peut aussi être d'origine cinétique : à basse température la cinétique de relaxation est très lente causant le blocage de la fraction HS. Cette conversion incomplète peut être liée à la présence de défauts dans le composé, elle peut également être due un effet de pression interne [41, 42].

II Modèles théoriques

Le souhait de comprendre la coopérativité (son influence, sa nature sur les transitions de spin) a mené à la création de nombreux modèles. Par exemple, du modèle de Slichter et Drickamer au modèle de Sorai et Seki [43], des explications ont émergé pour tenter de comprendre les différents types de transitions de spin et la formation de

domaines avec des conversions abruptes. En passant de la description de Zimmermann et König [44] à celle des milieux continus de Spiering, ces modèles ont permis de tenir compte du changement de volume entraînant des vibrations du réseau ou bien ont permis d'introduire l'élasticité des composés solides par la méthode de défauts ponctuels de type Eshelby [45]. Plus récemment des modèles plus poussés d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires sont apparus pour apporter des explications un peu plus rigoureuses que précédemment qui tiennent compte de l'élasticité des systèmes à transition de spin ce sont : des modèles qui se basent sur le modèle type Ising [46] et également des modèles électro-élastiques [47]. Nous allons décrire de manière brève quelques modèles qui font ressortir de manière saillante le rôle de la coopérativité sur la nature des transitions de spin observée expérimentalement (par exemple les différents types de transitions présentées dans la Figure 1-3).

II.1 Modèle de Slichter et Drickamer

En 1972, Slichter et Drickamer [48] ont développé un modèle phénoménologique basé sur une des descriptions du champ moyen, permettant de modéliser les effets de la coopérativité dans les systèmes à transition de spin. Ce modèle qui permet de décrire des transitions en fonction de la température et de la pression, a des analogies avec la théorie de la solution régulière connue pour être équivalente à la théorie du champ moléculaire utilisée en magnétisme [49]. Dans ce modèle, le système est constitué de N molécules HS et BS réparties aléatoirement, de proportions respectives n_{HS} et $n_{BS} = 1 - n_{HS}$. L'enthalpie libre molaire du système est égale à :

$$G(T, P, n_{HS}) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - TS_{mix}, \quad (4)$$

où Γ est le terme d'interaction rendant compte de la coopérativité du système écrit ici sous sa forme la plus simple, comme le produit des fractions n_{HS} et n_{BS} .

$S_{mix} = k_B \ln \left[\frac{N!}{(Nn_{HS})!(N(1-n_{HS}))!} \right]$ est l'entropie du mélange, d'origine statistique, qui conduit en utilisant l'approximation de Stirling à :

$$S_{mix} = k_B [N \ln N - N n_{HS} \ln N n_{HS} - N(1 - n_{HS}) \ln N(1 - n_{HS})]. \quad (5)$$

À l'équilibre thermodynamique, la dérivée nulle de l'enthalpie libre par rapport à la fraction HS $(\partial G / \partial n_{HS})_{T,P} = 0$ permet de déterminer l'équation d'état du système :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = 0 = G_{HS} - G_{BS} + \Gamma(1 - 2n_{HS}) - Nk_B T \ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) \quad (6)$$

$$Nk_B T \ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) = \Delta G + \Gamma(1 - 2n_{HS}) \quad (7)$$

avec $\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$.

Par commodité nous remplaçons Nk_B par R la constante des gaz parfaits et exprimons ΔH et Γ en $Jmol^{-1}$ et ΔS en $Jmol^{-1}K^{-1}$; finalement, nous obtenons :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})}{R \ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) + \Delta S} \quad (8)$$

L'équation (8) permet le calcul des courbes $n_{HS}(T)$ de façon analytique, bien que celle-ci soit self-consistente lorsqu'elle est écrite sous la forme $n_{HS} = f(n_{HS}, T)$ puisqu'elle conduit à $n_{HS} = \tanh \beta [\Gamma n_{HS} - \Delta_{eff}]$. L'influence du terme d'interaction Γ sur les courbes de transition de spin est représentée sur la Figure 1-4 avec les valeurs des paramètres : $\Delta H = 6050 Jmol^{-1}$, $\Delta S = 55 Jmol^{-1}K^{-1}$, $R = 8,3144621 Jmol^{-1}K^{-1}$ et $2RT_{eq} = 1829,18 Jmol^{-1}$ et $T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = 110K$.

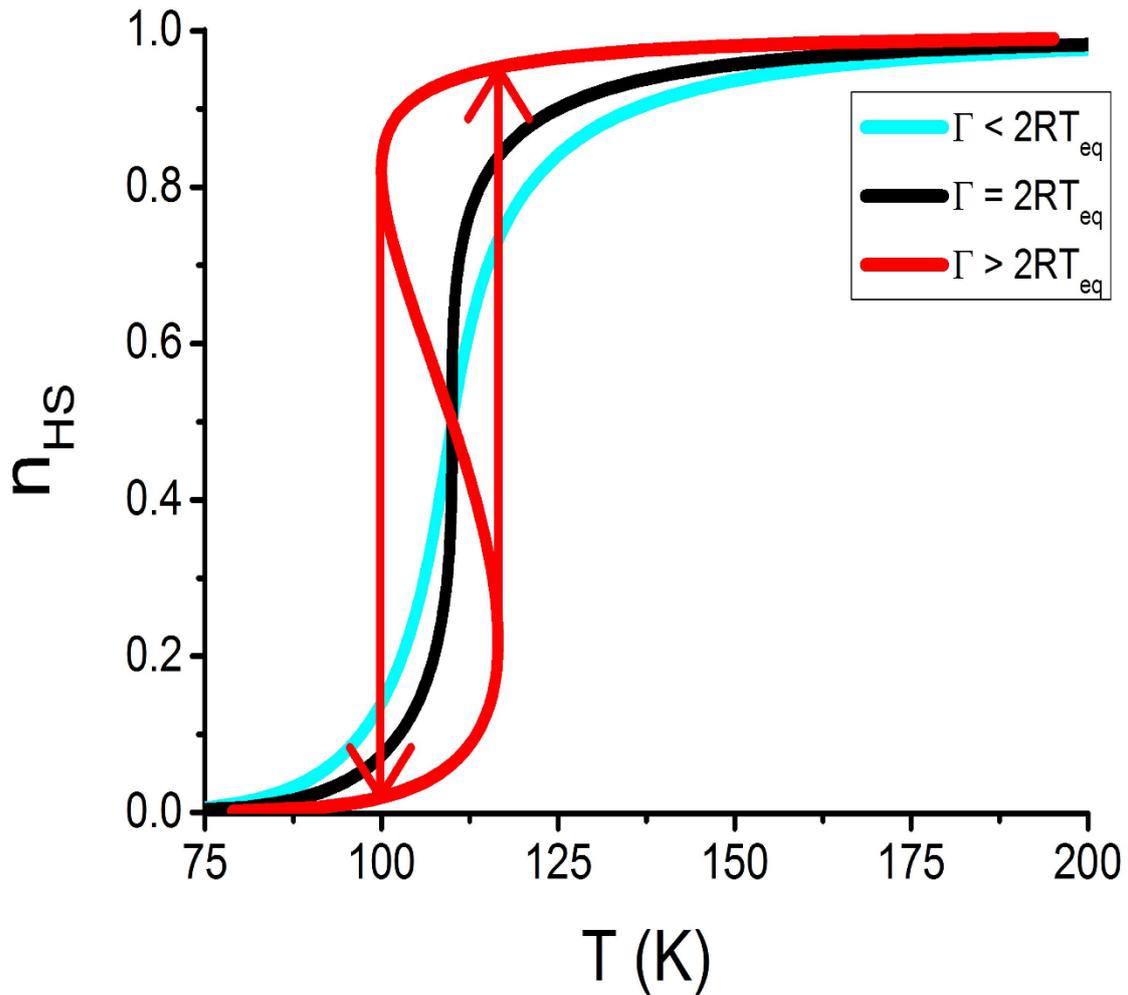


Figure 1-4 : Variation de la fraction HS en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ .

Nous pouvons obtenir trois cas de figure selon la valeur du paramètre d'interaction Γ (voir Figure 1-4) :

- Si $\Gamma < 2RT$, les interactions sont faibles, nous avons une conversion graduelle (courbe bleue) du même type qu'un simple équilibre de spin.
- Si $\Gamma = 2RT$, la transition devient abrupte (courbe noire) , c'est le point critique.

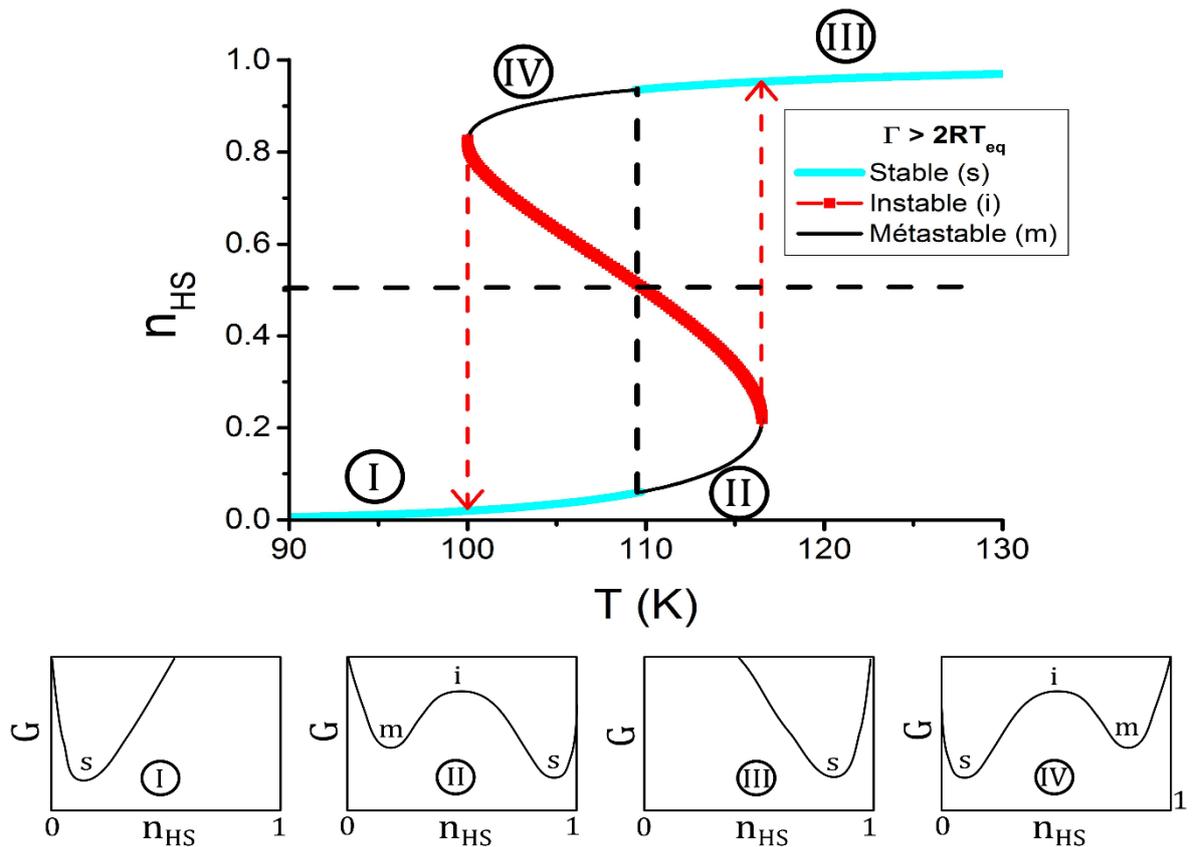


Figure 1-5 : Représentation schématique de l'enthalpie libre G en fonction de la fraction HS pour différentes températures le long du cycle thermique pour $\Gamma > 2RT$.

- Et quand $\Gamma > 2RT$ les interactions sont fortes, alors nous avons une transition du 1^{er} ordre avec un cycle d'hystérésis (courbe rouge dans la Figure 1-4). L'hystérésis est constituée de trois zones principales où l'enthalpie libre du système présente des extrema correspondant à des solutions stables, métastables et instables. La Figure 1-5 met en évidence les différentes parties du cycle d'hystérésis :
 - Pour $T > T_{eq}$ c'est l'état HS qui est le plus stable ; il est représenté par la zone (III) de la courbe en bleu. Et la zone (II) sur la courbe (en noir) montre que l'état BS est métastable
 - Pour $T < T_{eq}$; l'état BS est stable dans la zone (I) tandis que l'état HS est métastable dans la zone(IV)

- Et la partie en rouge sur la courbe de la Figure 1-5, dont la pente est négative représente la zone instable.

II.2 Modèle de Spiering

D'autres modèles ont été développés soupçonnant la formation de domaines [43, 50] lors de la transition de spin, révélée par des expériences de diffraction X [51] et de microscopie optique [52, 53]. Avec de fortes interactions, un ensemble de molécules voisines ayant le même état de spin entraîne l'apparition de domaines. Le modèle de Spiering permet de tenir compte des interactions intermoléculaires à travers l'élasticité du matériau [54], dont l'origine est due aux changements de volume lors de la transition de spin.

Spiering utilise dans un premier temps l'approche de Ohnishi et Sugano [55] dont l'interaction est une interaction élastique entre les sites HS et BS qui produit une onde élastique qui se propage dans le réseau à travers une pression image hydrostatique suivant les conditions de bords utilisées. Spiering utilise également la description de Eshelby [45] concernant l'insertion de défauts ponctuels dans un réseau. Ici les défauts sont les molécules à transition de spin (molécules HS et BS) avec un certain taux noté x . Les molécules HS et BS sont considérées comme des systèmes incompressibles avec les volumes v_{HS} et v_{BS} insérés dans une matrice homogène, isotrope et élastique de module de compressibilité K . L'enthalpie libre du système est constituée d'une enthalpie faiblement coopérative où le système est très dilué et d'une partie avec les nouveaux termes d'interactions qui s'écrivent dans l'approximation du champ moyen, sous la forme :

$$\Gamma = x \frac{1}{2} K \frac{\gamma(\gamma_0 - 1)(v_{HS} - v_{BS})^2}{v_C} \quad (9)$$

$$\Delta = 2\Gamma \frac{v_M - v_{BS}}{v_{HS} - v_{BS}} \quad (10)$$

Avec γ est la constante Eshelby, v_C est le volume de la maille unitaire. Les molécules sont réparties dans un réseau de volume v_M ne subissant pas de transition.

Avec ce modèle, Spiering aboutit à l'équation (11) qui est équivalente à celle de Slichter et Drickamer, mais dont le terme d'interaction n'est plus phénoménologique mais tient compte des changements de volume de l'état HS et BS qui jouent sur la coopérativité,

$$T = \frac{\Delta H + \Delta - 2n_{HS}\Gamma}{R \ln\left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (11)$$

II.3 Modèle type Ising

Le modèle de Lenz-Ising nommé Ising est un modèle simple et très puissant qui sert de base à de nombreux modèles. Il permet de décrire qualitativement et/ou même quantitativement un certain nombre de comportements et de situations liés à des systèmes à deux états en interaction. Il est présent dans beaucoup de domaines tels que : l'économie, la biologie, le magnétisme [56, 57] et également dans les transitions de phase, de façon générale, et la transition de spin en particulier (le domaine qui nous intéresse ici). En 1944, Onsager [58] avec le développement du modèle d'Ising bidimensionnel montre l'existence de transition de phase à la limite thermodynamique donnant lieu à de nombreux développements sur l'étude des phénomènes critiques. Pour la transition de spin, le modèle d'Ising permet de reproduire de manière assez réaliste des effets collectifs engendrés par des interactions entre les molécules. Le système considéré est à deux niveaux ; le niveau de l'état BS constitue l'état fondamental et l'état HS, l'état l'excité.

Nous considérons un réseau régulier de forme carré : chaque site (ou nœud) i du réseau est occupé par une particule qui est caractérisée par son spin fictif σ_i dont les valeurs propres sont égales à +1 ou -1. La variable σ_i représente un spin fictif et chaque spin est en interaction avec ses plus proches voisins. $\sigma_i = +1$ correspond à l'état HS et $\sigma_i = -1$ à l'état BS. L'Hamiltonien du système prenant en compte les interactions intermoléculaires limitées aux premiers voisins s'écrit de la manière suivante :

$$H = \frac{\Delta_{eff}}{2} \sum_i \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (12)$$

où J est terme de couplage. $\Delta_{eff} = 2\Delta - k_B T \ln g$ est le champ de ligand effectif dépendant de la température où $2\Delta = E_{HS} - E_{BS}$ correspond à la différence d'énergie entre les deux états HS et BS, $g = g_{HS}/g_{BS}$ est le rapport des dégénérescences entre les états HS et BS et k_B est la constante de Boltzmann. En effet dans ce problème, les états +1 et -1 sont dégénérés en raison de la multiplicité vibrationnelle qui engendre ainsi des effets entropiques. Par ailleurs, il existe aussi une dégénérescence de spin non négligeable $(2S + 1)_{HS} = 5$ dans l'état HS ($S = 2$) et $(2S + 1)_{BS} = 1$ avec ($S = 0$) dans l'état BS.

La première sommation est effectuée sur les particules isolées et réparties sur les sites i du réseau. La deuxième sommation est faite sur tous les couples $\langle i, j \rangle$ correspondant aux plus proches voisins d'un site i .

L'approximation du champ moyen permet de résoudre le modèle ; celle-ci consiste à remplacer chacun des voisins σ_j du spin σ_i par sa valeur moyenne $\langle \sigma \rangle$ qui est supposée la même pour tous les voisins. L'Hamiltonien final du système est la somme d'un ensemble d'Hamiltoniens à un site :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \left(\frac{\Delta_{eff}}{2} - Jq \langle \sigma \rangle \right) \sigma_i \quad (13)$$

q est le nombre de premiers voisins. $\langle \sigma \rangle$ est « l'aimantation » moyenne (également notée m) par site ; elle est obtenue avec le calcul de la moyenne thermique :

$$\langle \sigma \rangle = m = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i} g_i \sigma_i e^{-\beta E_i} \quad (14)$$

où $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$ est la fonction de partition. Un simple traitement de statistique canonique ; conduit à l'équation auto-consistante :

$$m = \tanh \left[\beta \left(qJm - \Delta + \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right]. \quad (15)$$

L'aimantation moyenne est liée à la fraction HS par $n_{HS} = \frac{1+m}{2}$.

La résolution numérique de l'équation (15) permet d'obtenir le comportement de l'aimantation en fonction de la température suivant les valeurs des paramètres utilisés. En utilisant la forme logarithmique de la tangente hyperbolique inversée ($\tanh^{-1}(m) = \ln \frac{1+m}{1-m}$) cette équation se réduit à celle de Slichter-Drickamer (équation (8) page - 18 -) :

$$k_B T = \frac{\Delta - Jqm}{\frac{1}{2} \left(\ln(g) + \ln \left(\frac{1-m}{1+m} \right) \right)} = \frac{\Delta + Jq(1 - 2n_{HS})}{\frac{1}{2} \left(\ln(g) + \ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) \right)} \quad (16)$$

, où l'on peut identifier facilement le terme d'interaction $\Gamma = 2Jq$, $\Delta H = 2\Delta$, $\Delta S = R \ln(g)$. De nombreuses études ont été consacrées par le passé à ce type de modèle [46] que le lecteur pourra consulter dans [46, 59-65].

Dans un souhait de mieux expliquer les observations expérimentales et de toujours comprendre en profondeur les interactions intermoléculaires et intramoléculaires liées à la transition de spin, de nouveaux modèles ont été développés [47, 66-76]. Ces approches permettent de tenir compte des aspects structuraux, de la différence de volume entre l'état HS et l'état BS et également de l'espace. De nombreuses équipes ont ainsi mis en place des modèles élastiques ayant permis de franchir un pas décisif dans la description réaliste de la transition de spin [67, 69-71, 77-80]. Dans ce qui suit nous exposons le modèle électro-élastique, développé dans notre équipe [76].

II.4 Modèle électro-élastique

Tous les modèles vus dans les sections précédentes reproduisent de manière qualitative la coopérativité dans les transitions de spin. Le souhait d'apporter un certain éclaircissement sur la nature et l'origine réelles des interactions a conduit à l'émergence du modèle électro-élastique qui est en accord avec les observations expérimentales de microscopie optique et de diffraction X qui dévoilent des déformations du réseau lors de la transition de spin mettant en avant l'importance des propriétés élastiques des matériaux à transition de spin.

Le modèle électro-élastique [47, 76] reproduit les comportements spatio-temporels que nous observons par microscopie optique [52, 81]. Dans un premier temps, nous allons exposer le modèle et expliquer les ingrédients qui le composent. Ce modèle est lié aux états de spin fictif $\sigma_i = 1$ (HS) et $\sigma_i = -1$ (BS) de la molécule. Les interactions élastiques entre les molécules à transition de spin sont modélisées par des ressorts dans un plan bidimensionnel. Les nœuds d'un réseau bidimensionnel sont identifiés à des molécules à transition de spin avec des paramètres de la maille élémentaire choisis pour tenir compte de la symétrie, carrée, quadratique, etc... Les interactions élastiques se font entre les paires proches premiers voisins notés nn et second voisins (nnn), et la distance d'équilibre entre deux sites dépend de leur état de spin. Les interactions entre seconds voisins (nnn) aident à assurer la stabilité mécanique du réseau en évitant des distorsions de cisaillement du système bidimensionnel.

Considérons un système bidimensionnel de taille $L_x \times L_y$, dont les molécules peuvent se mouvoir uniquement dans le plan. Pour faire simple, nous allons condenser l'écriture des formules ; la position des nœuds est repérée par les coordonnées (i, j) , le vecteur position d'un site par rapport à l'origine du repère $\vec{r}(i, j)$ est égale à $\vec{r}(i, j) = x(i, j)\vec{u}_x + y(i, j)\vec{u}_y$. Les distances entre deux sites voisins (entre premiers ou seconds) sont définies par $r(i, j | i', j') = |\vec{r}(i', j') - \vec{r}(i, j)|$. Les premiers voisins (nn) du site (i, j) sont repérés par les indices $i' = i, j' = j \pm 1$ et $i' = i \pm 1, j' = j$ (voir la Figure 1-6(b) montrant les liaisons premier voisin) et les seconds voisins du site (i, j) sont à des positions $i' = i \pm 1, j' = j \pm 1$ (voir Figure 1-6(c) montrant les liaisons second voisin).

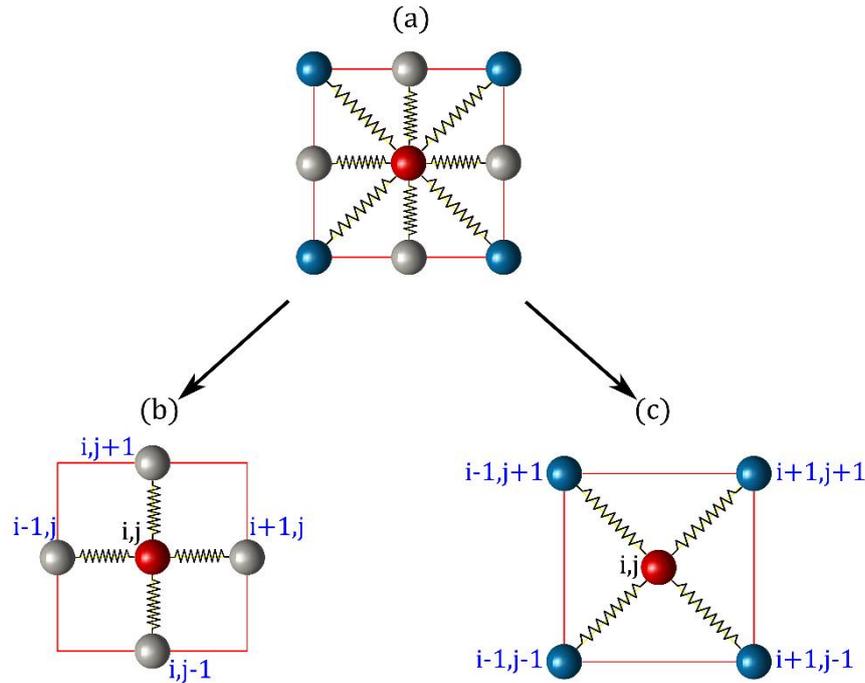


Figure 1-6 : Schéma des liaisons entre sites. (b) représente les liaisons entre le site (i, j) et ses premiers voisins et (c) celles avec ses seconds voisins.

L'Hamiltonien du modèle électro-élastique est écrit de la manière suivante avec deux contributions, l'une d'origine électronique et l'autre d'origine élastique :

$$H = V_{elec} + V_{elas} \quad (17)$$

Par souci de simplicité, l'énergie cinétique des atomes n'est pas intégrée dans l'équation (17).

Le premier terme V_{elec} de l'Hamiltonien (17) qui rend compte de la contribution électronique et dont l'expression est donnée dans l'équation (18), contient la différence d'énergie de site entre les deux états HS et BS. Il intègre à la fois le rôle du champ de ligand 2Δ , et du rapport de dégénérescences des états HS et BS. Celui-ci intervient finalement comme un terme entropique qui vient s'ajouter au terme de « champ » 2Δ . Cet isomorphisme entre le modèle d'Ising avec états dégénérés et un modèle de type

Ising sous champ effectif dépendant de la température à déjà fait l'objet d'études approfondies par le passé [46].

$$V_{elec} = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - k_B T \ln g) \sigma_i \quad (18)$$

Le deuxième terme de l'Hamiltonien représente l'énergie élastique du réseau avec les contributions des premiers voisins et celles des seconds voisins $V_{elas} = V_{elas}^{nn} + V_{elas}^{nnn}$, s'écrit dans le cas harmonique :

$$V_{elas} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\langle nn \rangle} \frac{A}{2} [r(i,j| i',j'') - R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 + \sum_{\langle nnn \rangle} \frac{B}{2} [r(i,j| i',j'') - R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right] \quad (19)$$

A et B sont les constantes élastiques qui lient les premiers et les seconds proches voisins respectivement. Le facteur initial $1/2$ a été introduit pour compenser le double comptage sur les paires.

La longueur d'une liaison à l'équilibre de deux sites proches voisins (premiers ou seconds voisins) dépend des états de spin des voisins.

$\sigma_{i,j}$	$\sigma_{i',j'}$	$R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})$	$R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})$
-1	-1	R_0^{BB}	$\sqrt{2}R_0^{BB}$
-1	+1	R_0^{BH}	$\sqrt{2}R_0^{BH}$
+1	-1	$R_0^{HB} = R_0^{BH}$	$\sqrt{2}R_0^{HB} = \sqrt{2}R_0^{BH}$
+1	+1	R_0^{HH}	$\sqrt{2}R_0^{HH}$

Table 1-1 : Les différentes longueurs de liaison à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée.

En effet, en introduisant cette contrainte, on impose au système de changer de volume lorsqu'il change d'état de spin. Par ailleurs, il est facile de montrer que les distances à l'équilibre imposées dans le tableau précédent (Table 1-1 ci-dessus) peuvent facilement s'écrire en fonction des états de spin comme,

$$R_0(\sigma_{ij}, \sigma'_{i'j'}) = \rho_0 + \rho_1(\sigma_{ij} + \sigma'_{i'j'}) + \rho_2(\sigma_{ij} \times \sigma'_{i'j'}) \quad (20)$$

$$\text{où } \rho_0 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} + 2R_0^{HB} + R_0^{BB}); \rho_1 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} - R_0^{BB}); \rho_2 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} - 2R_0^{HB} + R_0^{BB})$$

ρ_0 est la moyenne des distances à l'équilibre des différentes configurations d'état de spin. ρ_1 est le paramètre de désaccord de paramètre de maille entre les états HS et BS. ρ_2 peut être positif ou négatif ce qui peut conduire respectivement à des interactions anti-ferroélastiques ou ferroélastiques. ρ_2 représente l'écart du paramètre de réseau de la configuration HS-BS par rapport à la moyenne entre les phases HS-HS et BS-BS, $\rho_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{R_0^{HH} + R_0^{BB}}{2} - R_0^{HB} \right]$.

R_0^{HH} , $2R_0^{HB}$ et R_0^{BB} définissent respectivement les distances à l'équilibre entre une paire de proches voisins HS-HS, HS-BS et BS-BS avec $R_0^{HH} = R_0(\sigma_{ij} = +1, \sigma'_{i'j'} = +1)$.

Il a déjà été montré que l'Hamiltonien du modèle électro-élastique est équivalent à un Hamiltonien de type Ising [47], contenant des contributions d'origine élastique, dont une contribution est une interaction d'échange locale et une autre assimilée à un champ de ligand local. Ce rapprochement entre les deux modèles (électro-élastique et Ising) ne sera pas présenté ici pour des raisons de simplicité, mais dans l'article [47], les auteurs ont bien exposé l'ensemble des relations pouvant exister et ont également montré les commodités qui s'en dégagent pour expliquer ou simuler des systèmes complexes.

Dans les simulations réalisées, nous utilisons une dynamique en deux étapes successives entre la partie électronique et mécanique du réseau par Monte Carlo. Dans un premier temps la position des sites est figée, un site du réseau est choisi aléatoirement puis son état de spin est changé ou pas selon la procédure Monte Carlo Métropolis.

Dans une deuxième étape, les états de spin sont gelés puis le réseau est relaxé mécaniquement soit par dynamique Moléculaire, soit par Monte Carlo. Pour tenir compte de la déformation du réseau, on adopte des conditions aux limites ouvertes.

Dans la section suivante nous présentons de façon succincte quelques comportements spatio-temporels obtenus par le modèle électro-élastique. Nous reviendrons plus en détail sur les résultats obtenus durant ma thèse au chapitre 3 (page - 86 -).

II.5 Comportement spatio-temporel

Le modèle électro-élastique développé dans l'équipe nous permet d'obtenir les comportements spatio-temporels observés lors de certaines transitions de phase sur monocristal tenant compte des déformations du réseau. La résolution du modèle électro-élastique est faite numériquement par la méthode de simulation Monte Carlo. Ce modèle a permis de comprendre l'importance de l'élasticité dans les phénomènes de nucléation, de croissance de domaines HS/BS observés expérimentalement [52, 53] via la formation et la propagation d'une interface HS/BS [82] lors de la transition de spin.

La Figure 1-7 montre un exemple de propagation d'une interface HS/BS dans un réseau circulaire avec des bords libres. Ces résultats proviennent de la référence [76] et utilisent ce modèle. Lors de la transition, nous observons que l'interface s'adapte à la forme macroscopique du réseau, ce qui confirme bien le caractère macroscopique de ce phénomène de nucléation, géré par des interactions à longue portée. Ces comportements rappellent les phénomènes de tension superficielle où le système tente de minimiser l'énergie de surface ce qui revient à minimiser la longueur d'interface.

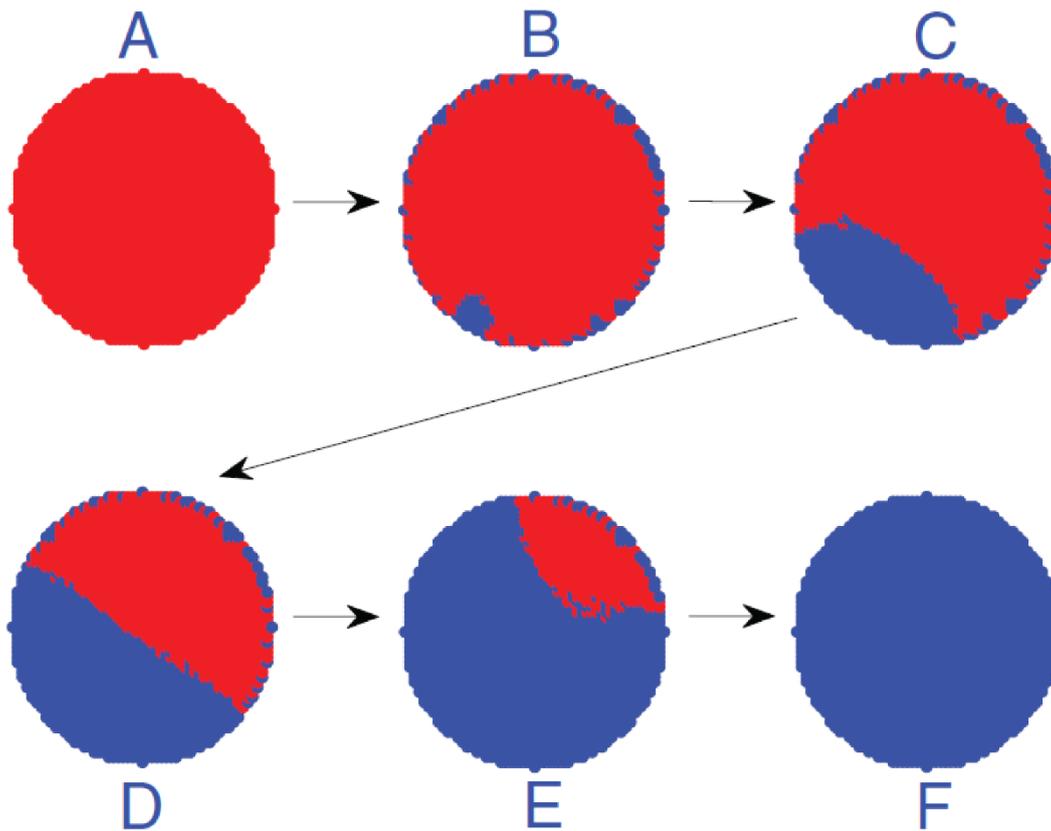


Figure 1-7 : Nucléation et formation d'une interface HS/BS lors d'un processus de relaxation d'un état HS vers un état BS à basse température à $T=1K$ (résultats adaptés de la référence [76]). La couleur bleue (respectivement rouge) représente l'état BS (respectivement HS). Les images A à F sont prises au temps Monte Carlo $t=1, 200, 400, 500, 600$ et 800 MCS.

III Conclusion :

Dans cette première partie de généralités, nous avons présenté quelques rappels sur la transition de spin. Dans notre présentation des modèles, nous nous sommes limités à ceux de Slichter-Drickamer, de Spiering, d'Ising et également au modèle électro-élastique développé dans l'équipe. Ces modèles ont contribué à la compréhension des phénomènes de coopérativité dans les systèmes bistables. Bien évidemment d'autres modèles très intéressants valorisant un peu plus la partie intramoléculaire existent aussi, dont les modèles vibroniques [83-86] qui permettent également la description

d'effet domino [86, 87] dans les systèmes à transition de phase. Par souci de simplicité, ces modèles ne sont pas étudiés dans ce manuscrit. L'élasticité du réseau joue un rôle indéniable dans le processus de transition de spin, car c'est à travers celle-ci que sont transmises toutes les interactions intermoléculaires à l'origine de la coopérativité de ces systèmes. C'est pour cette raison que de nombreux travaux théoriques ont concerné cet aspect : modèle spin-phonon, modèle vibronique, modèle mécano-élastique, électro-élastique, dynamique moléculaire, etc.

L'élasticité occupe une position d'avant-garde dans la stratégie de compréhension et de maîtrise en vue de la création de dispositifs pratiques utilisables dans la vie de tous les jours. La maîtrise des propriétés élastiques peut aider à décaler les températures de transition à des températures proches de l'ambiante, en contrôlant la rigidité et les déformations des cristaux. De tels objectifs nécessitent en plus de la compréhension profonde des mécanismes de transition, la maîtrise des préparations chimiques, de composés avec des propriétés physiques ciblées. Il reste encore un long chemin à parcourir avant de joindre les deux bouts.

Chapitre 2 : Transition thermo- induite sur des monocristaux à transition de spin par microscopie optique

Chapitre 2: Transition thermo-induite sur des monocristaux à transition de spin par microscopie optique

I Introduction

Parmi les nombreuses méthodes expérimentales utilisées dans l'étude des composés à transition de spin, la microscopie optique est une technique d'observation non destructive avec de bonnes résolutions spatiale et temporelle. La microscopie optique nous permet de suivre, d'analyser dans le temps et en fonction de la température les comportements d'un monocristal, lors de la transition de spin. Généralement, la transition de spin s'accompagne de changements de volume et de couleur,...Ce thermo-chromisme dû au changement de l'état électronique des molécules à transition de spin est utilisé en microscopie optique pour révéler la croissance d'une phase dans une autre [88, 89].

Le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ étudié par A. Hauser [88], dont les spectres sont représentés dans la Figure 2-1, présente une transition de spin thermique avec un cycle d'hystérésis entre 128K et 135K accompagnée d'une transition structurale. Ces changements de couleur lors de la transition de spin ont permis d'utiliser la microscopie optique pour mener des investigations sur ces monocristaux en fonction de la température ou de l'intensité de la lumière. L'acquisition des images faite avec la microscopie optique et couplée à des techniques de traitements d'images permettant d'accéder à de nombreux paramètres physiques tels que la vitesse de propagation de l'interface HS/BS ou le taux de transformation en fonction de la température [52, 82]. Cela nous a également permis de visualiser les effets de contraintes sur les cristaux pendant la transition thermo-induite.

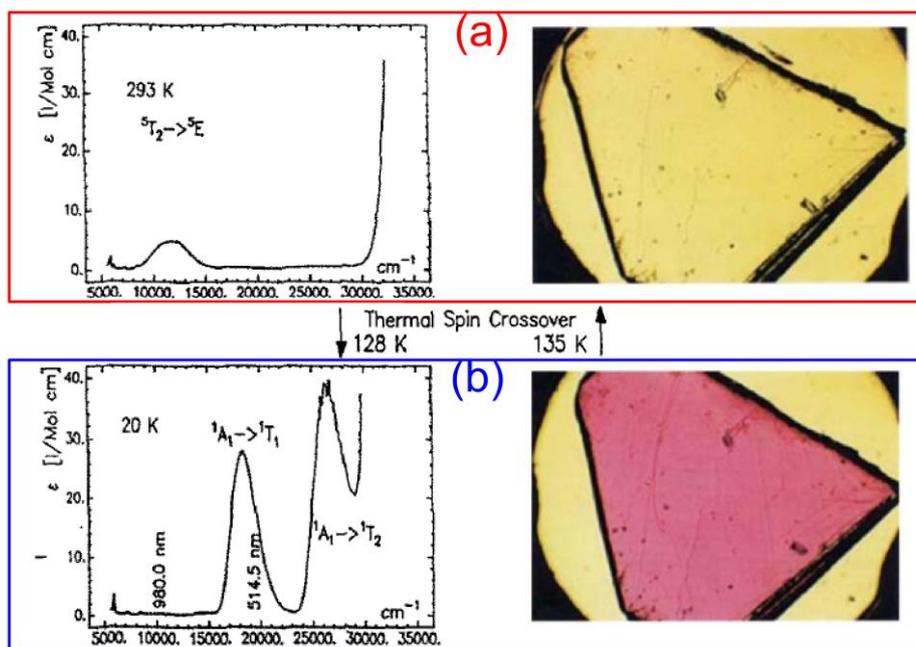


Figure 2-1 : Spectres d'absorption d'un monocristal de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, (a) 293K et (b) à 20K. Figure tirée et adaptée de l'article d'Andreas Hauser [88], de la thèse de Christian Chong et d'Ahmed Slimani [89, 90].

Nous présentons dans ce qui suit quelques exemples de composés à transition de spin très coopératifs, étudiés par microscopie optique, dévoilant les phénomènes spatiotemporels observés au cours d'une transition thermo-induite. Dans cette partie, nous mettrons plus l'accent sur les études des monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ qui ont été réalisées dans le cadre de ma thèse.

II Composés à transition de spin étudiés par microscopie optique

II.1 Composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$

Ce système $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ à transition de spin à base de Fe(II), où le TPMA désigne le tri(2-pyridylmethyl)amine, XBIM=1,1'-(α,α' -oxylyl)-2,2'-biimidazole et

ClO_4^- =perchlorate [91]. Ce composé a été synthétisé et étudié dans l'équipe du professeur Michael Shatruk avec son thésard H. V. Phan du Département de Chimie et Biochimie de l'Université de Floride aux Etats-Unis [91]. Et avec l'aide de leur collaborateur, ils ont effectué des mesures magnétiques, photomagnétiques, de spectroscopies optique et Mössbauer en fonction de la température. Ce composé présente une transition thermique avec un cycle d'hystérésis entre 196K et 203K, ces valeurs représentent respectivement les températures d'équilibres au refroidissement et au chauffage (voir la Figure 2-2). Nous avons étudié au microscope optique des monocristaux de ce composé à transition de spin présentées dans la Figure 2-3 .

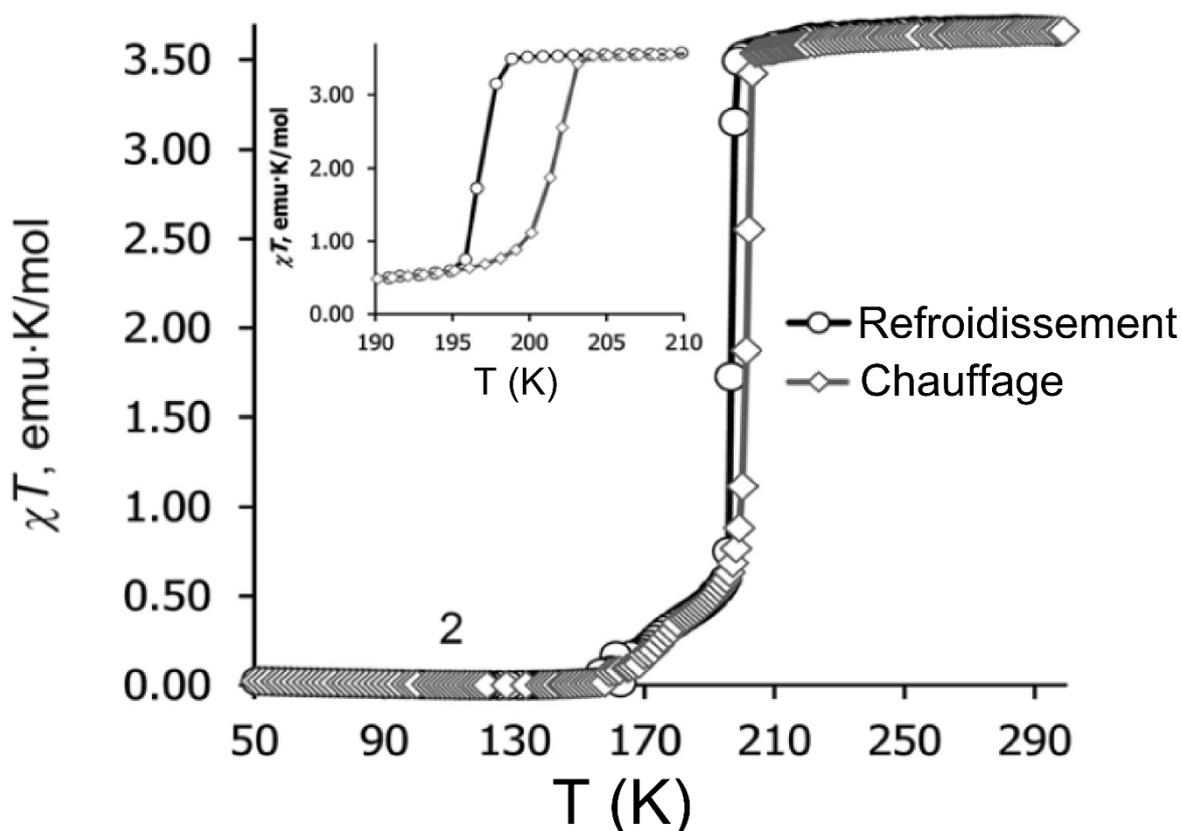


Figure 2-2 : Susceptibilité magnétique χ_T mesurée sur des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ dans un champ magnétique de 100mT avec une vitesse de balayage thermique de 3K/min au chauffage et au refroidissement. L'image incrustée à gauche est un zoom montrant le cycle d'hystérésis thermique (figure adaptée de la référence [91]).

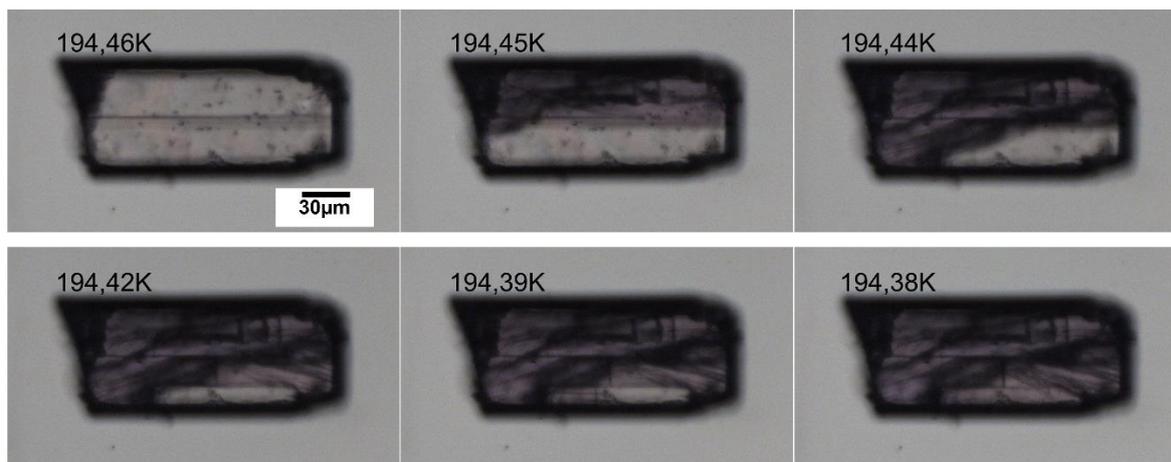


Figure 2-3 : Images d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ sous vide dans un cryostat avec un balayage thermique de 0,2K/min lors d'un refroidissement.

Les images du cristal lors de la transition au refroidissement sont montrées la Figure 2-3, ces mesures de microscopie optique sont effectuées dans notre équipe. Des dislocations accompagnent clairement la transition thermique ; elles sont dues aux contraintes mécaniques, et dégradent fortement le cristal. Et tous ces effets font que la croissance du domaine BS est non monotone pour une taille de domaine BS donnée. D'un cristal à un autre la température de transition au refroidissement varie un peu (environ 1K) suivant la taille et l'épaisseur du cristal. La qualité cristalline, les effets mécaniques occupent une certaine place dans les effets spatio-temporels au cours des transitions de spin, rappelant des comportements observés par mes prédécesseurs, Christian Chong et Ahmed Slimani [52]. Malgré la fragmentation des monocristaux de ce composé les petits morceaux obtenus effectuent des transitions. Les monocristaux de ce composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ ne se dégradent pas comme certains monocristaux observés par microscopie optique que nous présenterons dans les sections suivantes. Les petits morceaux de cristaux continuent d'avoir des comportements spatio-temporels différents du départ qui peuvent être contrôlés par la lumière et la Figure 2-5 est un exemple de monocristal fragmenté qui subit une commutation réversible. Dans la Figure 2-4, nous avons représenté l'intensité moyenne des pixels du fond brillant des images acquises avec la caméra du microscope optique (par exemple les images de la Figure 2-5). Avec ce traitement nous arrivons à extraire la variation de l'intensité de la lampe au cours du temps. Le contrôle de cette intensité

de la lampe du microscope a été réalisé manuellement ce qui nous permet d'agir de manière directe sur la température du cristal que nous contrôlons avec les effets photothermiques engendrés par la lampe du microscope. Nous pouvons observer qu'il est possible de faire subir aux petits morceaux des transitions de l'état HS vers l'état BS et inversement sans que ces derniers se fragmentent à nouveau (voir la Figure 2-5) au cours du processus de contrôle. Il se pourrait que les dégâts structurels causés par le premier refroidissement (première transition subit par le cristal de l'état HS vers l'état BS) soient liés à des défauts apparus lors de la croissance des cristaux. Ceci montre bien toute la complexité de ce problème de nucléation, qui est fortement dépendant de la taille, de la forme et de la distribution des défauts en surface et en volume dans le cristal.

Généralement, la dislocation d'un cristal en petits morceaux est engendrée par les contraintes mécaniques emmagasinées, lors de la transition de spin, qui sont très fortes dans les gros cristaux à cause des variations de volume accompagnant la transition. En effet, plus un cristal est volumineux, plus ses contraintes internes accumulées à la transition sont importantes. Alors que pour les petits cristaux les contraintes peuvent être relaxées en surface.

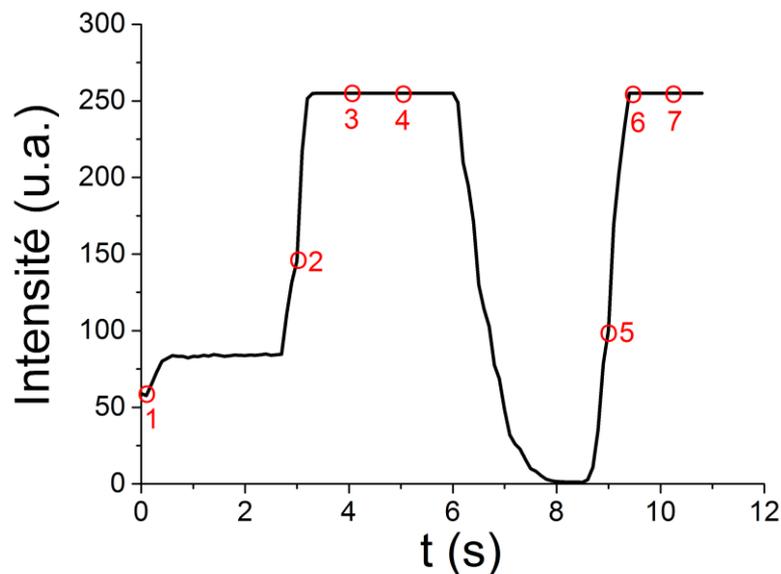


Figure 2-4 : Dépendances temporelles de la modulation de l'intensité lumineuse de la lampe du microscope optique.

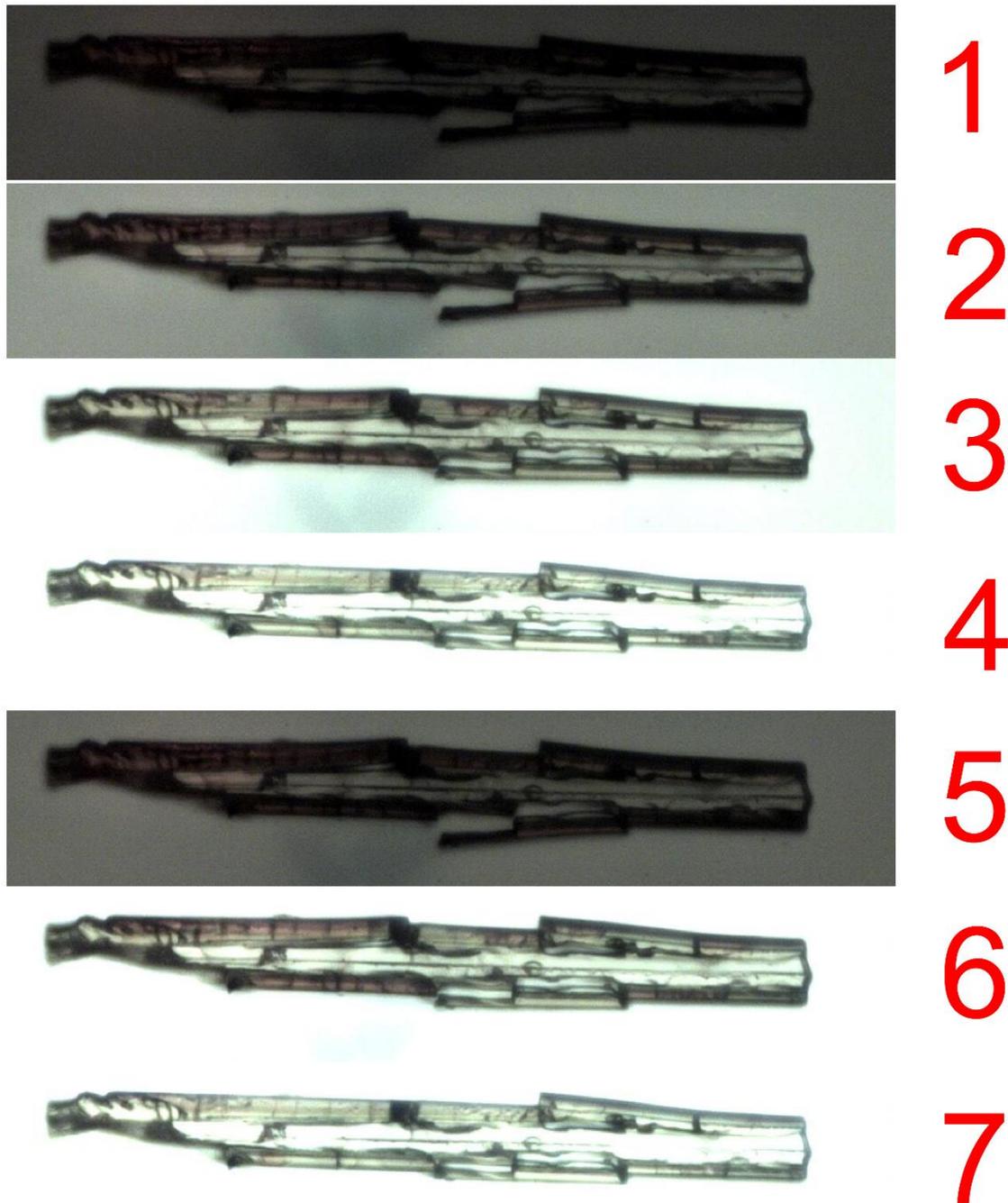


Figure 2-5 : Sélection d'images d'un cristal subissant une transition réversible sous les effets photo-thermiques de la lampe du microscope. Les images 1 à 7 sont prises respectivement au temps $t=0,1s, 3s, 4s, 5s, 9s, 9,5s$ et $10s$. Le cristal mesure environ $307\mu m$ de long et $34\mu m$ de large.

II.2 Composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Des monocristaux du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr=4,4'-bis-1,2,4-triazole) ont été étudiés dans le cadre des thèses de Christian Chong et Ahmed Slimani. Ce composé est un système très coopératif. Ce composé a une structure moléculaire en feuillets, où chaque sommet est occupé par un ion de fer [92]. Les ligands btr se situent aux quatre côtés reliant les ions fer deux par deux (voir la Figure 2-6). Et chaque structure bidimensionnelle interagit avec son voisin par des liaisons de type Van der Waals et hydrogène [51, 92].

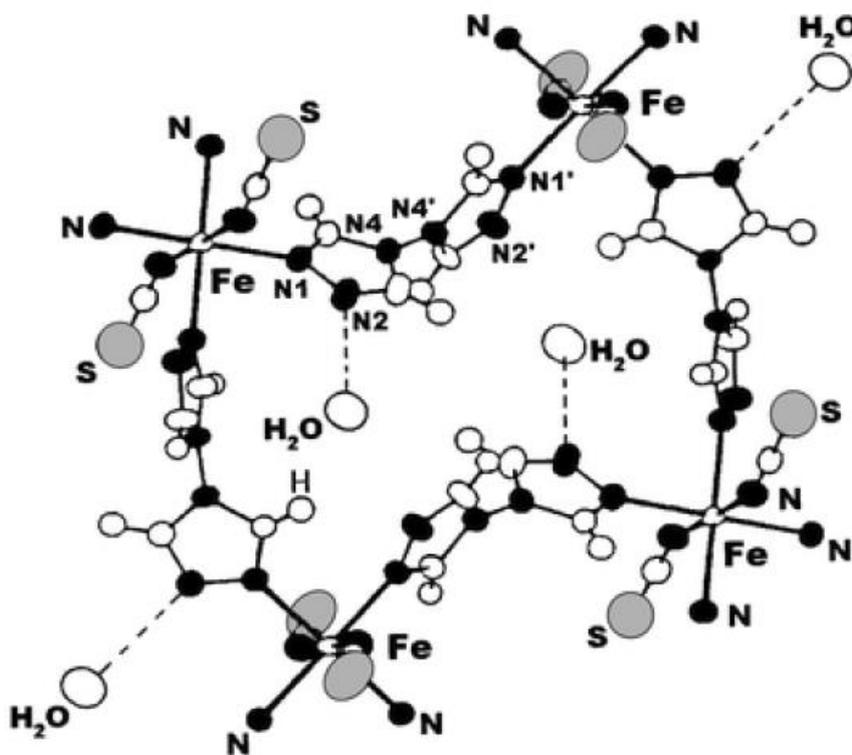


Figure 2-6 : Structure moléculaire bidimensionnelle d'un feuillet du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Et entre chaque feuillet, nous avons des liaisons hydrogènes (figure adaptée de la thèse de Ahmed Slimani [89]).

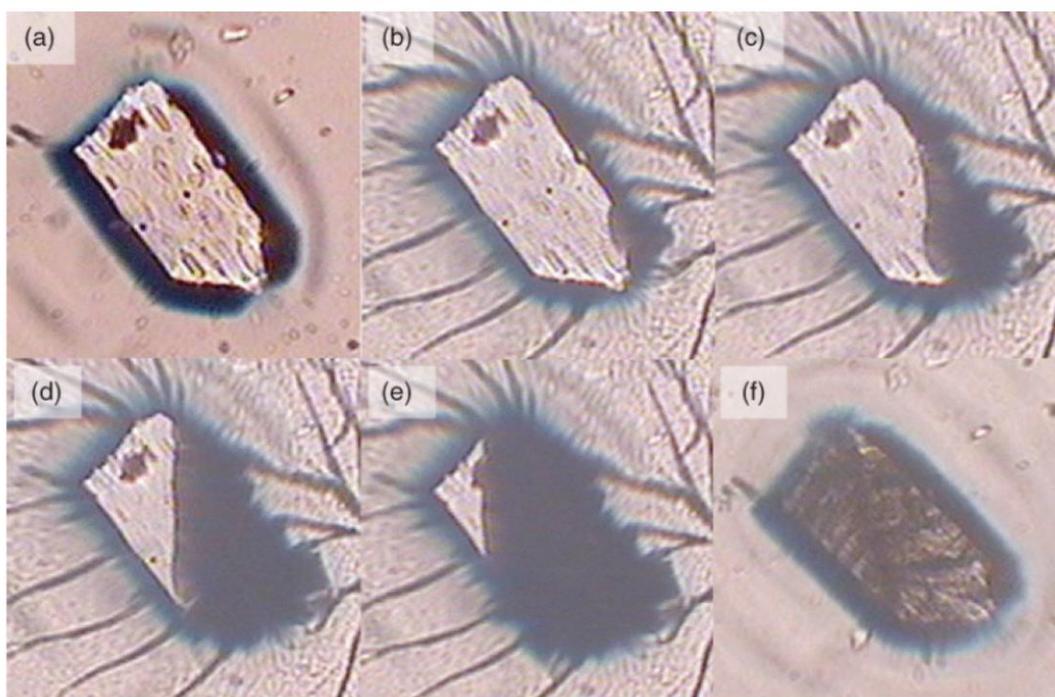


Figure 2-7 : Sélection d'images de microscopie optique d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (incorporé dans de l'huile) lors de la transition de l'état HS vers l'état BS. Les images (a) et (f) montrent le cristal à la température ambiante ($T \sim 295\text{K}$) et à $T = 260\text{K}$ (à la fin d'un cycle de transition thermique). Les images de (b) à (e) sont prises respectivement à la température 102,67K, 102,55K, 102,50K et 101,43K pendant un refroidissement avec un balayage thermique de 0,2K/min. La taille du cristal est d'environ 300 μm de long et 150 μm de large. Figure extraite de l'article Slimani et al [81].

Lors des études en microscopie, les cristaux sont placés dans un mince film d'huile pour éviter la déshydratation de ces derniers. Généralement, sur des cristaux propres la transition commence toujours autour d'un coin ou d'un gros défaut avec un front bien défini entre l'état HS et l'état BS. La propagation de l'interface se fait de manière continue et très uniforme durant la transition de l'état HS vers l'état BS (au refroidissement). Une fois cette première transition effectuée ; le cristal s'abîme ; et il n'y a plus de possibilité d'observer les phénomènes de nucléation croissance monodomaine et de front de propagation (voir Figure 2-7). Tout comme pour le système précédent l'ac-

cumulation de contraintes non relaxées lors de la transition en refroidissement engendre la détérioration du monocristal. En dépit de cela, on note que lors de la transition de HS vers BS, l'interface séparant l'état HS et l'état BS s'oriente de manière régulière dans le plan cristallographique (b, c) tendant à minimiser l'énergie élastique interfaciale entre les phases HS et BS, point sur lequel nous reviendrons au chapitre 3. La vitesse moyenne de propagation de l'interface HS/BS pour ce composé a été estimée de l'ordre de $2,3\mu\text{m/s}$ [81]. Et des observations faites par Slimani et al montrèrent que les aspects spatiotemporels sur les monocristaux de ce composé peuvent être très complexes car tout cela est impacté par les contraintes mécaniques dans le système et également par les propriétés géométriques.

II.3 Composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3]\cdot(\text{ClO}_4)_2$

Grâce à la collaboration avec le professeur R. Bronisz qui nous a fourni des cristaux de bonne qualité cristalline, nous avons pu mener des études de microscopie optique. Le composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3]\cdot(\text{ClO}_4)_2$ a été très étudié dans l'équipe dans le cadre de la thèse de Christian Chong [90]. Nous avons réalisé de nouvelles mesures de microscopie optique pour étudier les différentes formes géométriques de l'interface HS/BS lors de la transition de spin. Le bbtr a pour nomenclature 1,4-di (1,2,3-triazol-1-yl) butane et le ClO_4 est le perchlorate. Lors des transitions de spin, un monocristal de ce composé effectue une transition structurale entre une structure ordonnée à haute température et désordonnée à basse température [52]. Les cristaux ont la forme de prismes réguliers à six facettes, de géométrie hexagonale. La Figure 2-8 fournit une vue de-dessus lord d'une illumination par transmission en cours de transition. Les images (a) et (i) de la Figure 2-8 sont enregistrées respectivement aux températures 92,89K et 92,85K, au cours du processus de refroidissement (de l'état HS vers l'état BS) avec un balayage thermique de 0,2K/min. La structure du composé est constituée par des empilements de plans moléculaires hexagonaux [93] le long de l'axe cristallographique c, qui est parallèle à l'axe d'observation du microscope.

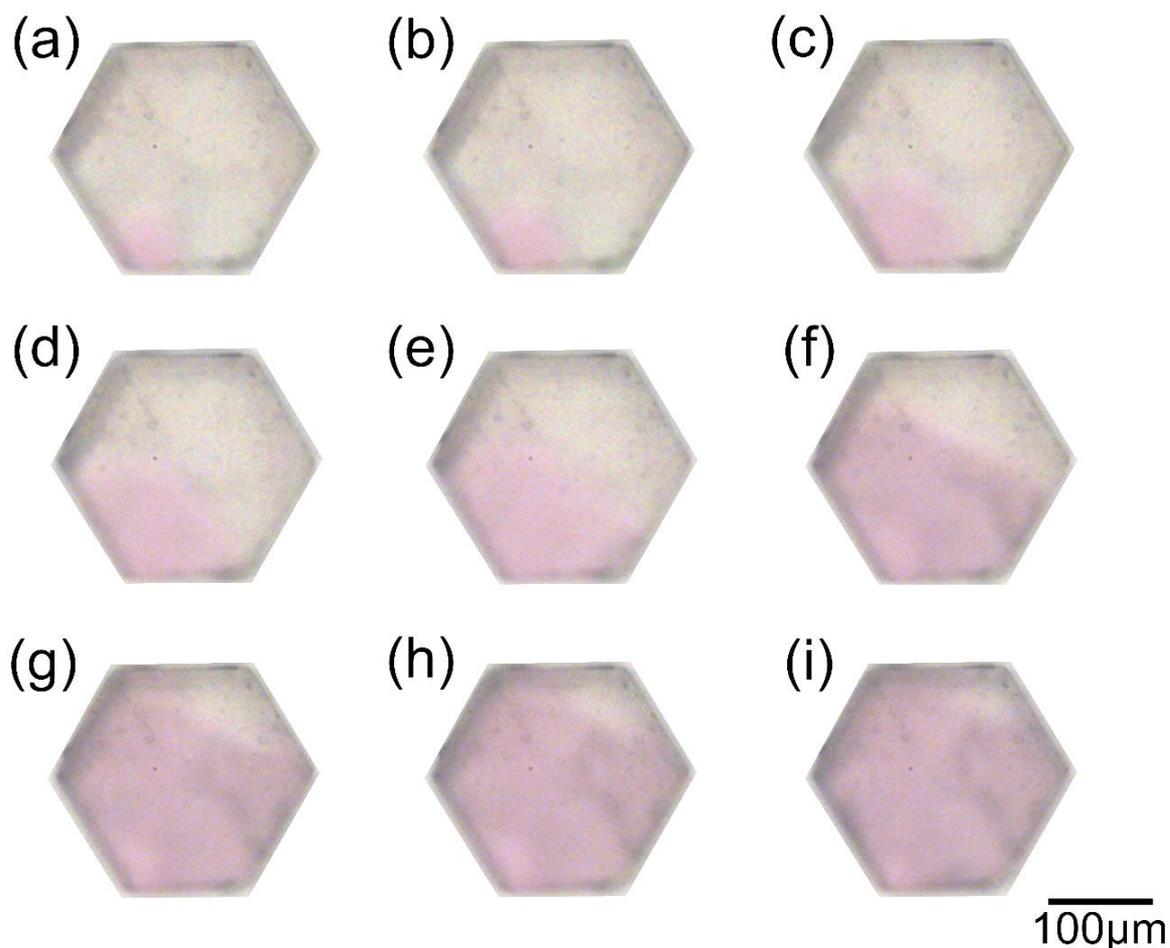


Figure 2-8 : Sélection d'images d'un monocrystal du composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ placé sous le vide dans le cryostat. Les images sont prises pendant un refroidissement (transition de l'état HS (transparent) vers l'état BS de couleur rouge) avec un balayage thermique de 0,2K/min et la transition dure environ 15,1s.

La transition commence dans un coin du cristal (voir la Figure 2-8(a)), puis se propage jusqu'à atteindre le coin opposé (voir la Figure 2-8(i)). Durant cette transition, le front arbore une forme géométrique (voir la Figure 2-9) qui au démarrage, évolue en fonction de celle du cristal : L'interface est circulaire, quand, les bords du cristal forment un angle (d'environ $\frac{\pi}{3}$), puis celle-ci se régularise progressivement pour devenir rectiligne, quand, les deux bords du cristal sont parallèles, pour enfin redevenir curviligne à la fin du processus.

Ce processus de propagation avec une interface qui change de forme en fonction de celle du cristal pose un réel problème de physique fondamentale. Tout d'abord, la forme de l'interface semble minimiser une énergie interfaciale (d'origine élastique), mais avec des contraintes au niveau des angles de contact entre l'interface et le bord du cristal. Fixer cet angle, revient donc à rechercher la longueur d'interface la plus courte pour une surface fixée (fraction HS). C'est un beau problème d'optimisation qui a été traduit mathématiquement pour le cas d'un système circulaire dans la référence [76]. Ce travail analytique est à refaire pour le cas de l'hexagone qui est plus compliqué, car il n'y a pas d'équation analytique décrivant la forme du cristal.

Il est important de noter que lors de l'avancement du front, la densité optique continue d'évoluer dans les zones déjà transformées en BS, ce qui laisse à penser que la transition n'est pas homogène dans le volume du cristal. A la fin de la transformation, généralement, le cristal saute puis se casse en plusieurs morceaux. Des observations de microscopie optique réalisées perpendiculairement à l'axe c [52, 89, 90] ont montré l'apparition de clivage et d'inhomogénéité lors de la transition qui affectent la propagation de l'interface HS/BS.

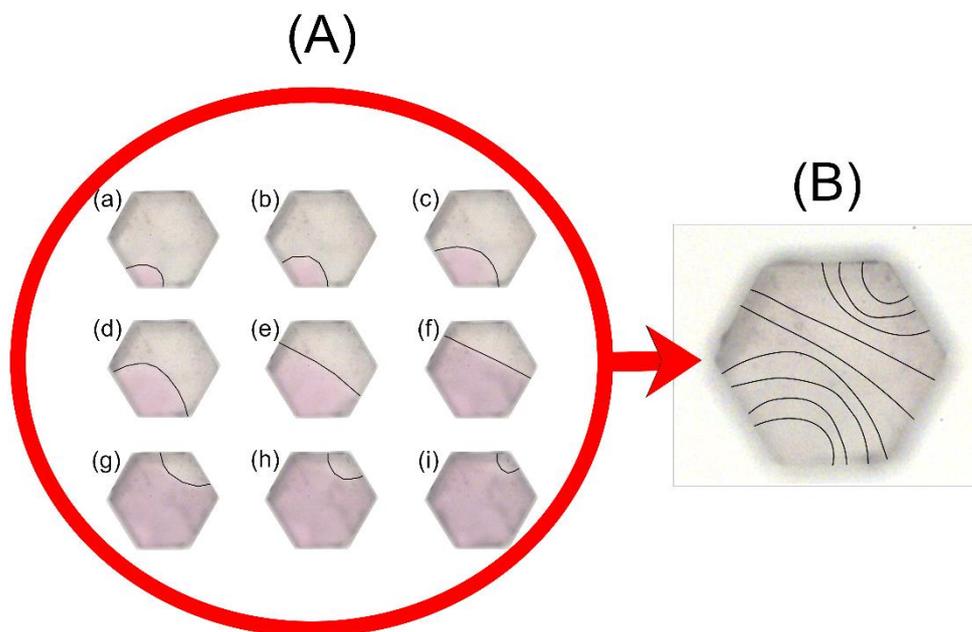


Figure 2-9 : Projection des différentes positions du front HS/BS (A) lors de la transition de spin sur l'image du monocristal (B) prise avant le début de la transition de spin.

Ces observations ont permis de déterminer la vitesse de propagation de l'interface HS/BS de l'ordre de $12,3\mu\text{m/s}$, elle est plus élevée que celle d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ qui est d'environ $2,3\mu\text{m/s}$ [81]. Ces observations ont révélé le caractère irréversible des comportements spatio-temporels, lors de la transition thermo-induite, à cause des contraintes internes au cristal générées par le changement de volume. La microscopie optique permet donc de visualiser les différentes formes de l'interface HS/BS et montre que celles-ci sont étroitement liées à la géométrie des monocristaux de ce composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Dans la suite, nous allons nous concentrer particulièrement sur les investigations réalisées sur des cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$. Ce composé est intéressant, car il résiste à la transition et permet donc de réaliser des cycles réversibles entre les états HS et BS.

III Transition thermo-induite d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$

Nous avons mené des études magnétiques, structurales, de microscopie optique sur des monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ [94, 95], où py=pyridine et bpypz= 3, 5-bis(2-pyridyl)-pyrazolate. La molécule de ce composé est constituée d'un système binucléaire dont deux groupements moléculaires interagissent par des interactions de type π - π stacking et des contacts stériques mis en évidence dans la Figure 2-10(c). La Figure 2-10(a) et la Figure 2-10(b) montrent la structure moléculaire du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ à 90K et 200K [96], correspondant respectivement aux états BS et HS. Les deux atomes de fer de la molécule sont liés par deux ligands bpypz ; la pyridine et le NCSe forment une « configuration trans ». En dehors des distances Fe-N qui changent à la transition, dans l'ensemble la structure globale de la molécule est presque identique dans les deux états HS et BS.

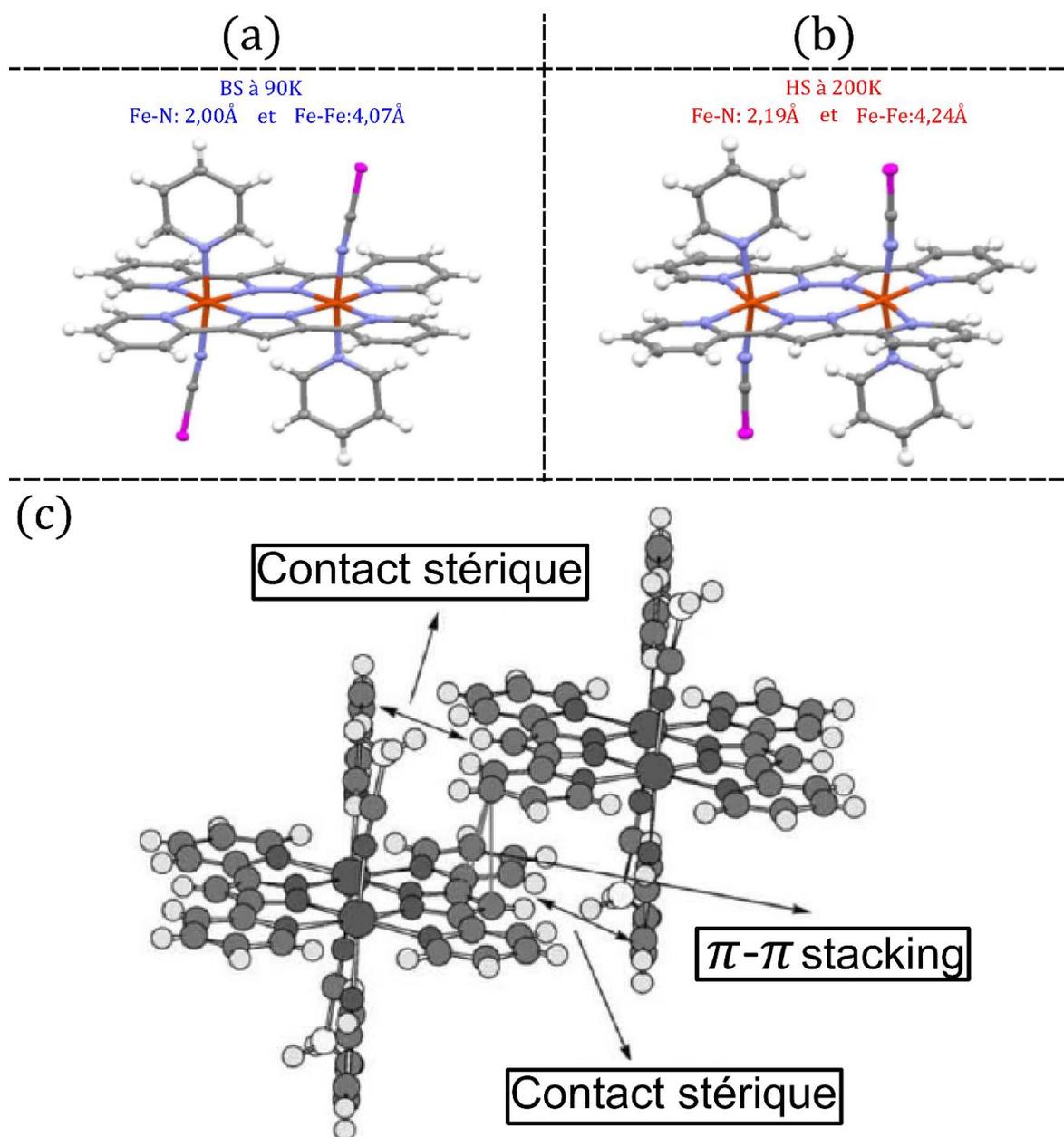


Figure 2-10 : (a) et (b) représentent les structures moléculaires du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe}(\text{py})_2)_2(\text{m-bpypz})\}]$ dans l'état HS et BS (Adaptée de la thèse de Ahmed Slimani [89]). (c) Interactions entre les ligands bpypz de deux groupements moléculaires voisins à $T=296\text{K}$ (adaptée de la référence [94]).

Les monocristaux de ce composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe}(\text{py})_2)_2(\text{m-bpypz})\}]$ étudiés dans l'équipe, ont été synthétisés par le professeur S. Kaizaki. Dans l'état HS les monocristaux ont une densité optique plus faible que celle de l'état BS, ainsi ils sont plus clairs dans

l' tat HS et plus sombres dans l' tat BS. Ceci est illustré dans la Figure 2-11. Ces monocristaux sont très robustes [97], comparés aux autres composés exposés précédemment. De ce fait, il a été possible d'effectuer un cycle de transformation complète (HS→BS et BS→HS) sans détériorer le cristal et également nous avons pu suivre l'évolution de l'interface HS/BS lors la transition BS→HS et de HS→BS [82]. Pour la suite, pour des commodités le composé sera appelé Fe(NCSe).

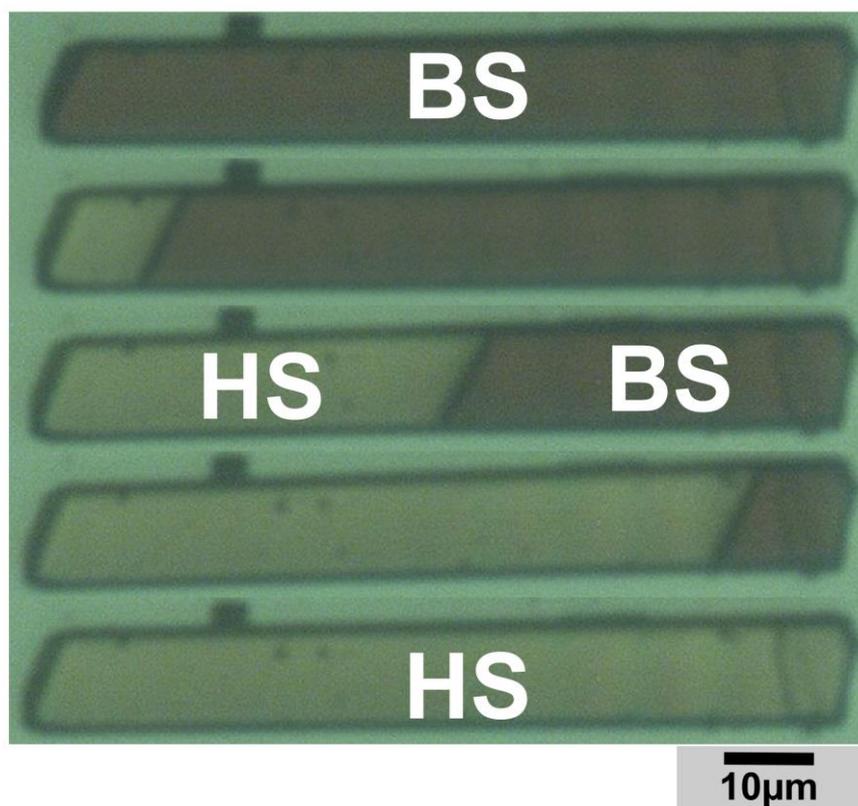


Figure 2-11 : Sélection d'images d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse de 2,47mW lors de la transition thermo-induite. Les images sont prises pendant la phase de chauffage avec un balayage thermique de 0,2K/min

III.1 Etude par microscopie optique de la transition thermo-induite $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$

Nous avons effectué des mesures de microscopie optique et l'information contenue dans les images a été extraite par des processus de traitement d'images en suivant

l'évolution de la densité optique, ce qui nous a également permis d'évaluer la fraction HS du monocristal en fonction de la température. L'étude d'un monocristal frais nous montre que le premier cycle thermique mesuré diffère du second cycle thermique (Figure 2-12) qui devient invariant lors des prochaines mesures les conditions expérimentales restant inchangées : même intensité d'éclairage et même vitesse de balayage thermique.

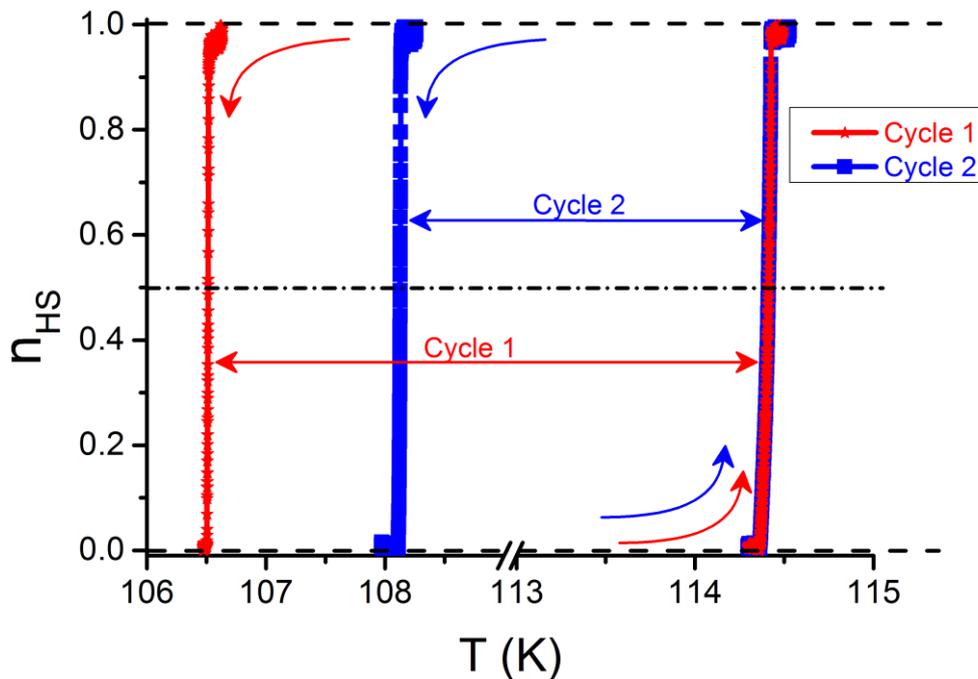


Figure 2-12 : Fraction HS déduite de la mesure par microscopie optique au cours de la transition thermo-induite du monocristal présentée à la Figure 2-11. Les données numériques sont extraites des images en suivant l'évolution de la densité optique moyenne du cristal au cours de la transition thermique.

Ces observations faites avec la microscopie optique sur un monocristal (Figure 2-12) rappellent les comportements observés en magnétisme sur les cycles de première aimantation [98]. En fait des mesures de réflectivité sur poudre (de magnétisme aussi) montrent depuis longtemps que les cycles thermiques successifs conduisent à des cycles d'hystérésis différents. Ces derniers finissent par conduire à des cycles reproductibles. L'explication avancée à l'époque (toujours vraie) est que les microcristaux

se cassent à la transition, en raison des contraintes élastiques, provoquées par les changements de volumes. En dessous d'une certaine taille, la surface relaxe efficacement les contraintes mécaniques et les microcristaux deviennent plus résistants. Ce problème est extrêmement intéressant du point de vue fondamental et mérite d'être étudié en détail. La situation ici est différente. Nous travaillons sur un cristal unique. Les cycles de la Figure 2-12 proviennent du même monocristal qui ne s'est pas cassé. Plus récemment encore, des investigations de mesures optiques ou magnétiques sur des composés à transition de spin ont révélé une différence entre le premier cycle et le second et même au-delà [99]. Ces comportements (déplacement des températures de transition) sont dus au fait que les cristaux perdaient du solvant lors de la transition ce qui causait leur détérioration au cours de la transition. Cette dégradation engendre une différence radicale entre la première et la seconde transition subies par un matériau à transition de spin [23, 100].

Les comportements observés avec les monocristaux du composé Fe(NCSe), montrés par la Figure 2-12, peuvent s'expliquer par le fait que les cristaux frais étaient sous contrainte. Ces contraintes ont dû être créées et emmagasinées au cours de la nucléation des germes, et n'ont pas été relaxées lors de la cristallisation du matériau. Le décalage de la température de transition est plus prononcé sur la branche refroidissement, très probablement parce que la première transition à partir de l'ambiante permet déjà à l'issue de celle-ci de relaxer les contraintes résiduelles résultant de la cristallisation.

Par ailleurs, d'un cristal à l'autre, les températures de transition peuvent différer, ce qui peut être attribué aux défauts intrinsèques propres à chaque cristal, à leur distribution en volume. Ceci a une influence sur la propagation des contraintes mécaniques accompagnant la propagation de l'interface HS/BS lors de la transition thermique.

III.2 Influence de la lumière sur le cycle thermique

La forte résilience et les changements de densité optique des monocristaux du composé Fe(NCSe) ont permis des investigations approfondies des effets cinétiques sur les transitions thermo-induites par le biais du changement des vitesses de balayage

de température, ou de l'intensité de la lumière du microscope. Durant, les études de microscopie optique, les cristaux sont placés dans une cellule cryogénique (Annexe I : - 2 -Dispositif expérimental) et ils sont au contact d'un gaz d'échange (qui représente le bain thermique) avec lequel ils peuvent échanger de la chaleur. Nous avons observé la transition thermique d'un monocristal du composé Fe(NCSe) à différentes puissances lumineuse de la lampe du microscope avec une vitesse de balayage thermique constante égale à 0,2K/min. Nos observations révèlent l'importance des processus de transfert thermique entre le cristal et le bain thermique dans lequel le monocristal est plongé. La Figure 2-13 résume de manière schématique, ce qui se passe. La lumière recèle de nombreux avantages ; elle ne permet pas seulement d'observer les monocristaux avec la microscopie, mais elle participe à la compréhension des échanges thermiques, des diffusions thermiques. La lumière peut aussi engendrer des effets photo-thermiques, quand elle atteint une certaine puissance lumineuse.

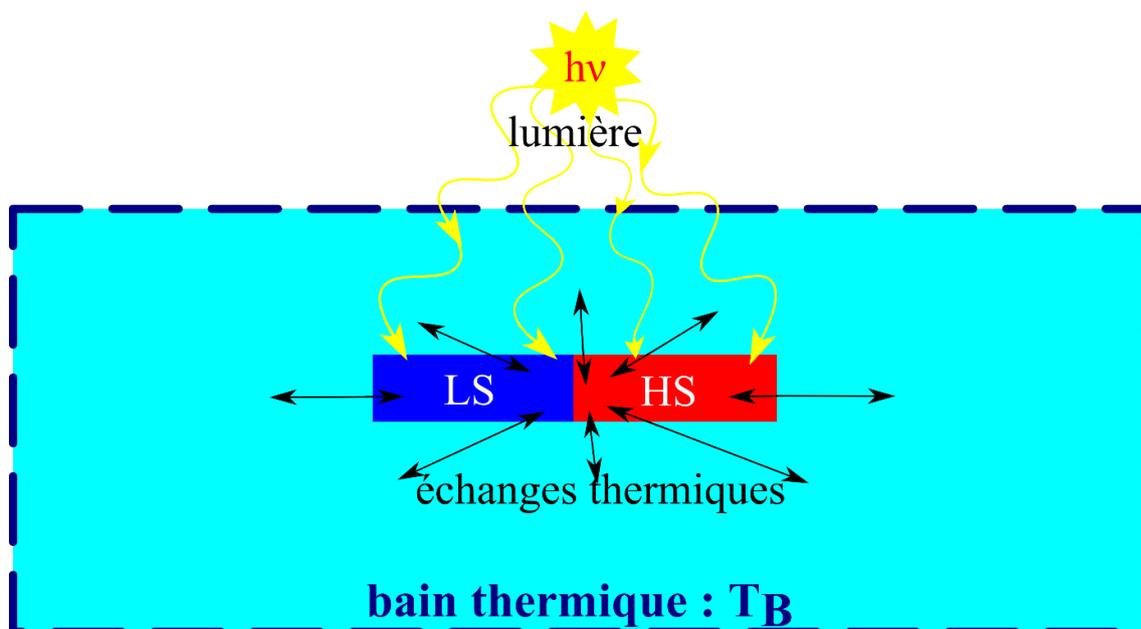


Figure 2-13 : Schéma d'un cristal dans un état diphasique HS et BS éclairé par la lumière du microscope et échangeant de la chaleur avec le bain thermique dans lequel il est plongé.

La Figure 2-14 nous montre les mesures de cycle d'hystérésis de la fraction HS issues des traitements de la variation de densité optique d'un monocristal en fonction de la

température pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse de la lampe du microscope avec une vitesse de balayage thermique constante égale à 0,2K/min. L'apport de chaleur par la lampe du microscope optique décale les températures de transition thermique (au chauffage et au refroidissement) vers les basses températures parce que la température réelle du monocristal est plus élevée que la température détectée par le contrôleur thermique qui est assimilable à la température du bain thermique.

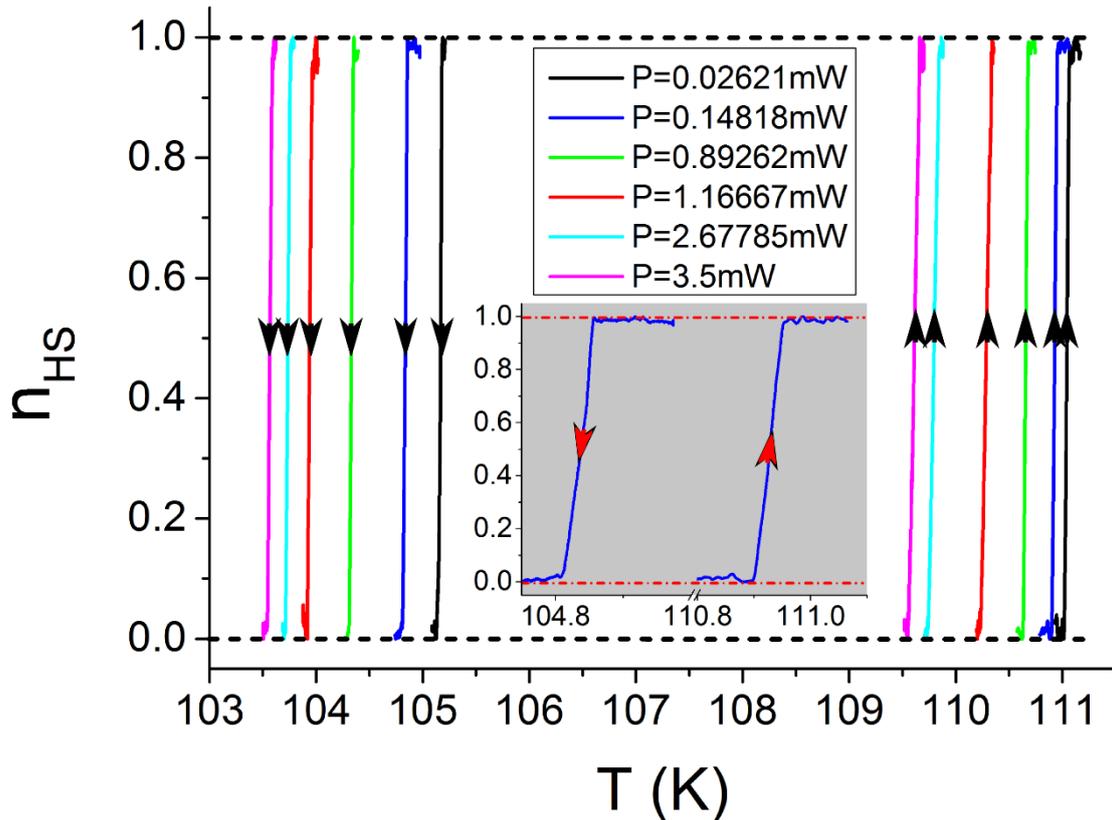


Figure 2-14 : Evolutions thermiques de la fraction HS des cycles d'hystérésis extraites de l'évolution de la densité optique du cristal au cours de la transition thermique pour différentes puissances lumineuses à la vitesse de balayage thermique de 0,2K/min pour toutes les courbes. Remarquer le décalage important du cycle thermique vers les basses températures pour les fortes puissances.

Nous avons relevé, des données de la Figure 2-14, les températures d'équilibre au chauffage et au refroidissement à $n_{HS} = 0,5$ (voir Figure 2-15) et nous montrons la

dépendance de ces températures de transition à la puissance lumineuse. Les changements de températures induits par la lumière nous permettent de voir expérimentalement que les cycles thermiques sont décalés à de plus basses températures avec presque une conservation de la largeur des cycles d'hystérésis (voir la Figure 2-15). Une relation quasi-linéaire est obtenue entre les températures de transition mesurées et les puissances lumineuses utilisées. Pour des puissances lumineuses très élevées les effets photo-thermiques sont très forts et il faut refroidir le cristal à des températures se trouvant à la limite de la température de l'azote liquide (au cours du refroidissement HS vers BS) pour le voir effectuer une transition de l'état HS vers l'état BS. Récemment [101], nous avons montré de manière théorique que les effets photo-thermiques peuvent générer des comportements de rétroactions dus à la différence d'absorption entre les états HS et BS. Ces derniers dans certaines circonstances particulières peuvent conduire à observer des effets autocatalytiques. Les conditions d'obtention de ce phénomène ont été clarifiées dans un travail récent [102]. Avec des puissances lumineuses très élevées 49mW le cycle thermique se décale vers les très basses températures, où les processus de photo-excitation par effet LIESST ne sont plus négligeables. Les effets photo-thermiques peuvent alors engendrer d'autres phénomènes liés à la présence d'un cycle LITH. Ceci peut mener sur certains cristaux à des observations non linéaires de l'interface HS/BS du composé Fe(NCSe).

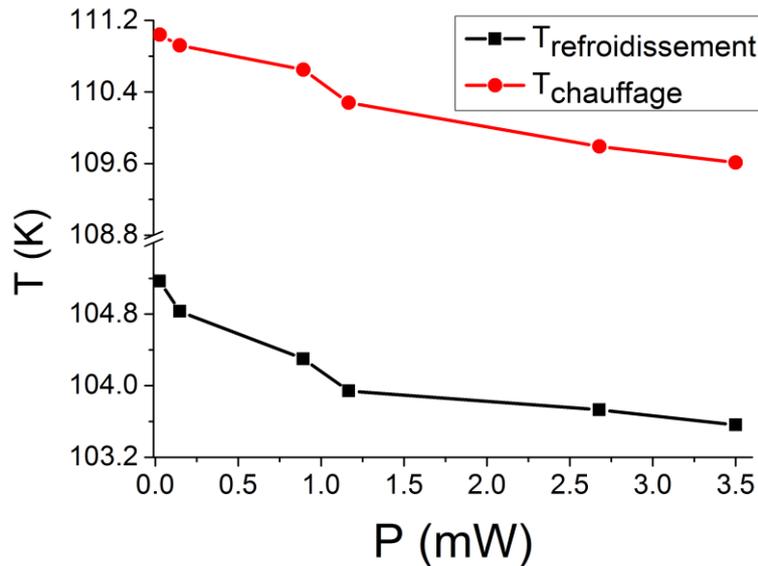


Figure 2-15 : Dépendance des températures d'équilibre au chauffage et au refroidissement en fonction de la puissance lumineuse de la lampe du microscope. Les données sont issues de la Figure 2-14.

IV Contrôle de l'interface HS/BS

Les matériaux à transition de spin sont très fascinants pour leurs potentialités applicatives. Dans les expériences de transition de spin thermo-induite, la température est le paramètre le plus utilisé pour induire une commutation. Le professeur O. Kahn et al [103] ont contribué à l'apparition de dispositifs d'affichage utilisant la température pour induire une transition de spin de manière locale. Avec le désir et l'engouement de réussir le contrôle de l'interface HS/BS d'un monocristal nous avons été amenés à considérer la lumière comme moyen pour maîtriser la propagation du front HS/BS. La lumière est un très bon paramètre calorifique efficace dans le contrôle de l'interface HS/BS, car elle agit de manière locale et efficace sur l'échantillon. Par ailleurs, lorsque le flux lumineux utilisé est issu de la lampe du microscope, il est attendu que celui-ci produise des perturbations thermiques homogènes suivant l'état de spin du cristal.

IV.1 Contrôle par la lumière en plein champ

La présence de bistabilité est très importante, elle confère aux matériaux la possibilité d'être utilisés comme des dispositifs mémoires, capteurs,... Le souhait de contrôler la transition de spin par la lumière a donné naissance à de nombreuses expériences sur

les effets photo-thermiques. Ces dernières années, de nombreuses expériences ont été réalisées à l'aide de l'excitation par laser pulsé le plus souvent à l'intérieur du cycle d'hystérésis thermique [104-106] menant à la commutation entre les états HS et BS. Généralement, ces expériences sont réalisées sur des échantillons en poudre, bien que tout récemment nos collègues de l'IPR de Rennes aient aussi démontré que ces expériences sont possibles sur des monocristaux [107]. Cette thématique d'excitation par laser pulsé est extrêmement intéressante et mérite que des développements théoriques accompagnent les travaux.

Récemment, dans notre équipe, avec les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ nous réalisons le contrôle et l'immobilisation de l'interface HS/BS en faisant varier l'intensité de la lampe du microscope [82]. Nous avons continué nos investigations sur la capacité à contrôler le mouvement de l'interface HS/BS avec les effets photo-thermiques dans le cadre de cette thèse. Pour ce faire, nous avons établi une procédure expérimentale très précise du contrôle du front HS/BS. Tout d'abord, nous commençons par étudier le cycle thermique du monocristal à une intensité lumineuse donnée (voir Figure 2-14). Puis nous préparons le cristal dans l'état BS, avec la connaissance des températures de transition thermique suivant la puissance lumineuse utilisée, nous l'amenons à une température d'équilibre non loin du barycentre des températures (T^+ et T^-) du cycle d'hystérésis. Cette approche permet de créer une interface statique à une température fixe. Ainsi avec une petite variation de l'intensité de la lampe du microscope, nous produisons un effet photo-thermique qui entraîne le mouvement de l'interface HS/BS (voir Figure 2-16). Dans ces expériences de contrôle de l'interface HS/BS d'un monocristal dans la région bistable de la boucle d'hystérésis thermique, nous utilisons de faibles intensités lumineuses ce qui préserve les cristaux contre des endommagements irréversibles créés par l'apparition de très fortes contraintes induites par de forts gradients de température.

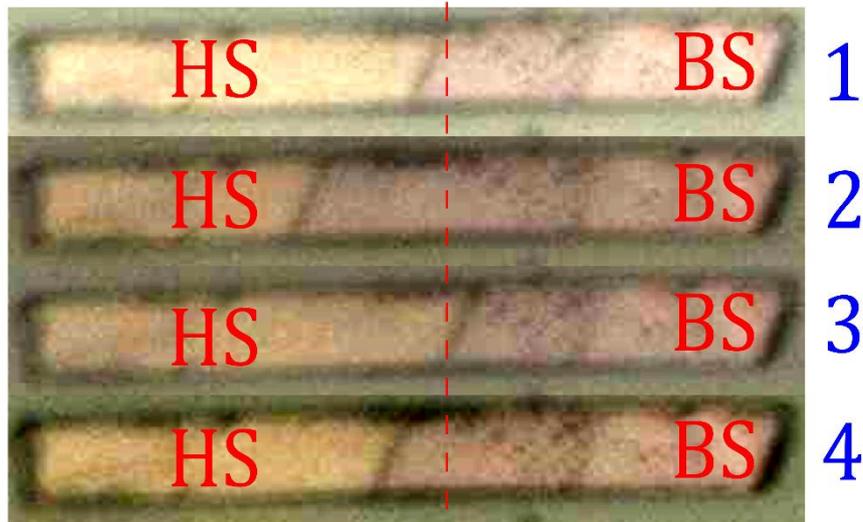


Figure 2-16 : Sélection d'images de la propagation de l'interface HS/BS sous les effets photo-thermique de la lampe du microscope. Les images 1 à 4 sont prises respectivement au temps $t=719s$, $1148s$, $1451s$ et $1781s$.

Pour étudier les caractéristique de l'excitation-réponse du système, nous avons déterminé la position de l'interface HS/BS en fonction du temps grâce des outils de traitements d'images (code de tracking écrit sous Matlab avec les boites d'outil images processing et curve fit comme support). La forme rectiligne et l'intensité de la densité optique du front HS/BS ont facilité son pistage en suivant le profil spatial le long d'une ligne horizontale prise au milieu du cristal dans la direction de propagation de l'interface HS/BS. La Figure 2-17 montre la position du front HS/BS en bleu et l'intensité de la lampe du microscope (en rouge) en fonction du temps, toutes ces données sont issues de l'acquisition de l'ensemble des images dont une infime partie est montrée à la Figure 2-16. Dans ces premières études de contrôle de l'interface HS/BS, nous avons modulé manuellement l'intensité de la lampe du microscope tout en faisant attention à bien garder l'interface HS/BS dans la région centrale du cristal (en veillant à ne pas induire une transition complète du cristal vers l'état HS). Nous avons trouvé que l'interface HS/BS suit le signal d'excitation avec un retard d'environ une centaine de secondes au chauffage c'est-à-dire quand l'amplitude de l'intensité lumineuse augmente. Au refroidissement le retard est d'environ 300s (c'est-à-dire quand l'amplitude

de l'intensité lumineuse diminue). Ces retards ne sont pas constants parce que l'excitation est modulée manuellement ce qui fait que celle-ci n'est pas périodique. Ces résultats nous permettent de dire et de confirmer le fait banal qu'il est plus facile de chauffer que de refroidir, comme cela avait déjà été démontré dans la référence [82], sauf dans de très rares cas où le cristal n'est pas de très bonne qualité et contient beaucoup de défauts visibles sur sa surface. En effet, la diminution de l'intensité lumineuse correspond au processus de refroidissement ; celui-ci est limité par le transfert thermique entre le cristal et le bain thermique. Ce dernier processus, dont son efficacité est liée en partie au couplage thermique entre l'échantillon et le bain thermique, est également lié à l'existence de cinétique d'échange thermique et d'inertie thermique du cryostat et du porte échantillon.

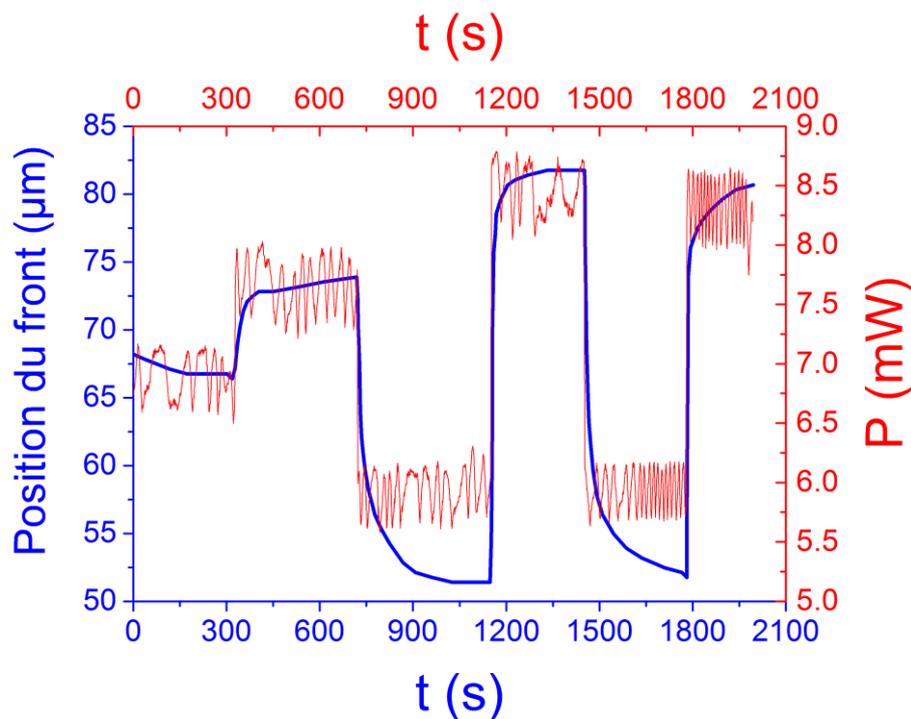


Figure 2-17 : Dépendances temporelles de la modulation de l'intensité lumineuse (courbe en rouge) et de la réponse de la position de l'interface HS/BS (en bleu). Le cristal est plongé dans le bain thermique à la température d'équilibre 101K.

IV.2 Contrôle en un point de l'espace par un laser

Le contrôle de la dynamique des transitions de phase de façon générale, et celle de l'interface HS/BS en particulier est un sujet très fascinant. L'étude et la compréhension des processus mis en jeu dans ce phénomène est d'une grande importance d'un point de vue fondamental et également pour d'éventuelles applications. Les mesures de microscopie optique exposées dans les sections précédentes, montrent que les effets photo-thermiques peuvent être un moyen pratique et efficace, de contrôler le mouvement de l'interface macroscopique HS/BS dans le cas d'une transition de spin du premier ordre avec une hystérésis thermique [82]. Avec la variation de l'intensité lumineuse de la lampe du microscope, la température du cristal est déplacée à volonté au-dessus de la température du bain. Ceci modifie la position de l'interface HS/BS entre les phases basse température (BS) et haute température (HS). Après les études de photo-contrôle par la lampe du microscope, nous avons mené des investigations pour analyser le comportement de l'interface HS/BS, lorsque les effets photo-thermiques sont appliqués de manière locale sur un cristal du composé Fe(NCSe). D'un point de vue applicatif, la possibilité de contrôler le mouvement du front HS/BS par un spot laser peut ouvrir la voie à des applications pratiques dans le domaine des actuateurs photomécaniques très basse fréquence, de l'ordre du hertz.

Dans la suite, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus, ainsi qu'un modèle de réaction diffusion qui n'aura pas la prétention d'ajuster, de rendre compte quantitativement des observations expérimentales, mais qui permet de comprendre l'origine et le rôle des paramètres pertinents dans ces effets photo-thermiques.

IV.2.1 Contrôle photo-thermique par spot laser

La procédure expérimentale du contrôle photo-thermique local de l'interface HS/BS avec un faisceau laser continu consiste à préparer un monocristal du composé Fe(NCSe) à une température d'équilibre où le front est immobilisé. Pour ce faire, nous avons mis en place un nouveau montage expérimental dans lequel l'excitation de l'échantillon s'effectue par un rayon laser injecté à travers l'objectif du microscope par le biais d'un cube séparateur et d'une fibre optique (la Figure 2-18 montre un schéma simplifié du dispositif expérimental). Le faisceau laser fait une taille d'environ $8\mu\text{m}$ de

diamètre, et est focalisé sur la surface du cristal (de taille $L=120\mu\text{m}$, $l=15\mu\text{m}$ et $h=10\mu\text{m}$, voir Figure 2-19) et son intensité est modulée à l'aide un générateur de signaux (HM8150 de HAMEG instruments). Pour la démarche expérimentale :

- ✓ Nous préparons le cristal dans son état BS, à l'intérieur de la boucle d'hystérésis thermique (avec une température de bain de 108K), le cristal dans son état BS est éclairé avec une faible intensité de la lampe du microscope d'environ 2,4mW sans faisceau laser.
- ✓ Dans une deuxième étape, nous faisons transiter le cristal de l'état BS vers l'état HS, nous obtenons la nucléation d'une phase HS macroscopique. Quand ce domaine HS atteint une certaine taille, nous diminuons progressivement l'intensité de la lampe du microscope qui se traduit par un ralentissement de la croissance de l'état HS qui finit par se stabiliser grâce au bain thermique (plus froid) qui ramène le cristal à sa température d'équilibre.
- ✓ Ensuite nous allumons le laser à une intensité faible (0,066mW), puis nous diminuons l'intensité de la lampe du microscope pour compenser le nouvel apport thermique du laser, afin de ne pas perdre l'interface HS/BS (en empêchant une transition complète). Le cristal se trouve dans un état biphasique ; l'interface HS/BS est figée après un certain temps pendant lequel nous pouvons observer des effets d'inertie thermique sur le mouvement du front lié au couplage avec le bain thermique.
- ✓ Une fois l'interface HS/BS complètement immobilisée, la modulation du laser est activée. A partir de cet état de coexistence entre les états HS et BS, nous faisons varier l'intensité du spot laser à une fréquence donnée sur une des extrémités du cristal (sur la Figure 2-19), le spot laser est placé dans la phase BS du cristal et nous suivons la réaction de l'interface HS/BS au cours du temps. Nous présentons sur la Figure 2-19 quelques images montrant la position de l'interface HS/BS sous une excitation périodique du spot laser. Ces images montrent la réponse spatio-temporelle du front HS/BS par rapport aux effets photo-thermiques. Les photos 1 à 4 de la Figure 2-19 sont prises respectivement aux temps $t=9,2\text{s}$, $10,8\text{s}$, $12,4\text{s}$ et 18s . Dans ces expériences, nous pouvons constater que l'interface HS/BS conserve son orientation et sa forme au

cours de ces processus de photo-chauffages et également que le monocristal garde toute son intégrité durant cette expérience de contrôle.

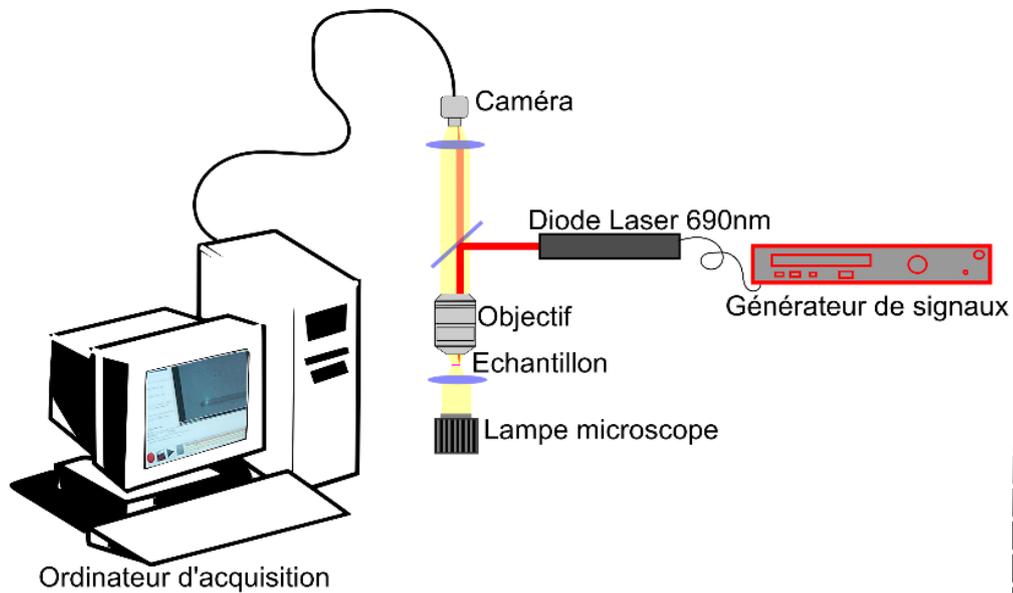


Figure 2-18 : Shéma du montage simplifié du contrôle par un spot laser.



Figure 2-19 : Comportement spatio-temporel de l'interface HS/BS d'un monocristal sous un spot laser modulé à 0.1Hz , avec un bain thermique de 108K. Les images 1 à 4 sont respectivement prises au temps $t=9,2s$, $10,8s$, $12,4s$ et $18s$.

IV.2.2 Comportement de l'interface HS/BS

Nous avons effectué des traitements d'images qui nous permettent d'évaluer la densité optique du cristal sur chaque pixel d'une image au cours de l'expérience de contrôle par le spot laser, cela nous permet d'obtenir de manière très précise la fraction HS et également la position du front HS/BS sur le cristal au cours du temps (l'extraction des informations renfermées dans les images est présentée dans les Annexes I). Les données obtenues après traitement d'images sont représentées sur la Figure 2-20 sous la forme de la position de l'interface HS/BS au cours du temps (courbe bleue), où la courbe rouge représente la modulation temporelle de l'intensité du laser à la fréquence de 0,1Hz. Ces courbes indiquent que l'interface HS/BS effectue des oscillations périodiques de même fréquence que celle de l'excitation laser avec un certain déphasage d'environ 2s au chauffage et 3s au refroidissement qui sont plus ou moins constants durant le contrôle du mouvement du front HS/BS. Nous avons relevé dans ces expériences que l'interface HS/BS avait une certaine vitesse au cours du processus de chauffage d'environ $10,2 \pm 0,8 \mu\text{m/s}$ et pendant le processus de refroidissement sa vitesse chute pour atteindre les $3,65 \pm 0,05 \mu\text{m/s}$, ce qui se traduit par la dissymétrie de la courbe de déplacement du front sur la Figure 2-20. Ces résultats confirment à nouveau les faits observés précédemment lors du contrôle manuel de l'interface HS/BS par la lampe du microscope optique. Le photo-contrôle réversible de la fraction HS dans le cycle d'hystérésis est donc possible avec la même longueur d'onde.

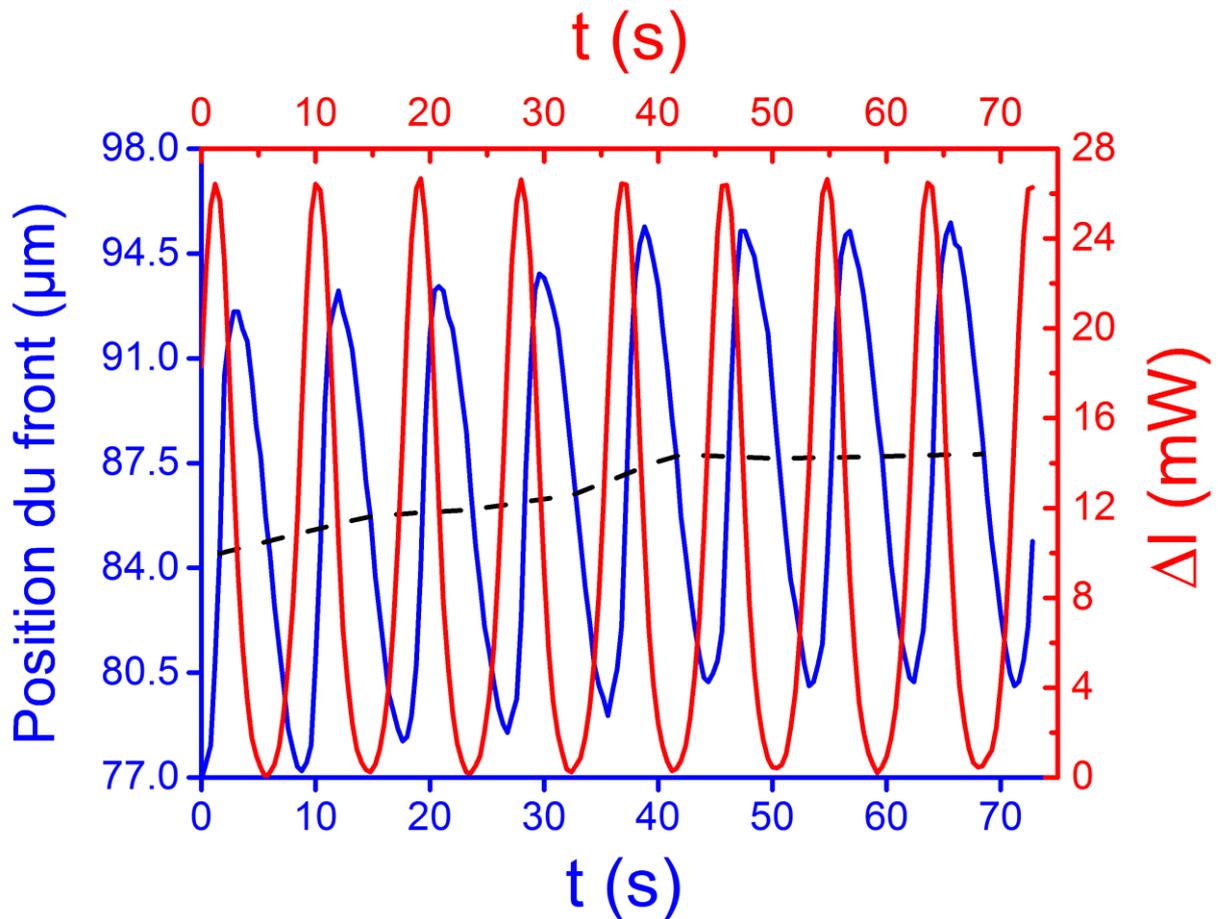


Figure 2-20 : Position de l'interface HS/BS au cours du temps (courbe bleue). La courbe rouge représente la modulation de l'intensité du laser à la fréquence de 0,1Hz et la température du bain est égale à 108K. La courbe noire en pointillés représente la position d'équilibre moyenne de l'interface HS/BS.

Dans nos investigations, nous observons une dérive de la position de l'interface HS/BS. La Figure 2-20 montre une évolution de la position moyenne (courbe en pointillés) du front HS/BS qui évolue lentement pour atteindre une position stationnaire après une quarantaine de secondes d'excitation laser. Ce phénomène de dérive est également très bien reproduit sur la courbe de la Figure 2-21 qui représente le portrait de phase du système liant la position du front au cours du temps ($X(t)$) et l'intensité du laser au cours du temps ($\Delta I(t)$). Nous attribuons cette dérive de la position de l'interface HS/BS à l'accumulation d'une partie de la chaleur reçue par le cristal due à l'absorption du faisceau laser ; cette chaleur n'a pas été totalement cédée au bain thermique au cours des premiers cycles d'excitation ceci conduit donc le cristal à

s'échauffer au fur et à mesure du processus d'excitation jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre lui et le bain thermique. La température moyenne du cristal s'élève donc quelque peu, ce qui déplace la position stationnaire du front HS/BS.

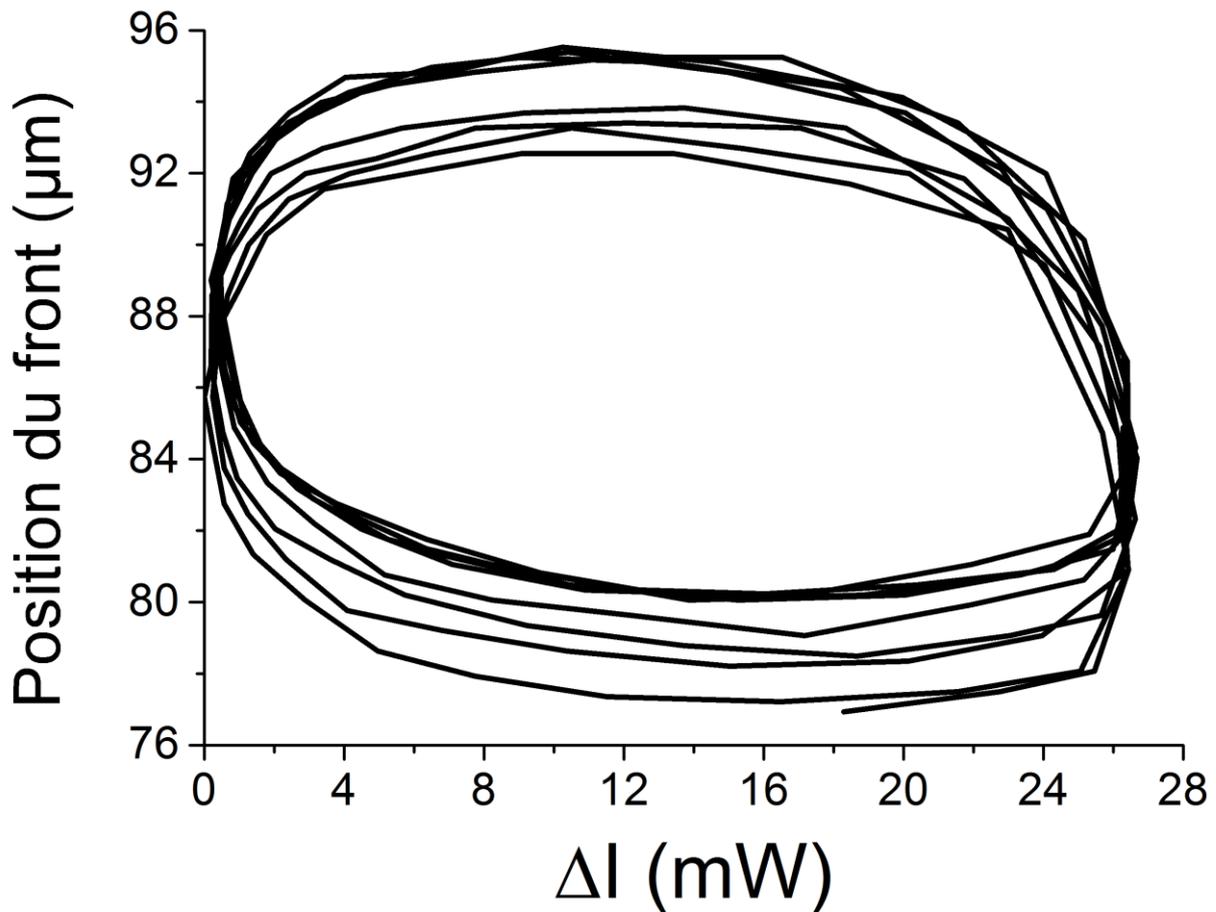


Figure 2-21 : Courbe d'excitation-réponse, montrant un comportement elliptique du déplacement du front HS/BS en fonction de l'intensité du laser. La courbe est déduite des données présentées dans la Figure 2-20.

IV.2.3 Effet de l'amplitude et de la fréquence de modulation

La forte résilience des monocristaux du composé Fe(NCSe) nous a permis de poursuivre nos investigations sur le contrôle de l'interface HS/BS. Ainsi nous avons pu étudier les effets de l'amplitude de modulation de l'excitation laser sur la propagation du front HS/BS sur un même cristal sans détériorer ce dernier. Nous avons représenté sur la Figure 2-22 l'amplitude de déplacement (ΔX_{max}) de l'interface HS/BS en fonction

de l'amplitude de l'intensité (ΔI_{max}) déposée sur le cristal lors des modulations sinusoïdales de l'intensité du spot laser excitateur, à la fréquence de 0,4Hz. Nous observons un comportement linéaire de la courbe du déplacement maximal du front HS/BS (ΔX_{max}) en fonction de ΔI_{max} avec un taux de croissance $\Delta X_{max}/\Delta I_{max} \sim 0,87 \pm 0,08 \mu m/mW$. Lorsque nous augmentons l'amplitude de l'excitation laser, nous obtenons également une augmentation des effets photo-thermiques ce qui explique la croissance du déplacement de l'interface HS/BS. La valeur $0,87 \mu m/mW$ permet de connaître exactement l'efficacité photo-thermique dans le déplacement de l'interface HS/BS.

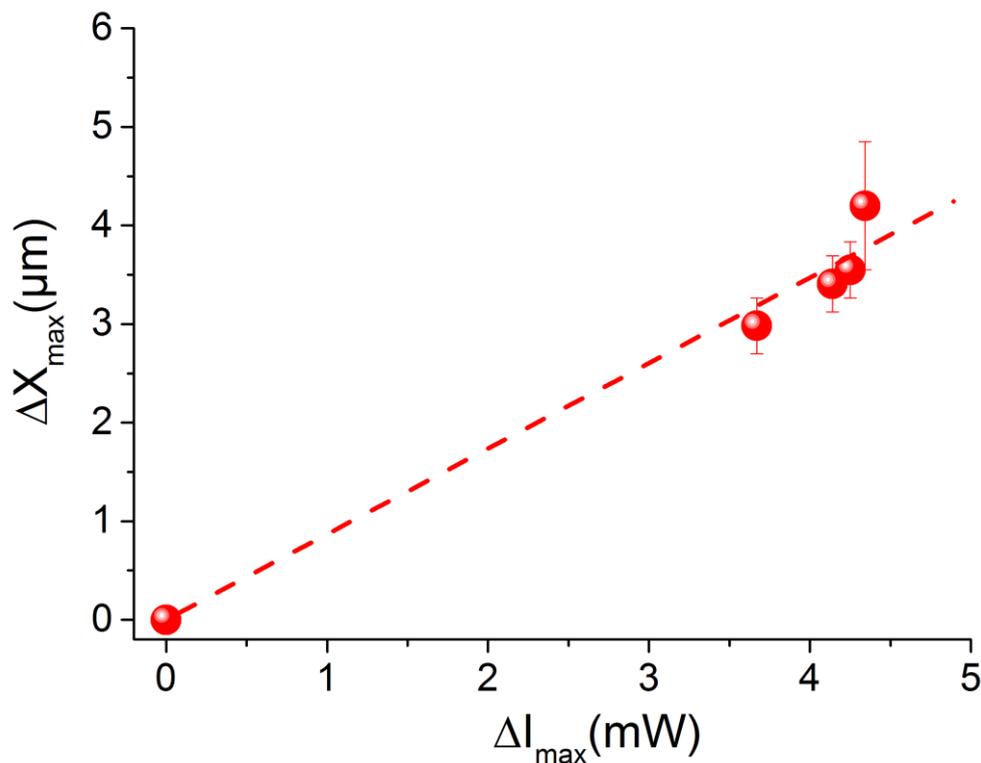


Figure 2-22 : Amplitude maximale de déplacement de l'interface HS/BS en fonction l'intensité du spot laser à la fréquence constante de 0,4Hz.

Pour mieux comprendre le fonctionnement des effets photo-thermiques apportés par le spot laser, nous avons réalisé des études de modulations sinusoïdales à différentes fréquences sur un monocristal du composé Fe(NCSe). Les résultats représentés dans la Figure 2-23 montrent le comportement de l'amplitude de déplacement du front HS/BS en fonction de la fréquence de modulation du spot laser. Nous remarquons un

comportement monotone décroissant. Pour les « hautes fréquences », $\Delta X_{max} \approx 0$, ce qui signifie que le processus photo-thermique est inefficace. La courbe en insert présente un comportement linéaire entre l'amplitude de déplacement du front HS/BS et la période de modulation du spot laser qui sont quasiment proportionnelles. Avec ces études de photo-excitation à différentes fréquences, nous constatons l'existence d'une fréquence limite d'environ 1,5Hz au-dessus de laquelle, le mouvement de l'interface HS/BS ne répond plus à la modulation de l'excitation laser. A des fréquences basses $\nu < 1,5Hz$, l'effet photo-thermique du spot laser est efficace pour entraîner le mouvement de l'interface élastique HS/BS contrairement aux fréquences supérieures à 1,5Hz. En effet, pour les fréquences de l'excitation laser $\nu > 1,5Hz$, l'énergie déposée par le spot laser pendant des périodes T plus courtes, n'est plus suffisante pour que la diffusion thermique et les échanges avec le bain thermique aient le temps de jouer leurs rôles de façon efficace. Ce comportement du mouvement de l'interface HS/BS peut être expliqué de manière simple en résolvant l'équation de la chaleur appliquée au milieu semi-infini pour une température sinusoïdale imposée en un point donné dans un régime périodique bien établi [108, 109]. La modulation de l'intensité du spot laser peut, donc en première approximation être considérée comme une modulation de la température $T(x, t) = T_0 \cos(\omega t)$ en $x = x_0$.

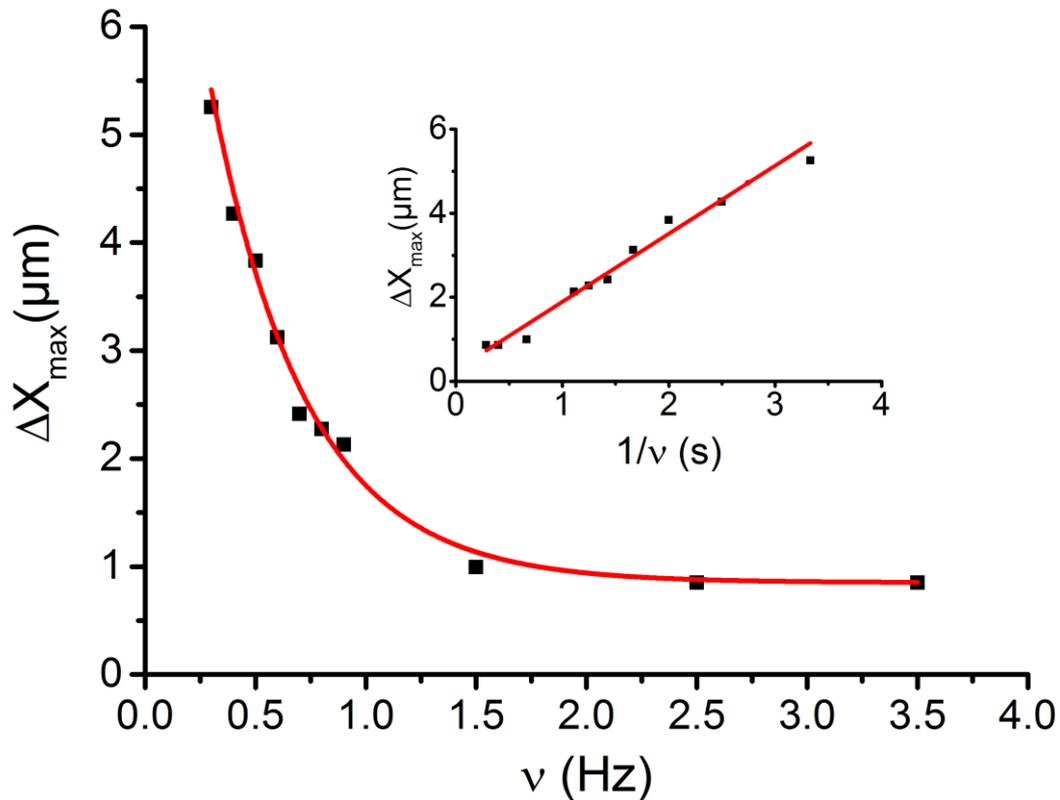


Figure 2-23 : Les carrés noirs représentent l'amplitude maximale de déplacement maximal (ΔX_{max}) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation.

L'amplitude de la modulation sinusoïdale de l'intensité du spot laser varie de 0,518mW à 4,86mW. La courbe linéaire en insert en haut à droite présente ΔX_{max} en fonction de l'inverse de la fréquence $1/\nu$.

Pour étudier le comportement du mouvement de l'interface en fonction de la fréquence excitatrice, nous allons considérer dans un premier temps, un système régi uniquement par la conduction thermique (21). Sa température initiale est égale celle du bain thermique. Nous assimilons la modulation du spot laser (Figure 2-24) à une modulation de la température. Cette modulation thermique est appliquée au cours du temps en un point précis du cristal comme cela est schématisé dans la Figure 2-24. Et cette température est écrite de la manière suivante :

$T(x = x_0, y = y_0, t) = T_B + T_0 \cos(\omega \cdot t)$. Pour simplifier les calculs, nous travaillons avec un système unidimensionnel, soit,

$T(x = x_0, t) = T_B + T_0 \cos(\omega \cdot t)$ et $T(x = \infty, t) = T_B$

où T_B est la température du bain thermique supposée constante.

L'équation de propagation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (21)$$

avec les conditions aux limites imposées précédemment ($T(x = x_0, t) = T_B + T_0 \cos(\omega \cdot t)$ et $T(x = \infty, t) = T_B$). Nous cherchons des solutions générales de la forme :

$$T(x, t) = f(x) \cdot g(t) \quad (22)$$

Les équations (21) et (22) conduisent à :

$$D \begin{cases} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = i\omega \cdot f \\ \frac{\partial g}{\partial t} = i\omega \cdot g \end{cases} \quad (23)$$

que $g(t) = A \exp(i\omega t)$, cette solution est due à la nature périodique de la température.

Avec l'équation (23) et la solution de $f(x) = B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{\beta}{D}} x\right) + B_2 \exp\left(\sqrt{\frac{\beta}{D}} x\right)$ quand x tend vers l'infini, $f(x)$ doit tendre vers une limite finie donc $f(x) = B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{\beta}{D}} x\right)$ et

$\sqrt{\beta} = \sqrt{i\omega} = \sqrt{\frac{\omega}{2}}(1 + i)$. Nous avons

$T(x, t) = \text{Re}[f(x) \cdot g(t)] = \text{Re}\left[T_B + B_1 A \exp(i\omega t) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\beta}{D}} x\right)\right]$, avec les conditions aux limites nous avons $T(x = x_0, t) = T_B + T_0 \cos(\omega \cdot t) = T_B + B_1 A \cos(\omega \cdot t)$

La solution générale de l'équation différentielle (21) tenant compte des conditions initiales se détermine facilement. Elle est donnée par :

$$T(x, t) = T_B + T_0 \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \cdot x\right) \cdot \exp\left[i \cdot \left(\omega \cdot t - \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \cdot x\right)\right] \quad (24)$$

Avec cette équation (24) nous pouvons aisément voir que l'augmentation de la fréquence ($\omega = 2\pi f$) de l'excitation entraîne une diminution de l'amplitude des oscillations de la température dans le système ce qui se traduit également par la décroissance des amplitudes de déplacement de l'interface HS/BS celles-ci ne sont pas calculées ici, car ce modèle ne contient aucune information sur la fraction HS. Un autre modèle plus complet sera présenté à la fin de ce chapitre. L'utilisation de fréquences élevées du spot laser que nous appliquons à la surface d'un monocristal avec des puissances raisonnables ne modifiera la température du cristal que sur une faible distance par rapport au spot. La connaissance de la cartographie thermique du monocristal pourrait permettre d'évaluer la diffusion thermique du monocristal avec précision grâce à la connaissance de la fréquence laser utilisée ($\omega = 2\pi f$) et de la température en deux points x_1 et x_2 sur la surface du cristal.

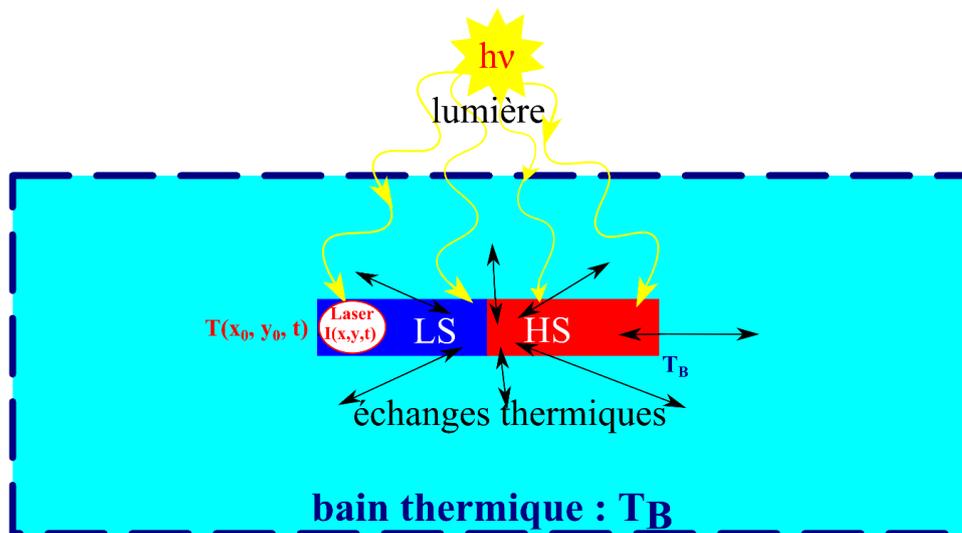


Figure 2-24 : Schéma d'un monocristal éclairé par la lampe du microscope et excité par la modulation d'un spot au point x_0, y_0 .

Nous avons évalué l'apport d'énergie fourni par le spot laser pour entraîner le mouvement de l'interface élastique HS/BS des mesures montrées dans la Figure 2-19 et Figure 2-20. L'énergie apportée par le laser n'est pas totalement absorbée par le cristal

qui en garde une partie estimée à environ 40% de la puissance incidente ; le reste est perdu à cause des réflexions sur les fenêtres du cryostat et l'autre partie de ces pertes est dû à la partie transmise à travers le cristal. Bien évidemment une quantité de cette énergie est transférée au bain thermique dont les échanges thermiques avec le monocristal sont très efficaces et le reste provoque les effets photo-thermiques qui chauffent le cristal d'abord localement, par le biais d'une diffusion thermique entraîne le mouvement de l'interface HS/BS. La fraction HS convertie, associée au déplacement maximum de l'interface HS/BS ($\Delta X_{HS_{max}} \sim 17\mu m$) par rapport à la longueur du cristal ($L = 120\mu m$) est égale à environ $\Delta n_{HS} = \Delta X_{HS_{max}}/L = 14\% = 0,14$. La variation d'entropie de ce système à transition de spin est typiquement égale à : $\Delta S \sim 70 J \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1}$, sa densité d'environ $\rho = 1,5 g cm^{-3}$ et une capacité calorifique $C_p = 176 J \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Nous avons évalué l'enthalpie de réaction de cette expérience $\Delta H_{react} = 2 \cdot T_{eq} \cdot \Delta S \cdot (m/M) \cdot \Delta n_{HS} \sim 44,9 nJ$, où la masse de l'échantillon est ici d'environ $m \sim 18 ng$, pour une masse molaire $M \sim 880 g Mol^{-1}$ et une température d'équilibre $T_{eq} = 112 K$. Le calcul de la moyenne de la variation de la température du cristal durant l'expérience est égale à : $\Delta T = (\Delta H_{react} \cdot M)/(C_p \cdot m) = 12,47 K$. Cette valeur ($\Delta T = 12,47 K$) est probablement surestimée parce que les échanges de chaleur entre le cristal et le bain thermique sont très efficaces. Mais elle n'est pas pour autant incohérente cette valeur de $\Delta T = 12,47 K$. La chaleur de réaction accompagnant cette transition de phase c'est-à-dire le mouvement de l'interface HS/BS générerait une variation moyenne de la température (au chauffage ou au refroidissement) de l'ordre de $\Delta T \sim 6$ à $10 K$, correspondant à la largeur du cycle thermique des monocristaux du composé Fe(NCSe).

IV.2.4 Excitation laser avec un signal en créneau

Nous avons mené des investigations avec d'autres formes de modulations temporelles de l'intensité du spot laser. Ainsi, nous avons pu contrôler le mouvement de l'interface HS/BS avec un signal créneau. Nous avons préparé le cristal dans un état biphasique (le même cristal que celui de la Figure 2-19), en suivant le même protocole que celui décrit précédemment pour la modulation sinusoïdale de l'excitation laser. La température du bain a été fixée à 108K et la fréquence de modulation du signal créneau est de

0,1Hz. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 2-25 dans laquelle nous avons porté les évolutions temporelles de l'excitation (en rouge), de la réponse de l'interface HS/BS (en bleu) et du portrait de phase (Figure 2-25(b)).

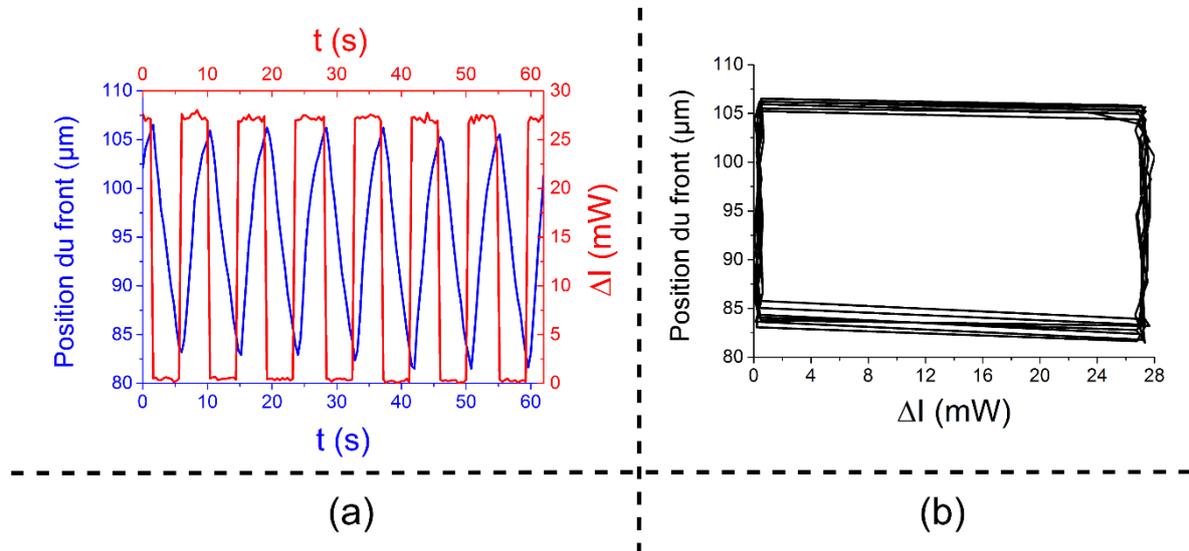


Figure 2-25 : (a) Position de l'interface HS/BS au cours du temps (courbe bleue), la courbe rouge représente la modulation en forme de créneau de l'intensité du laser à la fréquence de 0,1Hz. (b) Courbe d'excitation-réponse du déplacement de l'interface HS/BS en fonction de l'intensité du laser. La température initiale du bain est égale à 108K.

Dans cette expérience d'excitation avec une modulation d'intensité en créneau, nous avons également évalué l'énergie fournie par les effets photo-thermiques pour entraîner le mouvement de l'interface HS/BS présenté à la Figure 2-25. Sur une durée de 5s équivalente à une demi-période du signal en créneau, une puissance maximale $\Delta I_{max} = 27,5\text{mW}$ est délivrée par le spot laser de section égale à $s = 50.24\mu\text{m}^2$. L'excursion maximale relative de l'interface HS/BS est de $\Delta n_{HS} = \Delta X_{HS_{max}}/L = 21,7\% = 0,217$ où $\Delta X_{HS_{max}} \sim 26\mu\text{m}$ est le déplacement maximal du front et $L = 120\mu\text{m}$ est la longueur du cristal. L'évaluation de la variation de l'enthalpie de réaction :

$\Delta H_{react} = 2 \cdot T_{eq} \cdot \Delta S \cdot (m/M) \cdot \Delta n_{HS} \sim 69,6nJ$ nous a permis de calculer la variation moyenne de la température du cristal durant cette expérience de signal en créneau et elle est égale à : $\Delta T = (\Delta H_{react} \cdot M)/(C_p \cdot m) = 19,3K$.

Ce calcul statique n'est qu'approximatif et grossier, car il ne tient pas compte de la dissipation d'une partie de la chaleur suite aux échanges efficaces entre le cristal et le doigt froid du cryostat avec lequel il est en contact direct.

L'examen détaillé des mécanismes physiques des effets photo-thermiques du laser pour contrôler le mouvement de l'interface HS/BS, requiert de tenir compte de l'échange thermique entre le bain thermique et cristal et la participation de la diffusion thermique dans la dynamique du front de propagation HS/BS. C'est pour cela que nous avons développé un modèle de réaction diffusion basé sur une description en champ moyen permettant de comprendre la dynamique du contrôle de l'interface HS/BS.

V Modèle de réaction diffusion

Le modèle théorique développé (25) ici nous a permis d'étudier en détail les aspects macroscopiques des phénomènes spatio-temporels liés à la propagation de l'interface HS/BS au cours de la transition thermo-induite, des monocristaux du composé Fe(NCSe), dont les résultats ont été présentés dans la section précédente (IV Contrôle de l'interface HS/BS). Notre objectif ici est de reproduire l'essentiel des comportements de l'interface HS/BS observés jusqu'à présent, mis à part son orientation que nous discuterons au chapitre 3.

$$\begin{cases} \frac{\partial m}{\partial t} = \Gamma J[-m + \tanh \beta(Jm - \Delta_{eff})] + D_m \times \Delta m & (a) \\ \frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha(T - T_B) + I \left(1 + (\rho - 1) \frac{1 + m}{2}\right) + D_T \times \Delta T & (b) \\ I = I_0 + \frac{\Delta I_{max}}{2\pi\sigma} (1 - \cos(\omega t)) \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{\sigma^2}\right] & (c) \end{cases} \quad (25)$$

La première équation (25)(a) est basée sur l'équation maîtresse macroscopique issue d'une extension de la dynamique de l'énergie libre dans l'approche du champ moyen du modèle d'Ising [46, 110]. Le paramètre m désigne l'aimantation, il est relié à la fraction HS par l'expression suivante : $n_{HS} = (1 + m)/2$, J est le paramètre d'interaction du modèle d'Ising [59, 61], $\beta = 1/k_B T$ où k_B représente la constante de Boltzmann. $\Delta_{eff} = \Delta - \frac{1}{2}k_B T \ln(g)$ est le champ de ligand effectif, il contient l'énergie du champ de ligand ($\Delta = 394K$) et le rapport de dégénérescences entre les états HS et BS ($g = g_{HS}/g_{BS}$). $D_m = 120\mu m^2/s^{-1}$ est la diffusion de l'aimantation qui est liée à la vitesse de propagation de l'interface HS/BS.

La seconde équation (25)(b) est une équation bilan de chaleur tenant compte des effets thermiques de la lumière [101, 102, 111] dans lequel $\rho = a_{HS}/a_{BS} = 0,51$ est le rapport des absorptions optiques entre l'état HS et l'état BS. Le premier terme de cette équation (25)(b), à droite de l'égalité, représente le transfert thermique du cristal vers le bain thermique (maintenu à une température T_B inférieure à T , celle du cristal). Et le deuxième terme est un terme source représentant la chaleur déposée par la lumière à la surface de l'échantillon. Le modèle est écrit pour être très général et inclure le cas d'une excitation avec une intensité uniforme ou une intensité localisée en un point spécifique du cristal et modulée temporellement. Le troisième terme est la partie conduction thermique du cristal avec D_T , le coefficient de diffusion de la température, supposé ici constant.

La résolution de l'équation dynamique de l'aimantation (25)(a) dans les conditions stationnaire ($\partial m/\partial t = 0$) et homogène ($\Delta m = 0$), nous permet de retrouver l'équation de self-consistence $m = \tanh[\beta(Jm - \Delta_{eff})]$, qui se résout facilement en l'inversant :

$$k_B T_0 = \frac{2(\Delta - J \cdot m)}{\ln\left(g \frac{1-m}{1+m}\right)} \quad (26)$$

En utilisant les valeurs des paramètres thermodynamiques donnés précédemment, l'équation (26), conduit à une transition thermique du premier ordre de la Figure 2-26 avec un cycle d'hystérésis de largeur 8,8K ; les branches chauffage et refroidissement

sont respectivement à $T^+ = 116K$ et $T^- = 107,2K$, et la température d'équilibre est égale à $T_{equi} = 2 \cdot \Delta / \ln g = 112,6K$.

En combinant l'équation (26) avec la solution homogène et stationnaire de l'équation (25)(b), dans le cas d'une intensité lumineuse constante, cela nous conduit à l'équation suivante :

$$T_{apparente} = T_B(I) = \frac{2(\Delta - J \cdot m)}{\ln\left(g \frac{1-m}{1+m}\right)} - \frac{I}{\alpha} \left(1 + (\rho - 1) \frac{1+m}{2}\right) \quad (27)$$

Cette équation (26) et (25)(b) permettent de voir l'influence de la lumière sur l'évolution du cycle thermique en fonction de la température du bain. En effet, dans nos expériences nous avons une lecture directe de la température du bain et pas celle du cristal c'est pour cette raison que dans la Figure 2-27 nous représentons les cycles thermiques en fonction de la température du bain que nous pouvons qualifier de température apparente. Une étude de ce type a été réalisée dans la référence [101]. Des comportements inédits sont induits par l'intensité de la lumière. Cette dernière déplace à volonté de manière quasi-immédiate la température du cristal au-dessus de la température du bain. Ceci conduit à l'obtention de phénomènes autocatalytiques homogènes. Le modèle d'équation de réaction diffusion (25) que nous avons utilisé pour apporter une explication à nos observations expérimentales de contrôle de l'interface HS/BS permettent de modéliser des phénomènes bien plus complexes et non linéaires de type structures de Turing [112-114], mais ne seront pas discutés en détail dans le cadre de cette thèse.

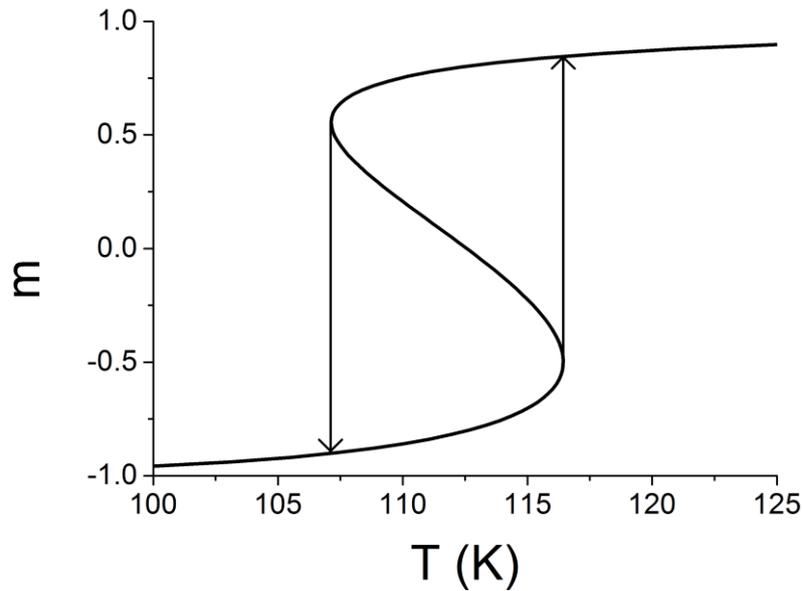


Figure 2-26 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction de la température déduite de la solution homogène et stationnaire de l'équation (25). Les valeurs des paramètres sont égales à : $J = 155K$, $\Delta = 394K$, $g = 1097$, $T_{equi} = 2 \cdot \Delta / \ln g = 112,6K$, $\alpha = 21s^{-1}$, $\rho = 0,51$.

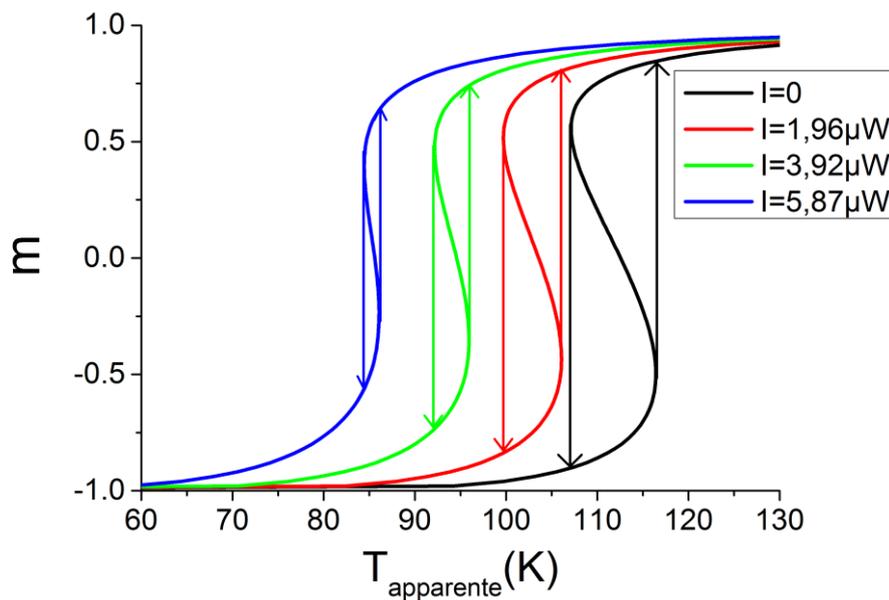


Figure 2-27 : Cycles d'hystérésis stationnaires calculés avec des intensités différentes à partir de l'équation (27). Les valeurs des paramètres sont : $J = 155K$, $\Delta = 394K$, $g = 1097$, $T_{equi} = 2 \cdot \Delta / \ln g = 112,6K$, $\alpha = 21s^{-1}$, $\rho = 0,51$.

V.1 Comportement spatio-temporel l'interface HS/BS contrôlé localement par des effets photo-thermiques.

La Figure 2-28 montre la position de l'interface HS/BS et la distribution de la température dans le réseau au cours d'une simulation du contrôle par un spot laser de profil gaussien avec une largeur à mi-hauteur $\sigma = 12\mu m$ centré au point de coordonnées $(x_0 = 46\mu m, y_0 = 10\mu m)$ avec une fréquence de modulation égale à 0,4Hz et une excitation sinusoïdale comprise entre $1,4\mu W$ et $237,5\mu W$. La Figure 2-28 montre le comportement spatio-temporel de l'interface HS/BS et la répartition de la température dans le réseau pris aux instants $t=18,1s, 18,7s, 19,3s$ et $20,6s$ correspondant à différentes phases des effets photo-thermiques du spot laser (refroidissement et chauffage). Le système d'équations (25) est résolu par la méthode de différence finie à deux dimensions. La taille du système rectangulaire est $L_x = 60\mu m$ et $L_y = 20\mu m$. Le calcul s'effectue par la discrétisation de l'espace et du temps des variables continues x, y et t qui deviennent $x = i \cdot dx, y = j \cdot dy$ et $t = k \cdot dt$ où $dx = dy = 1\mu m$ et $dt = 0,001s$. Les équations aux dérivées partielles (25) sont alors réécrites en tenant compte de la discrétisation dans l'espace et dans le temps de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{Z_{i,j}^{k+1} - Z_{i,j}^k}{dt} \\ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial y^2} \right) = \left(\frac{Z_{i+1,j}^k - 2 \times Z_{i,j}^k + Z_{i-1,j}^k}{(dx)^2} + \frac{Z_{i,j+1}^k - 2 \times Z_{i,j}^k + Z_{i,j-1}^k}{(dy)^2} \right) \end{array} \right. \quad (28)$$

où la fonction $Z(x, y, t)$ désigne soit l'aimantation $m(x, y, t)$ ou la température du cristal $T(x, y, t)$.

Notons que les valeurs des paramètres utilisées dans nos simulations respectent les conditions de stabilité du schéma numérique de résolution par différence finie, données par :

$$dt \leq \frac{1}{2 \times D_Z} \frac{(dx \times dy)^2}{(dx)^2 \times (dy)^2}, \quad (29)$$

où D_Z est la diffusion de la quantité $Z(x, y, t)$.

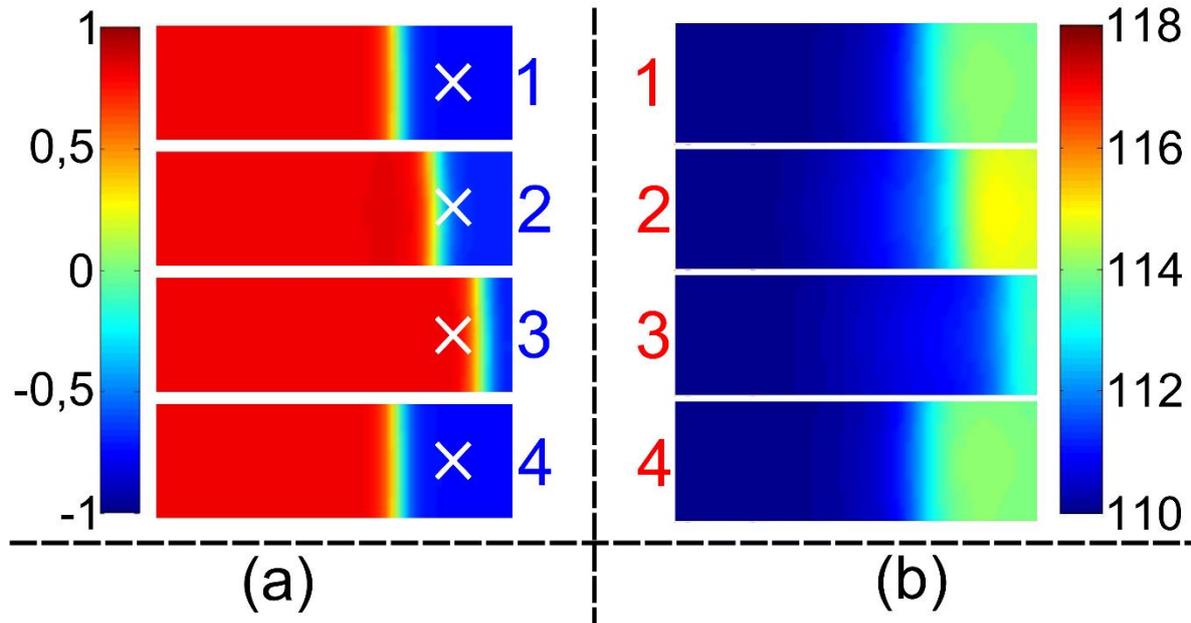


Figure 2-28 : (a) sélection d'images de cartographie spatio-temporelles de l'aimantation du réseau $L_x = 60\mu m$, $L_y = 20\mu m$ sous l'effet de la lumière. Les zones en rouge et en bleu représentent respectivement les phases HS et BS. La croix de couleur blanche indique la position du faisceau laser de coordonnées $x_0 = 46\mu m$ et $y_0 = 10\mu m$. Les images sont prises au temps $t=18,1s$, $18,7s$, $19,3s$ et $20,6s$. (b)

Cartographie spatio-temporelle de la température dans le réseau.

Les résultats des simulations présentés dans la Figure 2-29 montrent la dépendance temporelle de la position du front (en bleu) et de l'intensité du laser (en rouge). Nous pouvons clairement voir que l'interface HS/BS réagit avec retard à l'excitation laser en accord avec l'expérience. Dans la Figure 2-30 nous avons représenté la courbe d'excitation-réponse du système et là aussi les résultats obtenus sont très proches des observations expérimentales. La Figure 2-29 met aussi en évidence une dérive de la position de l'interface de propagation HS/BS liée à la valeur de la température du bain $T_B = 105K$ ainsi que ceux du couplage thermique $\alpha = 21s^{-1}$ et de la diffusion thermique ($D_T = 200\mu m^2/s$ estimée pour se rapprocher de l'expérience). La dérive de la position de l'interface manifeste une phase de surchauffe due au fait que le système

n'a pas totalement restitué l'apport de chaleur du laser au bain thermique. Et ces comportements de dérive du front sont en réalité liés à différentes échelles de temps du système qui sont imposés :

- i) par le temps de la diffusion thermique dans le cristal,
- ii) par le temps de couplage entre le cristal et le bain thermique, ce temps est très important ce qui va permettre de dissiper la chaleur emmagasiné dans le cristal (par des processus d'absorption et diffusion).

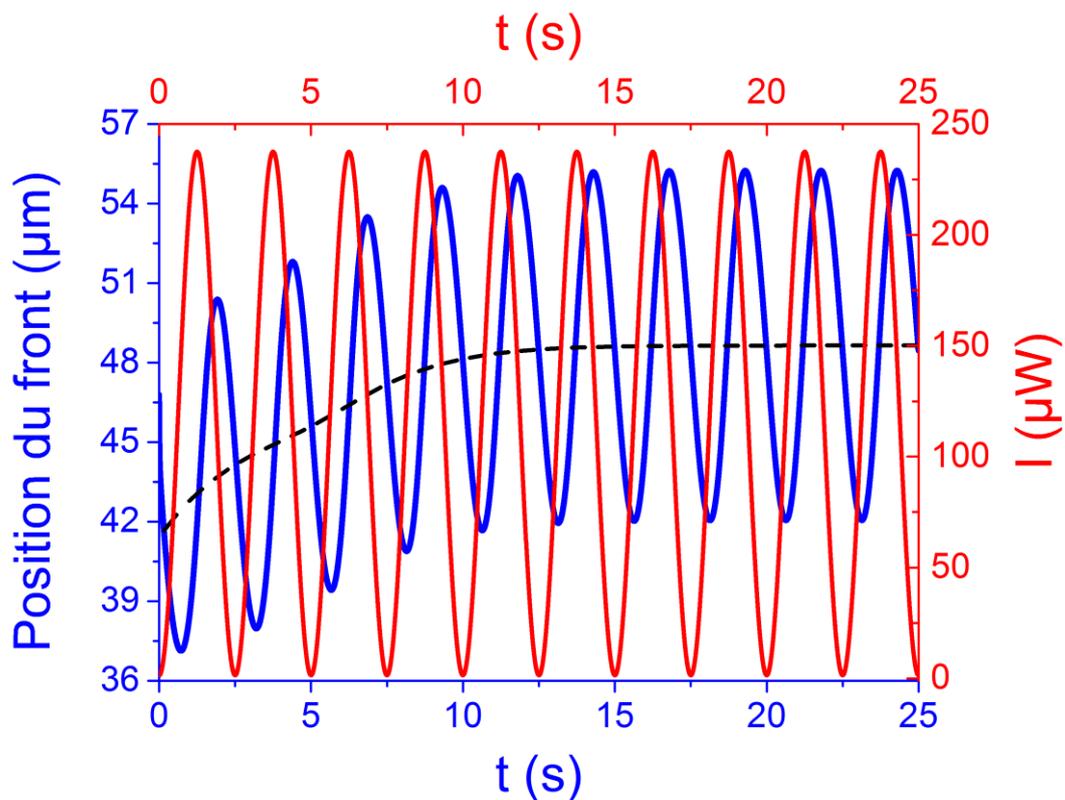


Figure 2-29 : La courbe bleue représente la position de l'interface HS/BS au cours du temps pour $T_B = 105K$. La courbe rouge correspond à la modulation de l'intensité du laser à la fréquence de 0,4Hz. La courbe noire en pointillés représente la position d'équilibre moyenne de l'interface HS/BS.

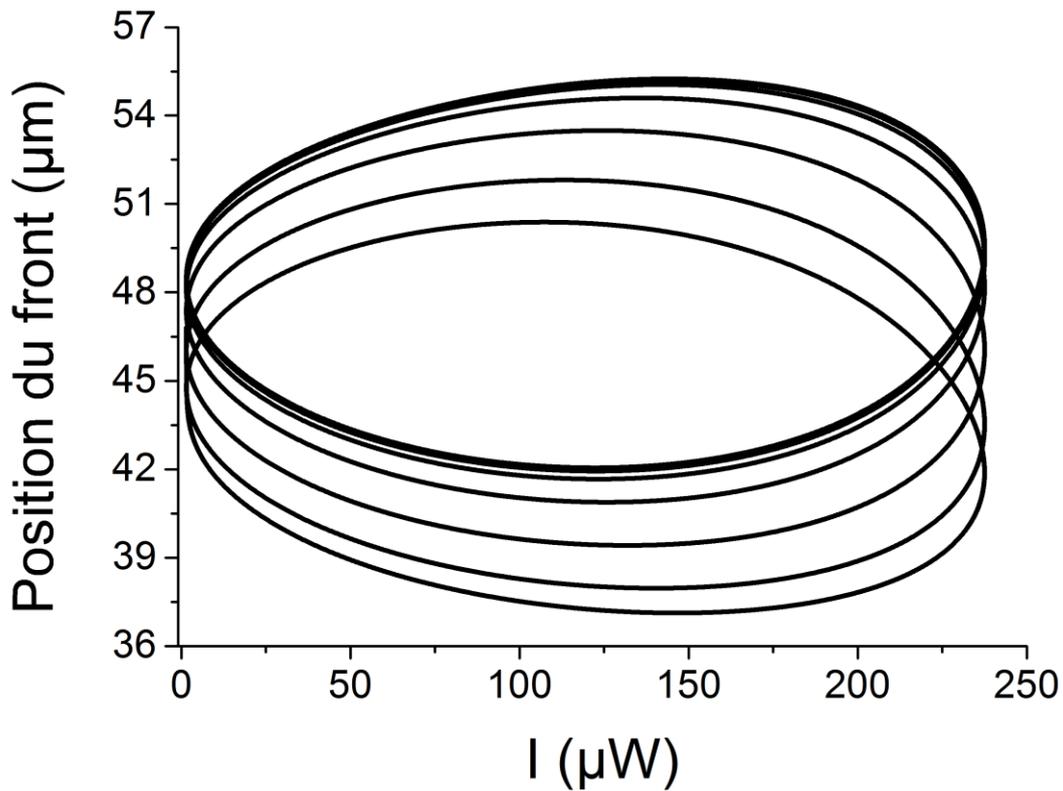


Figure 2-30 : Courbe d'excitation-réponse avec un comportement presque elliptique du déplacement du front HS/BS en fonction de l'intensité du laser.

Nous avons représenté dans la Figure 2-31 le profil spatial de l'aimantation du réseau (en bleu) et celui de la température (en rouge) à deux instants ($t=18,461s$ et $t=19,291s$), le long de la direction de propagation de l'interface HS/BS ($L_x = 60\mu m$) et $L_y = 10\mu m$. Nous observons à l'instant $t=18,461s$ que le profil d'aimantation compris entre $L_x = 42,5\mu m$ et $L_x = 50\mu m$ a atteint une température T supérieure à T_{equi} , cela entraîne une transition vers l'état HS, donnant lieu à une nouvelle position de l'interface HS/BS (courbe bleue en pointillé) centrée autour de $L_x = 55\mu m$ à $t=19,291s$. À ce même instant, nous remarquons une diminution de la température sur le profil thermique du réseau (courbe rouge en pointillé). Cette décroissance de température du réseau est due aux échanges entre le cristal et le bain thermique. Pour arriver à bien contrôler l'interface HS/BS, il faut piloter de manière subtile le gradient de température dans le réseau, mais plus particulièrement autour du front HS/BS. La Figure 2-31 montre l'existence d'un retard entre l'excitation et la réponse de l'interface HS/BS.

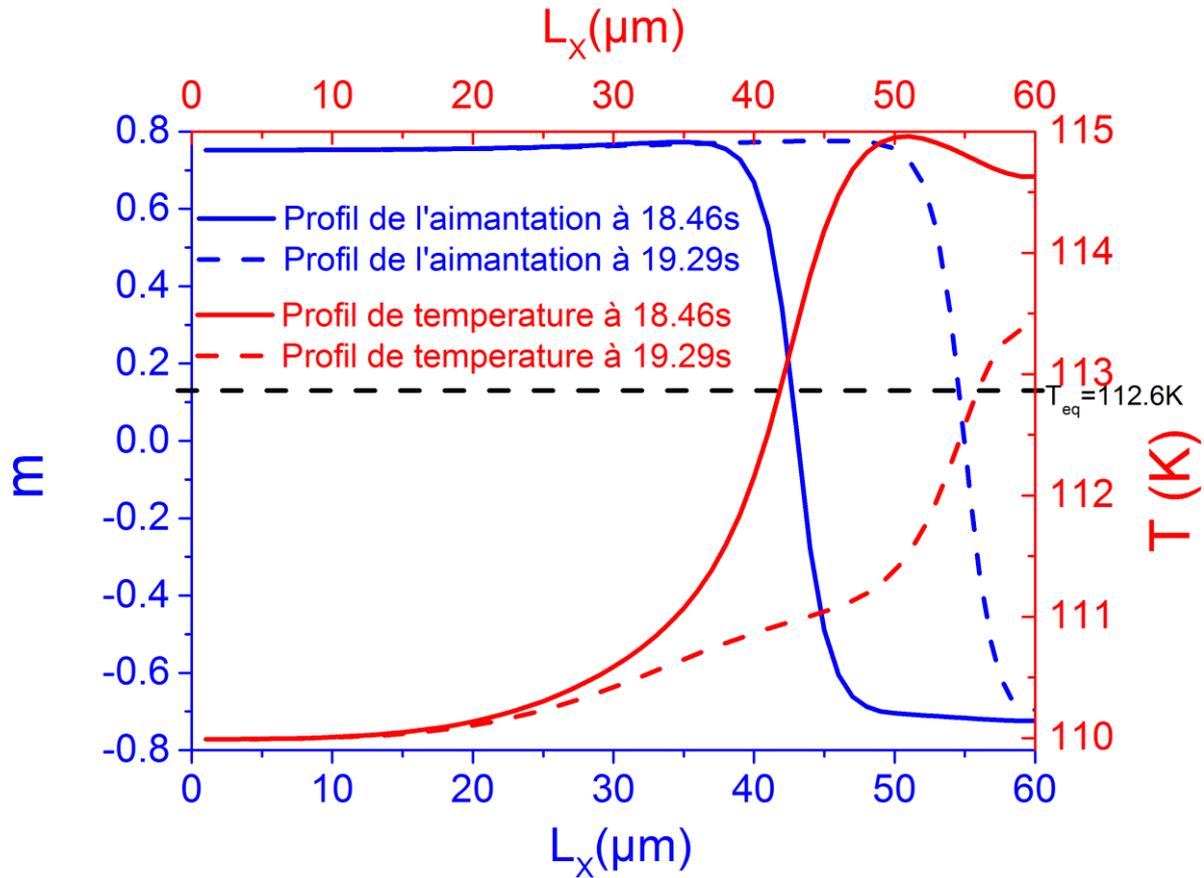


Figure 2-31 : Profil de l'aimantation en bleu et profil de la température le long de l'axe x du réseau (de taille $L_x = 60\mu\text{m}$, $L_y = 20\mu\text{m}$) et à la position $L_y = 10\mu\text{m}$. La courbe noire en pointillés représente la température d'équilibre du réseau.

V.2 Effets de la fréquence de modulation de l'intensité

Nous avons poussé les simulations précédentes vers une seconde étape, où nous avons étudié les effets de la fréquence du signal d'excitation laser sur l'excursion de l'interface HS/BS avec deux profils de modulation (sinusoïdale et en créneau). Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 2-32 (et dans la Figure 2-33), où nous avons porté l'amplitude du déplacement de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation de l'intensité laser. Nous pouvons remarquer une bonne concordance entre les résultats expérimentaux (Figure 2-23) et théorique (Figure 2-32). Ces simulations confirment l'existence d'une fréquence seuil ($\nu_c = 1,5\text{Hz}$ pour une modulation sinusoïdale et $\nu_c = 2,4\text{Hz}$ pour une modulation en créneau) au-dessus de laquelle, la modulation d'intensité du spot laser n'a plus d'effet sur le mouvement de

l'interface HS/BS, qui devient statique. Cette différence de valeurs entre les deux fréquences critiques ν_c est due à la différence de chaleur, par les deux excitations. Nous avons essayé de faire une comparaison dans la Figure 2-34 entre les deux types de modulations (créneau et sinusoïdale) qui sont réalisés avec les mêmes valeurs des paramètres thermodynamiques et dans les mêmes conditions de modélisation. Aux très faibles fréquences (ν inférieure à 0,6Hz), l'excitation en forme de créneau, l'interface a quitté le cristal ; le système devient alors HS. Cela signifie que la température moyenne du cristal a dépassé la température T_+ du cycle d'hystérésis Figure 2-26. Il est intéressant de signaler que dans les mêmes conditions, la modulation sinusoïdale conduit à un front HS/BS qui oscille dans le cristal. Par contre pour des fréquences supérieures à 1,5Hz et inférieures à 2,4Hz, la modulation en créneau donne lieu à une interface oscillante, alors que celle-ci est déjà statique pour l'excitation sinusoïdale. Ces comportements sont bien expliqués par la résolution de l'équation de la chaleur pour une température sinusoïdale imposée en surface dans un régime périodique bien établi.

Cette équation $T(x, t) = T_B + T_0 \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \cdot x\right) \cdot \exp\left[i \cdot \left(\omega \cdot t - \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \cdot x\right)\right]$ montre la dépendance spatiale et fréquentielle des oscillations du front HS/BS (bien sûr liées à la modulation thermique sinusoïdale) qui peuvent décroître, lorsque nous éloignons la position de l'excitation de la position initiale et d'équilibre de l'interface. Quand la fréquence de l'excitation augmente, l'amplitude des oscillations du front décroît, mais quand l'amplitude d'excitation maximale du spot laser perdure suffisamment (par exemple modulation créneau), le rythme de cette décroissance des oscillations, de l'interface menant à son immobilisation, peut ralentir ainsi nous continuons d'avoir un mouvement du front de propagation voir Figure 2-34).

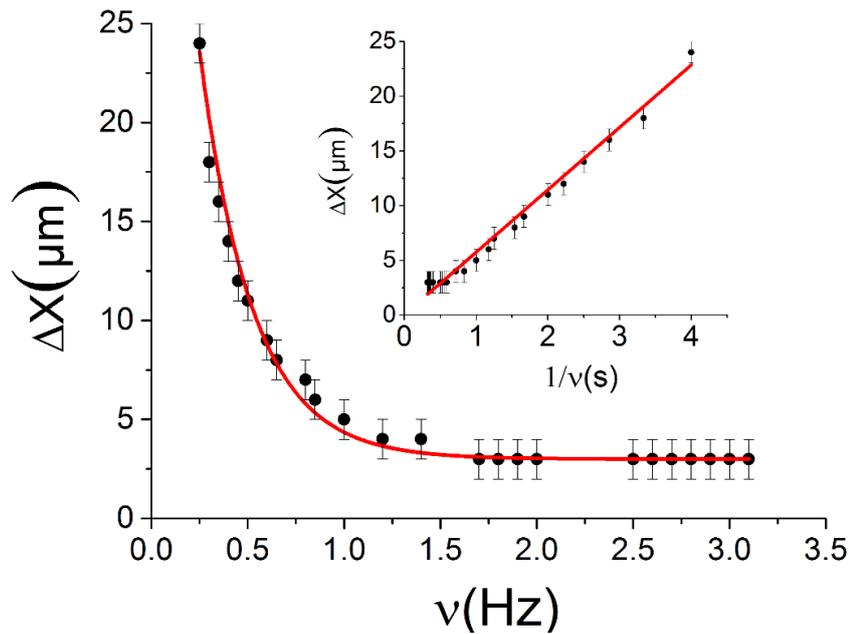


Figure 2-32 : Les cercles noirs représentent l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation. L'intensité de la modulation sinusoïdale du spot laser varie entre $1,44\mu\text{W}$ à $274,41\mu\text{W}$. La courbe linéaire insérée en haut à droite de chaque figure représente ΔX en fonction de $1/\nu$. La position du faisceau laser de coordonnées $x_{laser} = 43\mu\text{m}$ et $y_{laser} = 10\mu\text{m}$.

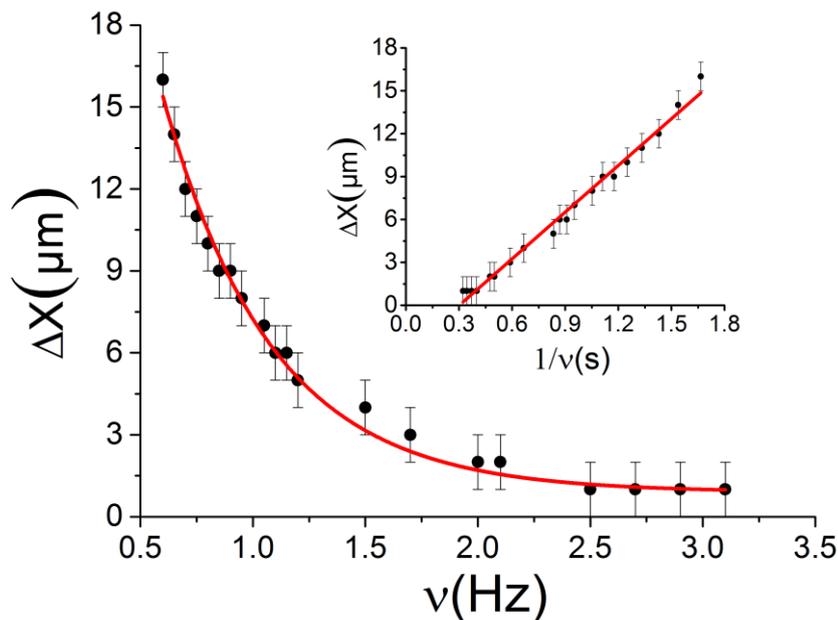


Figure 2-33 : Les cercles noirs représente l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation. L'intensité de la modulation en créneau du spot laser varie entre $1,44\mu\text{W}$ à $274,41\mu\text{W}$. La courbe linéaire insérée en haut à droite de chaque figure représente ΔX en fonction de $1/\nu$. La position du faisceau laser de coordonnées $x_{laser} = 43\mu\text{m}$ et $y_{laser} = 10\mu\text{m}$.

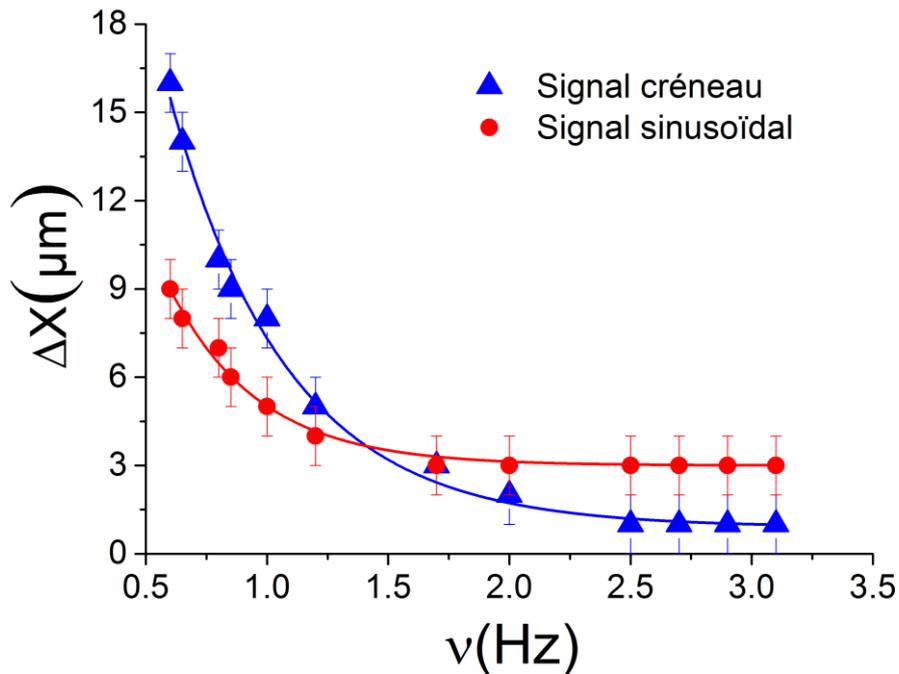


Figure 2-34 : Superposition des courbes de l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction des fréquences de modulations créneau et sinusoïdale avec une intensité de modulation variant entre $1,44\mu\text{W}$ et $274,41\mu\text{W}$.

VI Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons présenté les études menées par microscopie optique de la transition de spin thermo-induite sur des monocristaux à transition de spin. Ces investigations nous ont permis d'observer des comportements spatiotemporels pouvant apparaître au cours de la transition de spin sur des cristaux à transition de spin. Nous avons pu suivre et contrôler par effet photo-thermique le mouvement de l'interface de propagation HS/BS des monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$. La forte

résilience des cristaux de ce composé a permis de réaliser des expériences longues et répétitives de mesures au microscope optique sur un seul monocristal. Nous avons aussi pu étudier les effets photo-thermiques de l'intensité de la lumière sur le cycle d'hystérésis thermique. Ces résultats ont pu être reproduits de manière fidèle par un modèle dynamique de réaction diffusion, construit à partir d'une extension spatio-temporelle, d'un modèle d'Ising dans l'approche du champ moyen couplé à une équation dynamique de bilan de chaleur.

Avec les effets photo-thermiques générés par la lampe du microscope ou par un faisceau laser injecté à travers l'objectif du microscope, nous avons pu contrôler et également étudier les effets de la fréquence d'excitation sur la dynamique de l'interface HS/BS. Nous avons constaté une dérive de la position de l'interface HS/BS et un retard de la réponse du front par rapport à la modulation de l'intensité lumineuse qui certainement dépend de la fréquence de la modulation, bien que nous ne l'ayons pas étudié. Sur environ une dizaine de cristaux qui ont subi une série de mesures répétées sous différentes amplitudes et fréquences de l'excitation, nous avons remarqué un comportement linéaire de l'excitation-réponse de l'interface HS/BS. Les expériences de contrôle de l'interface réalisées ici vont se poursuivre au-delà de cette thèse pour tenter d'observer des phénomènes non linéaires du mouvement de l'interface HS/BS.

Il faut également signaler que nous n'avons pas observé pour le moment de comportement non linéaire du mouvement de l'interface en fonction de la fréquence de modulation de l'intensité du laser. Nous avons également réalisé d'autres types d'expériences de contrôle où le cristal était totalement dans l'état BS au départ avant allumage du laser pour le contrôle de l'interface HS/BS. La procédure expérimentale utilisée, dans ce cas est différente des précédentes procédures où nous partons d'une interface immobile (état biphasique) avec une intensité du laser nulle. Maintenant, le monocristal est initialement dans l'état BS, l'apparition de l'état HS et la création de l'interface HS/BS est due à la modulation de l'intensité du laser à une fréquence et une amplitude données. Ayant souhaité mener des investigations poussées, ces résultats ne sont pas présentés ici, dans l'ambition que des études approfondies seront réalisées sur le plan expérimental. Des résultats sont brièvement présentés dans l'annexe. Des investigations théoriques seront également menées pour étudier ce cas précis en détail.

Ce chapitre montre les limitations d'un contrôle de l'interface par les effets photo-thermiques. En effet, on voit que les vitesses les plus grandes de propagation de l'interface élastique HS/BS sont de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{m/s}$, cela est lié à plusieurs facteurs : la diffusion de la chaleur, le couplage du cristal avec le bain thermique, l'efficacité des effets photo-thermiques. Il est clair que l'accroissement des vitesses de propagation, recherché pour des applications pratiques, ne peut être obtenu par cette méthode. Il nous semble qu'une action mécanique sur le cristal résulterait d'une réponse beaucoup plus rapide de l'interface HS/BS, de par sa nature même (élastique). Nous comptons ainsi adapter notre dispositif expérimental pour des mesures sous contraintes pour analyser la réponse du cristal dans cette situation.

Chapitre 3: Origine de l'orientation de l'interface HS/BS : modélisation microscopique

Chapitre 3: Origine de l'orientation de l'interface HS/BS : modélisation microscopique

I Introduction

Ce chapitre est consacré à la description microscopique de la transition de spin tenant compte cette fois-ci de la variation de volume accompagnant le changement d'état de spin, au niveau moléculaire. En effet, toutes les mesures expérimentales de microscopie optique présentées au chapitre 2 avaient mis en évidence l'existence d'une interface HS/BS et la nucléation mono-domaine des phases HS et BS. Un tel comportement a pu être plus ou moins bien reproduit par le modèle de réaction diffusion. Cependant l'orientation préférentielle de l'interface HS/BS est resté mystérieuse. Nous verrons dans ce chapitre que celle-ci est d'origine structurale et que par conséquent, tenir compte de l'information structurale dans les états HS et BS est primordiale pour une description complète de ce phénomène. C'est pour cette raison que nous avons développé un modèle électro-élastique [47, 72, 76], tenant compte du changement de volume au cours de la transition de spin, ce qui est considéré aujourd'hui comme l'un des aspects les plus importants du phénomène de transition de spin. L'expansion du volume d'une ou d'un groupement de molécules, au cours de la commutation de BS vers HS par exemple, est ressenti par les autres molécules proches ou très éloignées, ce qui traduit la présence d'interactions à longue portée entre les molécules. Cela génère également des interactions à courte portée le plus souvent de type antiferro-élastique. Nous verrons dans ce qui va suivre que le modèle appliqué de façon quantitative au cas du composé Fe(NCSe) permet de rendre compte de manière fiable, de l'existence d'interaction longue et courte portée d'une part, de la transition de phase, et de l'orientation expérimentale de l'interface HS/BS. Ce chapitre remet l'élasticité au cœur du problème de la transition de spin.

II Modélisation électro-élastique de la transition de spin

La transition de spin est accompagnée par des changements de volume et de déformations du réseau cristallin liés à des propriétés d'interactions élastiques entre les molécules. Ces interactions élastiques sont modifiées à l'issue de la transition lorsque le solide cristallin passe de l'état BS à l'état HS. Le modèle électro-élastique est construit de sorte à contenir les deux contributions :

- (i) électronique (premier terme équation (30)) prenant en compte l'énergie du champ de ligand et la dégénérescence du système,
- (ii) et structurale, liée à l'interaction élastique entre molécules (les deux derniers termes de l'équation (30)).

Ce modèle électro-élastique est utilisé pour la simulation de réseau discret et déformable où chaque site représente une molécule à transition de spin dont l'état électronique est décrit par un spin fictif $\sigma = +1$ (état HS) ou $\sigma = -1$ (état BS).

L'Hamiltonien général du système [47] peut s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - k_B T \ln g) \sigma_i \\
 + \frac{1}{2} \left[\sum_{\langle nn \rangle} \frac{A}{2} [r(i, j | i', j'') - R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right. \\
 \left. + \sum_{\langle nnn \rangle} \frac{B}{2} [r(i, j | i', j'') - R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right] \quad (30)
 \end{aligned}$$

A et B représentent respectivement les constantes élastiques entre les premiers proches voisins et les seconds proches voisins par paires par rapport au site (i, j) .

Où leurs expressions sont :

$$A = A_0 + A_1(r(i, j | i', j') - R_0^{HH})^2 \text{ et } B = B_0 + B_1(r(i, j | i', j') - R_0'^{HH})^2.$$

Ces constantes élastiques sont respectivement exprimées en fonction des distances instantanées (des liaisons entre deux sites voisins), de même que les distances à l'équilibre entre deux sites voisins dépendent des états de spin, comme cela a été présenté précédemment [72]. $\langle nn \rangle$ et $\langle nnn \rangle$ symbolisent respectivement les liaisons entre les sites premiers voisins et les sites seconds voisins, dont les distances sont égales à $r(i, j | i', j') = |\vec{r}(i', j') - \vec{r}(i, j)|$. suivant l'indice des premiers proches voisins ($i' = i, j' = j \pm 1$ et $i' = i \pm 1, j' = j$) ou des seconds proches voisins ($i' = i \pm 1, j' = j \pm 1$) représentées dans la Figure 3-1. Les interactions entre le site (i, j) et leur second voisin permettent d'assurer la stabilité mécanique et la rigidité du système en limitant les déformations de cisaillement du réseau.

$R_0(\sigma_{ij}, \sigma_{i'j'})$ représente la longueur d'une liaison à l'équilibre entre deux sites proches voisins, elle dépend des états de spin des sites formant la liaison, nous avons :

$$R_0(\sigma_{ij}, \sigma_{i'j'}) = \rho_0 + \rho_1(\sigma_{ij} + \sigma_{i'j'}) + \rho_2(\sigma_{ij} \times \sigma_{i'j'}) \quad (31)$$

$$\text{où } \rho_0 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} + 2R_0^{HB} + R_0^{BB}); \rho_1 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} - R_0^{BB}); \rho_2 = \frac{1}{4}(R_0^{HH} - 2R_0^{HB} + R_0^{BB})$$

ρ_0 représente le barycentre des distances à l'équilibre des différentes configurations d'état de spin. ρ_1 est le paramètre de désaccord de paramètre de maille entre les états HS et BS. ρ_2 représente l'écart du paramètre de réseau de la configuration HS-BS par rapport à la moyenne entre les phase HS-HS et BS-BS, $\rho_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{R_0^{HH} + R_0^{BB}}{2} - R_0^{HB} \right]$.

R_0^{HH} , $2R_0^{HB}$ et R_0^{BB} définissent respectivement les distances à l'équilibre dans une paire proches voisins HS-HS, HS-BS et BS-BS avec $R_0^{HH} = R_0(\sigma_{ij} = +1, \sigma_{i'j'} = +1)$.

Nous effectuons les simulations sur des systèmes avec des conditions aux limites ouvertes, ce qui permet d'observer ainsi les effets de surface au cours de la transition.

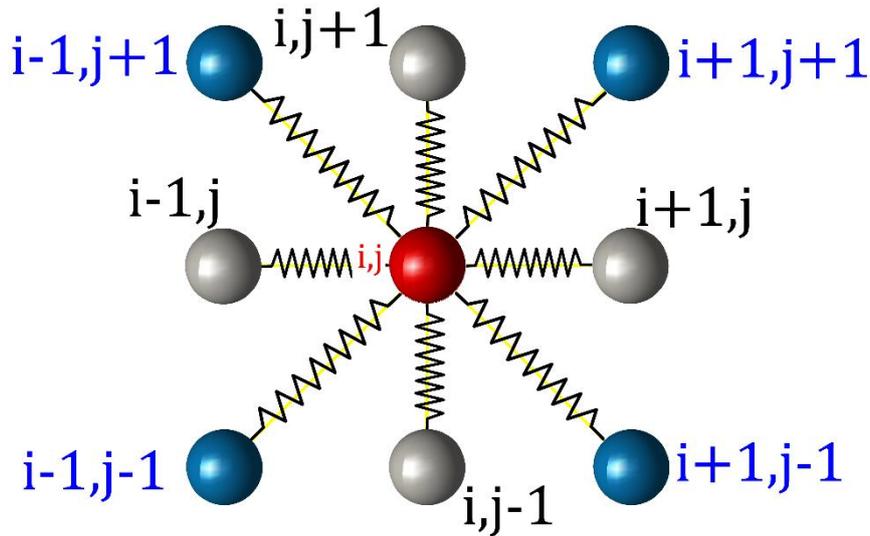


Figure 3-1 : Schéma des liaisons entre le site (i, j) (sphère rouge) et ses premiers voisins (sphères grises) et ses seconds voisins (sphères bleues).

Nous résolvons l'Hamiltonien (équation (30)) en utilisant une dynamique en deux étapes alternées entre les parties électronique et mécanique du réseau selon un processus stochastique bien défini. Le processus Monte Carlo est réalisé de la manière suivante (comme déjà expliqué au 1^{er} chapitre) :

- dans un premier temps, la position des sites est figée, un site du réseau est choisi aléatoirement puis son état de spin est interrogé et éventuellement changé en suivant la procédure habituelle de Monte Carlo Metropolis ;
- dans la deuxième étape, nous gelons les états de spin puis nous tirons au hasard un site du réseau, qui est déplacé d'une quantité $d\vec{r}$. Ce choix est accepté ou refusé selon un schéma dynamique basé sur un taux de transition de type Arrhenius [46, 115, 116].

Ces deux étapes sont donc exécutées selon un schéma Monte Carlo classique, se basant sur la variation de l'énergie du système.

Sur le plan pratique, nous procédons de la manière suivante : sur un réseau bidimensionnel de taille $N_x \times N_y$, nous désignons chaque site par deux indices cartésiens (i, j) et nous donnons au spin σ positionné sur le site (i, j) une valeur initiale ($\sigma = -1$ ou $+$

1). Nous choisissons aléatoirement un site puis nous changeons son état de spin en respectant la procédure de Monte Carlo qui va autoriser ou non la modification de l'état de spin du site. Quel que soit le sort de la nouvelle valeur de spin du site (acceptée ou refusée par le processus Monte Carlo), nous visitons également au hasard le réseau et proposons de déplacer chaque site de manière aléatoire dans une direction aléatoire avec un pas $|\delta\vec{u}| = 0,05nm$. Cette procédure est répétée $N_x \times N_y$ fois, c'est-à-dire autant de fois qu'il y a de site dans le réseau. Ce faisant, on relaxe le réseau en entier chaque fois que l'on interroge un spin. Nous prenons un autre site au hasard dont nous changeons l'état de spin selon la procédure Monte Carlo et nous recommençons le même schéma sur les positions du réseau. Ainsi pour faire un tour entier du réseau de spin, nous aurons mis à jour les positions atomiques $(N_x \times N_y)^2$ fois. Ceci constitue un pas Monte Carlo.

Les valeurs des paramètres pour les simulations sont choisies de façon réaliste de sorte à obtenir la bonne température de transition [46, 47, 117].

$$T_{eq} = \frac{2\Delta}{k_B \ln(g)} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (32)$$

Où $2\Delta - k_B T \ln g$ représente le champ de ligand effectif dépendant de la température. $2\Delta = E_{HS} - E_{BS} = 900K$ correspond à la différence d'énergie entre les deux états HS et BS, elle est liée à la variation de l'enthalpie molaire ΔH lors de la transition avec $\Delta H = \Delta \cdot \aleph_A$, où \aleph_A est le nombre d'Avogadro. Le rapport de dégénérescences entre les états HS et BS $g = g_{HS}/g_{BS}$ est lié à l'entropie molaire ΔS lors d'une transition complète, dont les valeurs $\Delta S = \aleph_A k_B \ln(g)$ sont comprises entre 30 et $80 JK^{-1}mol^{-1}$ [16, 17] et $T_{eq} = 90K$ pour $\ln(g) = 10$ et $2\Delta = 900K$. Dans le modèle élastique, certaines valeurs des paramètres du réseau peuvent être déduites de la connaissance expérimentale des paramètres de maille dans l'état BS et dans l'état HS. Au cours de la transition de spin de BS vers HS par exemple, la distance à l'équilibre entre un atome de fer central et un des ligands augmente d'environ 10% [14, 118], avec une apparition de distorsions angulaires de la sphère de coordination, que nous négligeons dans nos simulations. Dans nos modélisations, nous utilisons les valeurs suivantes des distances à l'équilibre, dont les expressions sont déjà présentées dans le chapitre 1 (à la page - 24 -) :

proches voisins : $R_0^{HH} = 1,2nm$, $R_0^{BB} = 1nm$ et $R_0^{HB} = 1,1nm$

et pour les paires de seconds voisins positionnés aux points $i' = i \pm 1, j' = j \pm 1$ par rapport au site (i, j) , nous avons :

$$R_0'^{HH} = R_0^{HH} \sqrt{(1 + (i' - i) * (j' - j) * \cos(\theta))},$$

$$R_0'^{BB} = R_0^{BB} \sqrt{(1 + (i' - i) * (j' - j) * \cos(\theta))},$$

Pour $\theta = 90^\circ$, nous avons les valeurs des distances à l'équilibre proches voisins et seconds voisins récapitulées dans le tableau pour un réseau carré (par exemple Figure 3-1).

$\sigma_{i,j}$	$\sigma_{i',j'}$	$R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})$	$R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})$
-1	-1	$R_0^{BB} = 1nm$	$\sqrt{2}R_0^{BB} \sim 1,41nm$
-1	+1	$R_0^{BH} = 1,1nm$	$\sqrt{2}R_0^{BH} \sim 1,56nm$
+1	-1	$R_0^{HB} = R_0^{BH} = 1,1nm$	$\sqrt{2}R_0^{HB} = \sqrt{2}R_0^{BH} \sim 1,56nm$
+1	+1	$R_0^{HH} = 1,2nm$	$\sqrt{2}R_0^{HH} \sim 1,70nm$

Table 3-1 : Distances à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée.

Pour l'étude de la transition thermo-induite et de relaxation d'un réseau à transition de spin, nous avons réalisé des simulations sur des réseaux discrets et déformables avec le modèle électro-élastique (30).

III Etude de la transition de spin sur un réseau rectangulaire. Orientation de l'interface : Théorie électro-élastique

L'objectif de cette partie est de présenter le comportement thermodynamique de la fraction HS et mécanique du réseau cristallin lors de la transition thermique. Pour cela, l'Hamiltonien (équation (30)) est résolu par Monte Carlo en exécutant des cycles de chauffage et de refroidissement entre 1K et 200K. A chaque température, le réseau de spin est visité 1000 fois pour atteindre l'état stationnaire, avant de commencer à réaliser les moyennes statistiques sur le spin ou sur les distances interatomiques. Comparé aux études réalisées précédemment [47], nous disposons d'un modèle permettant d'étudier différents types de symétrie ; y compris intégrer un changement de symétrie entre les états HS et BS.

Pour commencer, nous étudions les propriétés thermiques d'un système rectangulaire (de maille carrée) avec des conditions de bords libres. Nous nous intéressons particulièrement à la nucléation, la croissance et la propagation de la fraction HS. Nous terminerons l'étude par des investigations sur les propriétés physiques de l'interface élastique lors de sa propagation.

III.1 Modélisation de la transition thermo-induite

Le modèle électro-élastique microscopique permet de déterminer la dépendance thermique de la fraction HS et d'étudier également les processus de nucléation et propagation qui accompagnent la transition de spin du premier ordre. Les valeurs des constantes élastiques entre les premiers proches voisins A et seconds voisins B [47] utilisées dans les simulations sont : $A_0 = 22000Knm^{-2}$, $B_0 = 0,28 * A_0 = 6160Knm^{-2}$, $A_1 = 10 * A_0 = 220000Knm^{-2}$ et $B_1 = 10 * B_0 = 61600Knm^{-2}$.

Dans la Figure 3-2(a), nous avons représenté le cycle d'hystérésis de la transition thermo-induite et nous observons sur la Figure 3-2(b) un comportement linéaire entre la fraction HS et le paramètre moyen des tailles du réseau. Les grandeurs utilisées pour décrire le comportement thermodynamique sont : la fraction HS n_{HS} , et la moyenne du paramètre de réseau, $\langle d \rangle$. Elles sont définies de la manière suivante :

$$n_{HS} = \frac{(1 + \langle \sigma \rangle)}{2} \quad (33)$$

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_{i,j} \sum_{i'=i\pm 1} \sum_{j'=j\pm 1} \sqrt{(x_{i'j'} - x_{ij})^2 + (y_{i'j'} - y_{ij})^2}}{(N_x(N_y - 1) + N_y(N_x - 1))} \quad (34)$$

Où les indices (i', j') sont ceux des proches voisins du site (i, j) dont les valeurs évoluent respectivement dans l'intervalle $[1, N_x]$ et $[1, N_y]$.

Avec la cinétique de température utilisée, un cycle d'hystérésis de largeur 83K ($T_{chaff} = 121K$ et $T_{refroid} = 38K$) a été trouvé. Celui-ci est présenté dans la Figure 3-2. La nature de la transition (1^{er} ordre ou graduelle) est gouvernée par les valeurs choisies pour la constante élastique A_0 . A_0 est discuté de manière détaillée dans la référence [47] où un diagramme de phase de ce modèle est présenté. En même temps que $n_{HS}(T)$, nous avons aussi calculé la distance interatomique moyenne $\langle d \rangle$, dont l'évolution en fonction de n_{HS} est linéaire entre les valeurs 1nm et 1,2nm correspondant aux distances des sites proches voisins dans les états BS et HS. Nous avons également sélectionné des images du réseau à différentes températures au cours des processus de refroidissement et de chauffage (voir Figure 3-3). Durant ces deux processus la nucléation et la croissance des phases BS ou HS (selon la branche empruntée sur le cycle d'hystérésis) commence à partir des coins du réseau. Cet aspect est dû au fait que les sites situés aux coins du réseau relaxent plus facilement à cause de leur nombre de voisins plus réduit.

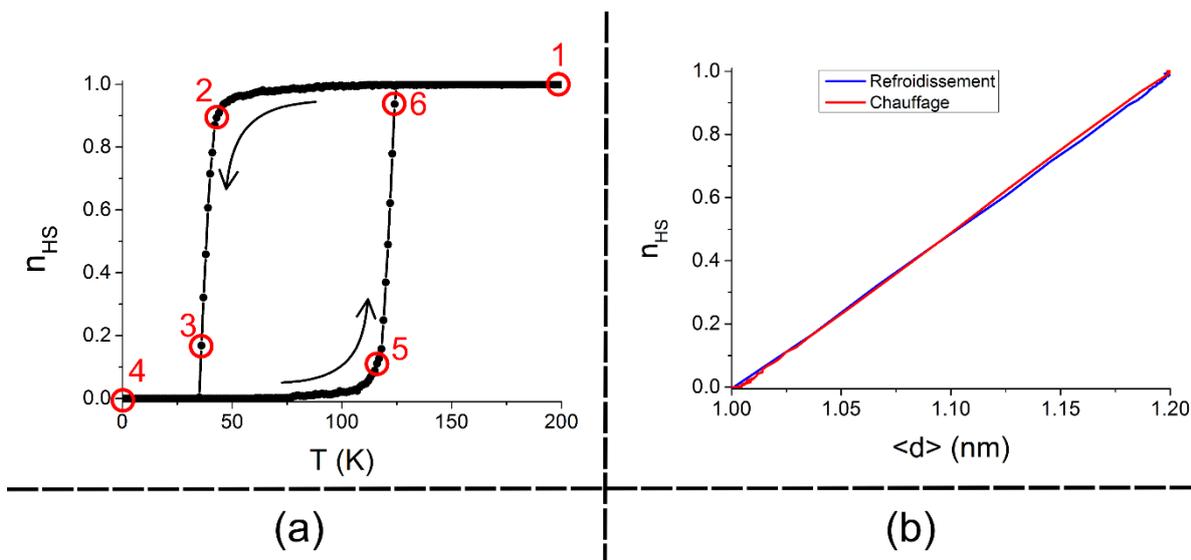


Figure 3-2 : Transition de spin thermique du premier ordre. (a) représente le cycle d'hystérésis thermique du réseau rectangulaire. La boucle d'hystérésis de la fraction HS en fonction de la température a une largeur de 83K. (b) corrélation entre la fraction HS (n_{HS}) et la moyenne du paramètre de réseau ($\langle d \rangle$) qui montre un comportement linéaire.

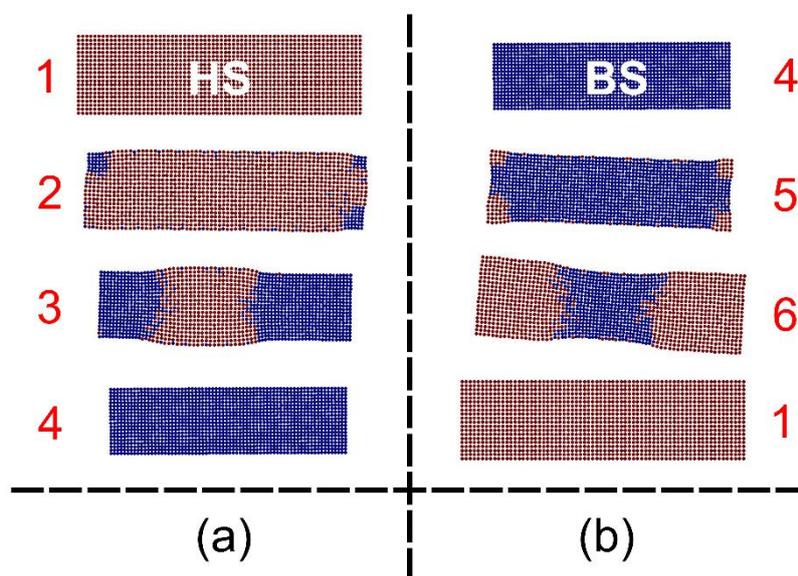


Figure 3-3 : Sélection d'images du réseau (bleu=BS et rouge=HS) au cours de la transition thermo-induite le long cycle d'hystérésis présenté à la Figure 3-2. (a) Pen-

dant le processus de refroidissement, les images 1, 2, 3 et 4 sont prises respectivement à $T=200\text{K}$, 43K , 36K et 1K . (b) Au cours du chauffage, les images 4, 5, 6 et 1 correspondent à $T=1\text{K}$, 117 , 124K et 200K .

Par ailleurs, il apparait clairement que la croissance est un mono-domaine, contrairement au modèle d'Ising 2D où des structures ramifiées sont obtenues. La différence provient ici du fait que les interactions élastiques sont à longue portée. L'apparition de domaines au centre est donc très peu probable (cela a été illustré dans la référence [47]). Les images de la Figure 3-3 montrent que nous avons trois domaines qui apparaissent dans les coins du réseau au refroidissement (à $T=43\text{K}$) et quatre au chauffage (à $T=117\text{K}$). Par la suite, ces domaines coalescent et donnent naissance à deux fronts qui se propagent en direction l'un de l'autre pour se rejoindre au centre du réseau. Cette différence de comportement entre le refroidissement et le chauffage (qui produit quatre domaines au début de la transition) peut être attribuée principalement à deux points : (i) à des fluctuations thermiques qui sont significatives à haute température qui activent la nucléation à partir des quatre coins, et le fait que (ii) la nucléation d'une phase BS dans une phase HS au départ et inversement n'est pas symétrique d'un point de vue élastique, à cause des différences de volume et de constante élastique des deux phases HS et BS.

III.2 Relaxation de l'état HS métastable à basse température et propagation de l'interface HS/BS

L'étude de la dynamique de l'interface HS/BS, est réalisée à très basse température ($T=1\text{K}$), car cela nous permet d'abaisser les fluctuations thermiques sur le front de propagation HS/BS. Il s'agit ici, de placer initialement le système dans l'état HS métastable à basse température en préparant toutes les distances interatomiques (nn) égales à celles de l'état HS $R_0^{HH} = 1,2nm$ et en fixant tous les états de spin $\sigma_i = +1$ du réseau. A cette température c'est évidemment l'état bas spin qui est thermodynamiquement le plus stable (voir Figure 3-2 et Figure 3-3) ; et l'état HS métastable ; par conséquent le système initialement HS va relaxer vers l'état BS. Nous montrons dans

la Figure 3-4 un exemple de relaxation isotherme impliquant à la fois une évolution de l'état de spin et de la structure entre l'état HS métastable et l'état BS. La procédure Monte Carlo est la même qu'auparavant, après la visite de chaque spin, nous relaxons tout le réseau élastique. La Figure 3-4(a), montre le comportement en fonction du temps Monte Carlo de la fraction HS moyenne. Nous y voyons clairement l'existence d'un régime d'incubation (entre les points (1) et (2) de la courbe de relaxation) suivi d'un effet d'avalanche où la fraction HS s'écroule au bout de quelques dizaines de pas Monte Carlo (MCS). Il est clair que le 1^{er} régime est de nature stochastique alors que le 2nd est de nature déterministe.

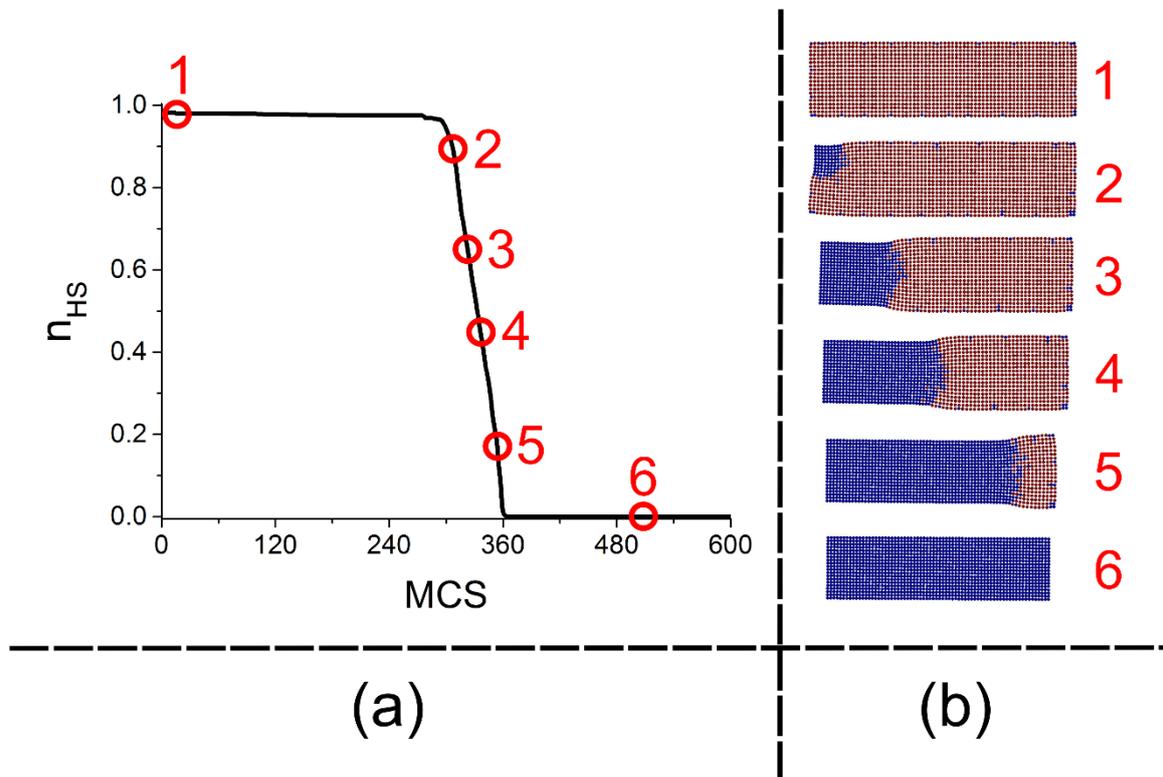


Figure 3-4 : (a) Courbe de relaxation de l'état HS vers l'état BS en fonction du temps Monte Carlo (MCS). (b) Les images 1 à 6 du réseau sont prises en cours de relaxation ; elles correspondent respectivement au temps =5, 305, 323, 335, 355 et 501MCS. Nous y voyons la formation d'un domaine BS unique qui gagne tout le cristal.

Les résultats de simulation de la relaxation de la Figure 3-4(b) montrent qu'un domaine BS (couleur bleue) germe dans le coin en haut à gauche puis croît d'abord le long de la largeur du système pour atteindre le sommet le plus proche. Par la suite, la croissance a lieu le long de la longueur. La déformation du cristal qui accompagne la propagation de l'état BS empêche la nucléation de cette même phase partout ailleurs dans le cristal. En effet la déformation du cristal produit des interactions à longue portée de nature classique qui conduisent à cette transformation mono-domaine. Ces résultats de simulations nous montrent un comportement similaire à des observations expérimentales obtenues par microscopie optique sur les monocristaux des composés $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ [52, 53] ou en magnétisme où des mesures de rayon X sous champ magnétique ont conduit à l'observation de propagations mono-domaines [119]. Pour comprendre la structure spatiale de l'interface HS/BS, nous représentons dans la Figure 3-5(a) les profils spatiaux de l'interface HS/BS en cours de relaxation (Figure 3-4). Le profil élastique le long de la direction x , ($\langle d_{xx} \rangle$), est la distance entre deux sites successifs le long de la ligne $j = N_y/2$ par exemple. Ici, $\langle d_{xx} \rangle$ est égal à R_0^{BB} ou R_0^{HH} quand le système se trouve dans l'état BS ou dans la phase HS respectivement. La structure tridimensionnelle de l'interface élastique à un instant donné, est représentée dans la Figure 3-5(b). Celle-ci montre des fluctuations du profil élastique sur les bords du réseau qui sont liées à la nature stochastique de la simulation (processus Monte Carlo) et aux effets de taille finie et de surface. Ces comportements ont également été signalés dans des modélisations en 3D récentes [73]. Plus précisément, les fluctuations spatiales des distances interatomiques du profil élastique en 3D (Figure 3-5(b)) sont associées à l'énergie élastique des sites qui sont sur les bords et dans les coins. Ces derniers ont moins de sites voisins que les atomes à l'intérieur du réseau ce qui engendre plus facilement les fluctuations de leur état de spin et de leurs positions.

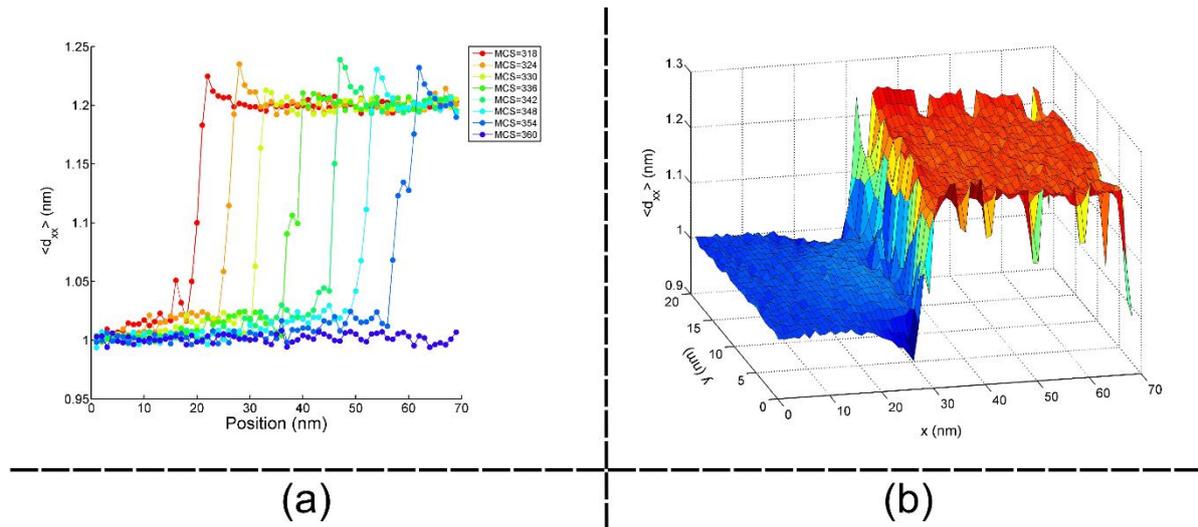


Figure 3-5 : (a) Profils élastiques de l'interface le long de la direction x , ($j = N_y/2 = 10$) en cours de relaxation. (b) Représentation tridimensionnelle de l'interface élastique HS/BS à $t=330\text{MCS}$. Les zones bleue et rouge correspondent à l'état BS et HS, respectivement.

IV Réseau parallélogramme ($\theta = \pi/3$)

Il est intéressant de signaler que les études théoriques des propriétés élastiques des systèmes à transition de spin ne se sont focalisées que sur des réseaux de symétrie carrée ou triangulaire. Aucune autre symétrie n'a fait l'objet d'investigations alors même que le réseau triangulaire a été choisi par certains auteurs, car ils économisaient l'utilisation d'interactions entre second voisins. Cette partie est donc consacrée à l'étude d'un réseau plan où la maille cristalline est de forme régulière, mais non carrée. Notre but est d'analyser l'effet de la symétrie sur l'orientation de l'interface élastique.

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus sur des réseaux en forme de parallélogramme au cours de la transition thermo-induite et au cours de la relaxation avec l'observation de la dynamique de l'interface HS/BS. Nous avons également étudié l'effet de la symétrie du réseau sur l'orientation du front de propagation HS/BS. Les investigations ont été conduites sur un réseau de taille $N_x \times N_y$ où la maille élé-

mentaire est un parallélogramme d'angle $\theta = \pi/3$ (voir Figure 3-6(b)). Pour les modélisations, nous avons pris pour les distances à l'équilibre entre les paires proches voisines $R_0^{HH} = 1,2nm$, $R_0^{BB} = 1nm$ et $R_0^{HB} = 1,1nm$ et pour les seconds voisins

$$R_0'^{HH} = R_0^{HH} \sqrt{(1 + (i' - i) * (j' - j) * \cos(\theta))},$$

$$R_0'^{BB} = R_0^{BB} \sqrt{(1 + (i' - i) * (j' - j) * \cos(\theta))}.$$

Les interactions entre les particules du réseau sont réalisées à travers des ressorts reliant les sites du réseau (voir Figure 3-6). Comme précédemment chaque molécule a quatre premiers voisins (nn) et quatre seconds voisins (nnn), les simulations sont toujours réalisées avec la méthode de Monte Carlo décrite précédemment. Les constantes élastiques entre les premiers proches voisins (notée A) et seconds voisins (notée B) sont exprimées en fonction des distances instantanées comme précédemment, avec $A_0 = 22000Knm^{-2}$, $B_0 = 0,28 * A_0 = 6160Knm^{-2}$. La symétrie du réseau (parallélogramme avec $\theta = \pi/3$, voir Figure 3-6(b)) est brisée le long des diagonales, contrairement au réseau carré où les diagonales sont égales. Ce caractère géométrique a des conséquences sur l'orientation de l'interface HS/BS que nous avons pu révéler au cours des simulations.

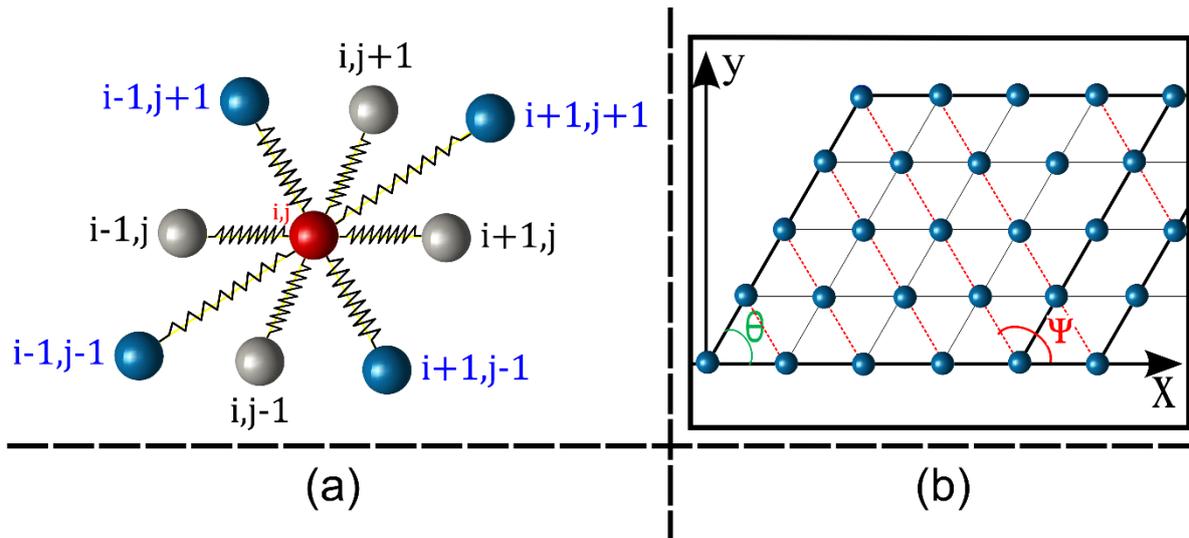


Figure 3-6 : (a) Schéma des liaisons entre le site (i, j) (sphère rouge) et ses premiers voisins (sphères grises) et ses seconds voisins (sphères bleues). (b) Réseau parallélogramme avec un angle $\theta = \pi/3$ par exemple.

IV.1 Transition de spin thermique

Le modèle électro-élastique [47, 72, 73, 76] nous a permis de modéliser des comportements qui se rapprochent des observations expérimentales, même si ces derniers restent qualitatifs. Il nous a également donné la possibilité de mettre en avant l'importance des propriétés élastiques au cours de la transition de spin, car des investigations expérimentales par microscopie optique sur des monocristaux [53, 81] ont mis en évidence des déformations, la propagation de domaines, ou des changements de volume du cristal lors de la commutation.

Nous poursuivons maintenant nos études de la transition thermo-induite sur un réseau en forme de parallélogramme bidimensionnel de taille $N_x = 70 \times N_y = 20$. Les modélisations sont réalisées avec des bords libres. Nous avons fait varier la température entre 1K et 200K par pas de 1K et inversement. Nous utilisons toujours la même procédure Monte Carlo décrits précédemment pour le réseau rectangulaire. Les résultats représentés dans la Figure 3-7(a) montrent le cycle d'hystérésis, et le comportement spatio-temporel du réseau au cours des processus de refroidissement (voir Figure 3-7(b)) et chauffage (voir Figure 3-7(c)). Nous pouvons également observer que la

nucléation de la phase stable commence par les coins du réseau, celle-ci croit, puis se propage dans tout le réseau qui se déforme au cours de la transition de spin. Nous remarquons que l'apparition de ces domaines se fait autour des deux coins les plus aigus (avec un angle de 60°) et que l'interface se propage avec une certaine orientation stable égale à 120° . Ces comportements rappellent des observations expérimentales présentées dans le chapitre 2 à la page - 45 -.

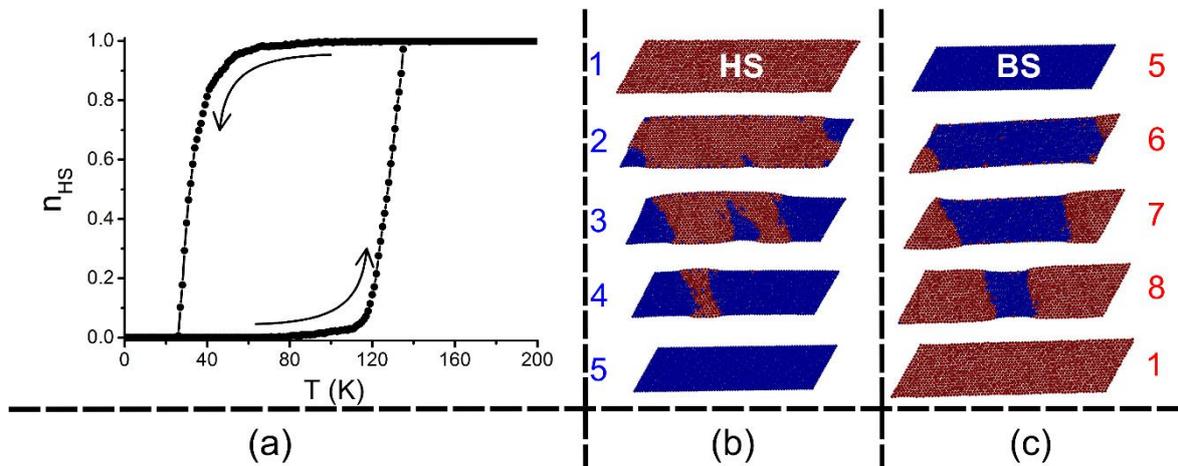


Figure 3-7 : (a) Cycle d'hystérésis thermique du réseau (parallélogramme $\theta = \pi/3$).

(b) et (c) montrent l'état du réseau au cours de la transition thermo-induite lors du processus de refroidissement et au chauffage, respectivement. Les couleurs rouge et bleue représentent respectivement l'état HS et l'état BS. Le long de la branche descendante, les images de 1 à 5 sont prises respectivement aux températures $T=200$ K, 42K, 30K, 26 K et 1K. (b) Au cours du chauffage, les images 5, 6, 7,8 et 1 correspondent à $T=1$ K, 121, 127K, 134 et 200K.

IV.2 Relaxation à basse température de l'état métastable HS

Pour la compréhension de la dynamique de propagation de l'interface HS/BS et de son orientation, nous allons présenter des études de relaxation à basse température de l'état métastable HS. Ce type d'étude nous permet de réduire ou de nous affranchir des fluctuations thermiques que nous rencontrons dans les études de la transition

thermo-induite et qui compliquent la tâche du suivi et de l'identification pour les systèmes de petite taille que nous étudions ici.

L'étude est réalisée ici à la température $T = 1K$. Initialement, nous avons préparé le réseau dans l'état HS ($\sigma_i = +1, \forall i$) et en imposant toutes les distances entre les sites premiers voisins égale à $R_0^{HH} = 1,2nm$. Nous utilisons la procédure de Monte Carlo précédemment décrite pour relaxer le réseau. Il s'agit bien évidemment de relaxer à la fois l'état électronique (de HS vers BS) et l'état structural du réseau. Ainsi au cours du processus de relaxation de l'état métastable HS, à la fois la fraction HS (n_{HS}) et la distance entre les sites varient. La courbe de relaxation présentée à la Figure 3-8(a) est typique d'une courbe de relaxation d'un système coopératif [120, 121], et peut être subdivisée en deux parties principales : (i) une première partie quasi-stationnaire entre 0 et 120MCS qui est assimilable à un régime d'incubation, (ii) un second régime [140-410]MCS où nous avons un changement des distances entre particules et de la fraction HS. Dans cette plage temporelle, nous pouvons observer les aspects spatio-temporels du réseau accompagnant cette relaxation isotherme dans la Figure 3-8(b). La Figure 3-8(c) est le résultat des calculs de la divergence du champ de déplacement (équation (35)) du réseau en cours de relaxation.

Le vecteur déplacement $\vec{u}_{ij}(\vec{r})$ est défini comme $\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{0ij}$ où \vec{r}_{0ij} est le vecteur position du réseau de référence, qui est défini ici comme celui de l'état HS.

$$div[\vec{u}(\vec{r})] = \epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) \quad (35)$$

Où $\vec{u}(\vec{r})$ désigne le champ de déplacement et $\epsilon_{xx}(\vec{r})$ représente le tenseur de déformation selon la composante x . D'une manière générale, ce tenseur déformation [47] s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right) \quad (36)$$

où α et β peuvent représenter x ou y .

Cette cartographie de la divergence projetée sur le réseau élastique (représentée dans la Figure 3-8(c)) nous permet de mieux mettre en évidence le comportement, la géométrie et même l'orientation de l'interface HS/BS du réseau au cours de la commutation. Au cours de cette transition, nous pouvons observer l'interface qui arbore au moins deux formes géométriques : une en forme d'arc et une seconde de forme rectiligne avec une orientation égale à 120° par rapport à la direction x (lorsque le front atteint les deux bords parallèles du réseau). Ces comportements se rapprochent des phénomènes de tension superficielle, d'énergie interfaciale où le système tente de minimiser l'énergie de la surface de contact ou bien la longueur de l'interface délimitant deux entités par exemple [122, 123].

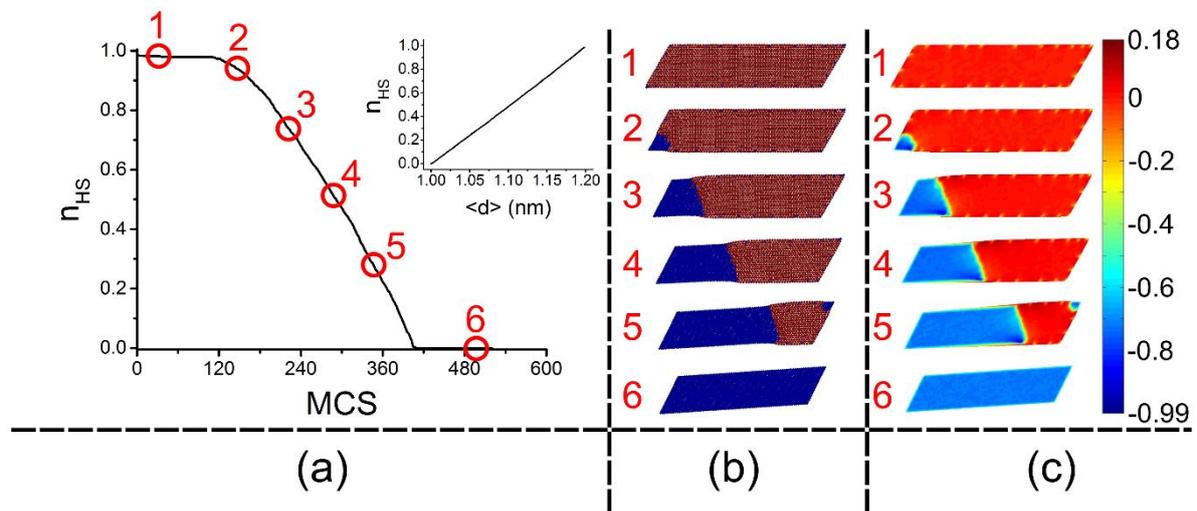


Figure 3-8 : (a) Courbe de relaxation de l'état HS vers l'état BS en fonction du temps Monte Carlo (MCS). (b) et (c) représentent respectivement l'état du réseau et la divergence du champ de déplacement au cours de la relaxation du système. Les images 1 à 6 de (b) et (c) sont prises respectivement au temps $MCS=37, 149, 221, 281, 351$ et 499 .

Nous avons également étudié l'évolution du profil élastique 2D (voir Figure 3-9(a)) et 3D (Figure 3-9(b)) de l'interface du réseau parallélogramme, au cours du processus de relaxation. La détermination de ces profils pour $j = Ny/2 = 10$ est identique à la méthode de calcul utilisée dans la section III.2 . Nous constatons que les profils élastiques 2D ont des espacements plus ou moins réguliers en fonction du temps Monte

Carlo (MCS). Par contre quand l'interface se rapproche de l'extrémité du réseau, elle accélère à cause des effets de surface. Le profil élastique tridimensionnel déterminé au temps $t=299\text{MCS}$ (voir Figure 3-9(b)), montre l'existence des fluctuations aux bords du réseau plus accentuées dans l'état HS (zone rouge sur la figure) comparées à celles de l'état BS (surface bleue). Ces comportements sont compréhensibles, car l'état HS étant la phase la moins stable (métastable), donc il est plus facilement influencé par les fluctuations par rapport à la phase BS qui est l'état stable (ou état fondamental). Nous pouvons également constater une inclinaison de l'interface que nous allons discuter dans la partie suivante.

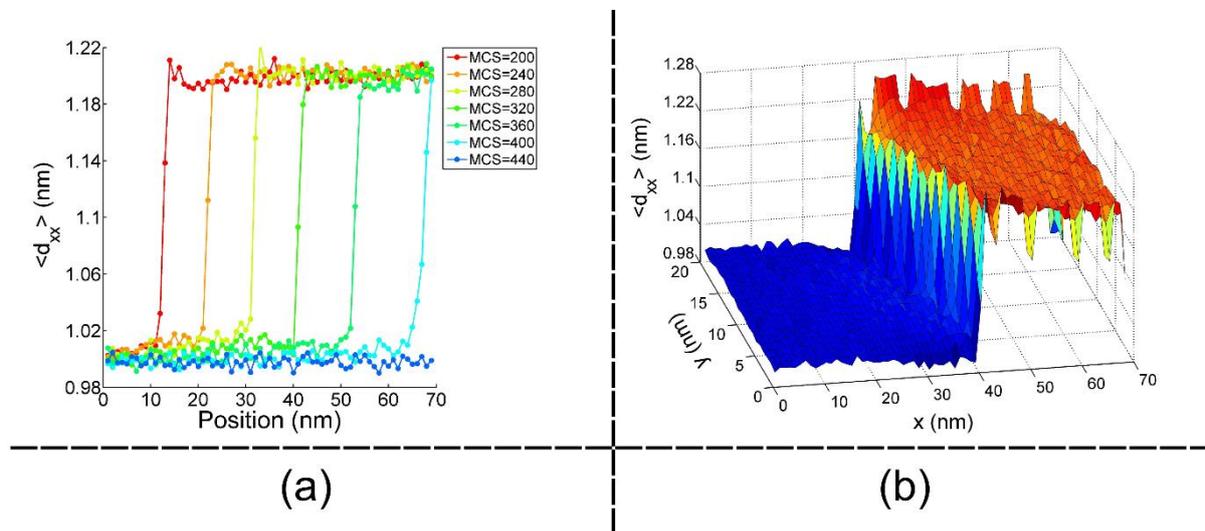


Figure 3-9 : (a) Profils élastiques donnant l'évolution spatiale dans la direction x de la distance entre deux sites successifs à différents instants au cours de la relaxation. (b) Représentation tridimensionnelle de l'interface élastique HS/BS à $t=299\text{MCS}$. La zone bleue représente le domaine BS et la zone rouge le domaines HS.

V Etude de la propagation de l'interface HS/BS : effet de la symétrie de la maille élémentaire

Avec les études présentées précédemment dans les sections III et IV, nous pouvons remarquer l'existence d'une différence majeure de l'orientation de l'interface HS/BS

lors des processus de transformation thermo-induite ou de relaxation du réseau selon la symétrie de la maille élémentaire. Ainsi, l'interface HS/BS apparue sur le réseau parallélogramme fait un angle par rapport au grand axe du réseau différent de celui obtenu pour le réseau carré.

Pour la compréhension de l'influence de la symétrie et de l'orientation de l'interface HS/BS, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo en préparant le système dans un état biphasique (50% HS et 50% BS). La fraction HS, égale à 0,5, est maintenue invariante durant toute la simulation. Nous orientons initialement l'interface HS/BS pour différents angles par rapport à la direction x du réseau, et nous minimisons l'énergie élastique totale du réseau à configuration de spin inchangée.

Les simulations sont réalisées à la température nulle dans une configuration où les états de spin sont gelés, avec des réseaux de taille $N_x = 71 \times N_y = 21$ et des conditions de bords libres. Dans toutes ces modélisations nous utilisons les mêmes paramètres d'interaction élastique et de distances entre sites premiers et seconds voisins que précédemment. L'interface de départ est de nature purement électronique. En effet, des états de spin (+1 et -1) sont définis de part et d'autre de l'interface ; ils sont séparés par le front HS/BS qui est orienté suivant un angle Ψ par rapport à l'axe des abscisses x . Le réseau est initialement HS, quel que soit l'orientation de départ de l'interface HS/BS. Pour chaque orientation de l'interface, nous faisons relaxer élastiquement le système jusqu'à atteindre une très grande stabilité mécanique du réseau ; puis nous recueillons l'énergie élastique moyenne en fonction de l'orientation de l'interface HS/BS.

Dans la Figure 3-10, nous avons représenté l'énergie élastique moyenne en fonction de l'orientation du front HS/BS. Les résultats pour un réseau rectangulaire sont présentés en (a), nous observons que le minimum d'énergie élastique est obtenu pour un angle de $\Psi = 90^\circ$ correspondant à une interface stable perpendiculaire aux deux grands côtés du réseau. Par contre, pour le réseau parallélogramme ($\theta = \pi/3$) le minimum d'énergie élastique est trouvé pour une interface orientée à $\Psi = 120^\circ$. Ces résultats sont en excellent accord avec les simulations précédentes. Nous avons également étudié la distribution de l'énergie élastique projetée sur le réseau élastique du

système dont les données sont représentées dans la Figure 3-11. Une grande concordance avec les résultats présentés dans la Figure 3-7, Figure 3-8 et Figure 3-10 est obtenue. Ceci confirme que l'orientation de l'interface est étroitement liée à symétrie du réseau cristallin et cela montre également que cette orientation préférentielle de l'interface HS/BS ne dépend pas de l'état initial du système.

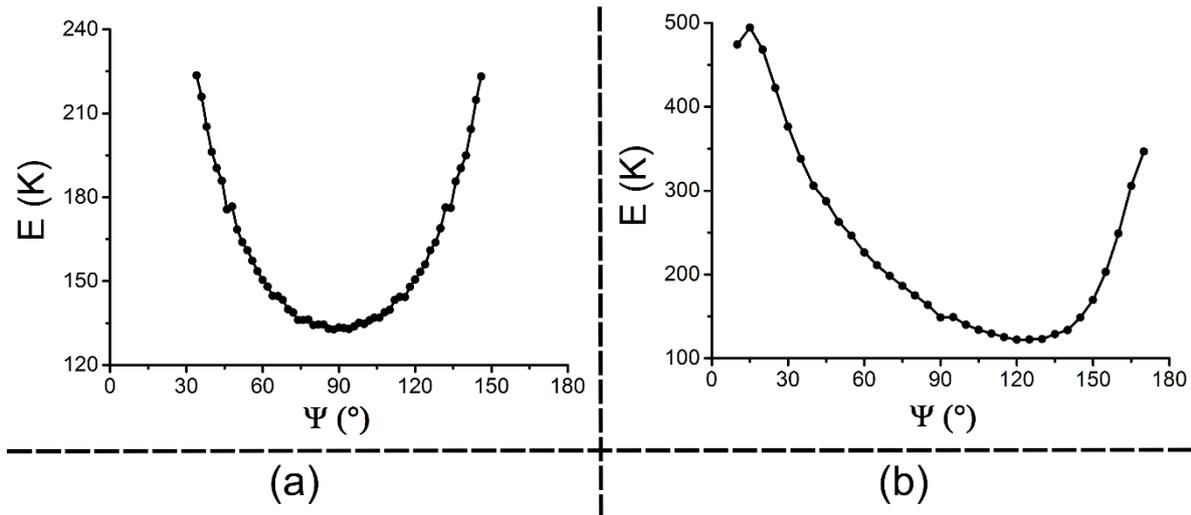


Figure 3-10 : Courbes de l'énergie élastique relaxée du réseau en fonction de l'angle Ψ de l'orientation de l'interface HS/BS ; pour réseau rectangulaire (a) et pour le parallélogramme (b). $4,1 \cdot 10^4 MCSs$ ont été utilisés pour chaque simulation en vue d'atteindre l'équilibre mécanique.

A la vue des données représentées à la Figure 3-11, nous observons que l'énergie élastique emmagasinée par le réseau parallélogramme est plus faible lorsque l'interface élastique HS/BS est orientée à $\Psi = 120^\circ$. Avec le modèle électro-élastique développé et utilisé dans nos simulations, les expansions ou les compressions élastiques du système se font de manière isotrope.

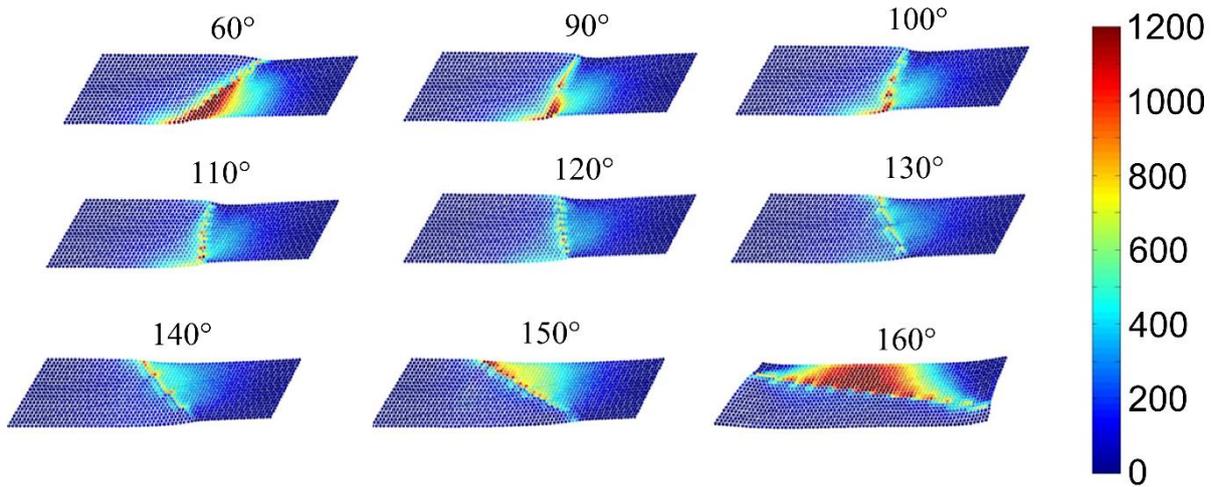


Figure 3-11 : Distribution de l'énergie élastique du système projetée sur le réseau discret après la relaxation mécanique du réseau pour différentes orientation de l'interface HS/BS.

V.1 Orientation préférentielle de l'interface élastique du réseau parallélogramme $\theta = \pi/3$

Les résultats de modélisations montrent une orientation stable unique du système parallélogramme illustrée à la Figure 3-10(b). Sur le plan géométrique, en regardant par exemple la représentation schématique de l'interface HS/BS montrée dans la Figure 3-12(a) et dans la Figure 3-12(b) pour $\Psi = 120^\circ$ et 60° , les deux interfaces ont la même longueur. Pour autant, ces deux orientations du front ne sont pas équivalentes. En étudiant de plus près l'origine de cette asymétrie en analysant l'énergie élastique stockée dans le système, cela nous a permis de remarquer un point important dans ces comportements, directement lié aux valeurs des constantes élastiques des premiers et des seconds proches voisins.

L'énergie élastique au temps $t=0$, emmagasinée autour de l'interface, est due au désaccord du paramètre de réseau entre les deux phases HS et BS s'écrit pour $\Psi = 120^\circ$ (voir Figure 3-12(a)) :

$$E_{elast}(\Psi = 120^\circ) = [2L_y A_0 + 4(L_y - 1)B_0](R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 \quad (37)$$

où les termes A_0 respectivement B_0 sont les constantes élastiques entre les premiers et les second voisins, respectivement.

L'énergie élastique de l'interface orientée à $\Psi = 60^\circ$ (voir Figure 3-12(b)) a pour expression :

$$E_{elast}(\Psi = 60^\circ) = [L_y A_0 + 5(L_y - 1)B_0](R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 \quad (38)$$

La différence d'énergie entre les deux orientations de l'interface HS/BS est :

$$\Delta E_{elast} = E_{elast}(\Psi = 60^\circ) - E_{elast}(\Psi = 120^\circ) = L_y[A_0 - B_0](R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 \quad (39)$$

Dans les simulations précédentes les valeurs des constantes élastique sont égales à : $A_0 = 22000 \text{Knm}^{-2}$, $B_0 = 0,28 * A_0 = 6160 \text{Knm}^{-2}$ ce qui implique que l'orientation de l'interface pour $\Psi = 120^\circ$ est plus favorable énergétiquement. Et ainsi par la même occasion cela confirme les résultats obtenus précédemment qui sont reportés dans la Figure 3-10 et dans la Figure 3-11.

Dans ces simulations, les variations mécaniques (compression et expansion) dans le réseau élastique sont isotropes. Nous pouvons remarquer à travers ces calculs le rôle qui peut être joué par les constantes élastiques entre les premiers et les seconds voisins sur l'orientation de l'interface HS/BS.

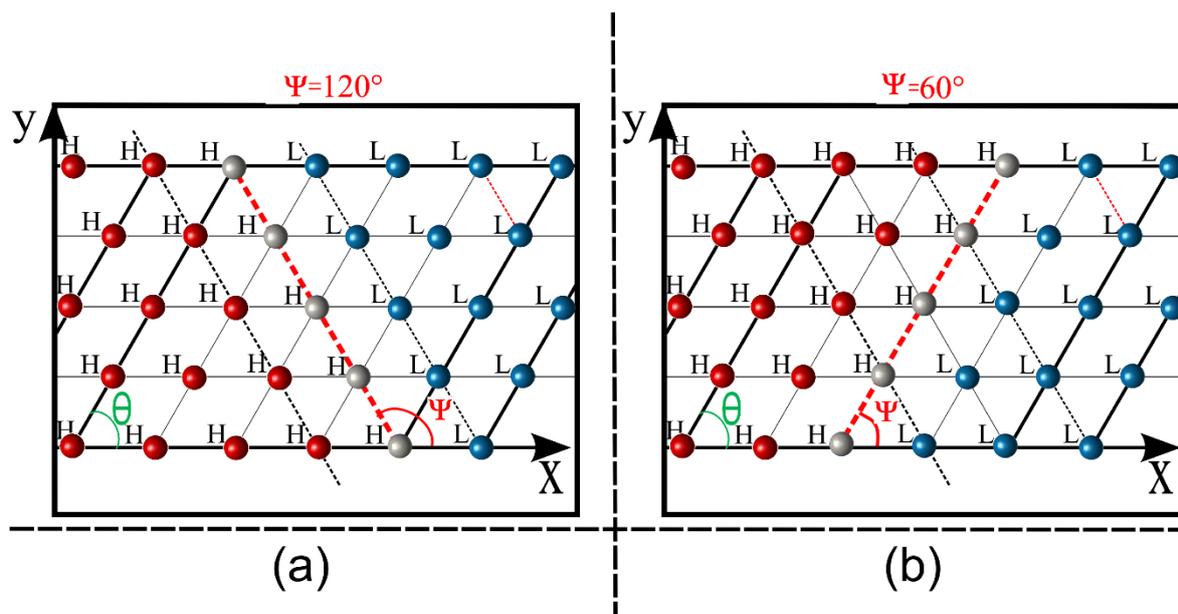


Figure 3-12 : Représentation schématique de l'interface électronique du système (pointillés rouges et particule de couleur grise) orientée respectivement avec un angle (a) $\Psi = 120^\circ$ et (b) $\Psi = 60^\circ$ où H et L représentent les états de spin HS et BS. Dans les deux cas ($\Psi = 120^\circ$ et $\Psi = 60^\circ$) le paramètre du réseau élastique du système est celui de l'état HS.

VI Comparaison expérience et théorie sur l'orientation de l'interface de transition HS/BS d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$

VI.1 Observations expérimentales : les différentes orientations de l'interfaces de propagation HS/BS dans les monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$

Durant ma thèse nous avons mené de nombreuses investigations sur les monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$. Avec les études expérimentales par microscopie optique, nous avons observé l'existence de deux orientations équivalentes de l'interface HS/BS dans les monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$ au cours des transitions thermo-induites

ou de contrôle du front de transition. Nous avons constaté que l'interface HS/BS faisait un angle d'environ 60° ou 120° (plus ou moins 2°) par rapport au grand axe du cristal quel que soit le cristal observé. Ces orientations préférentielles sont celles qui minimisent l'énergie élastique interfaciale et également celles qui réduisent le désaccord structural existant entre l'état HS et l'état BS. Toutes les différentes orientations observées au cours des transitions de spin sur les monocristaux du composé Fe(NCSe) sont présentées dans la Figure 3-13.

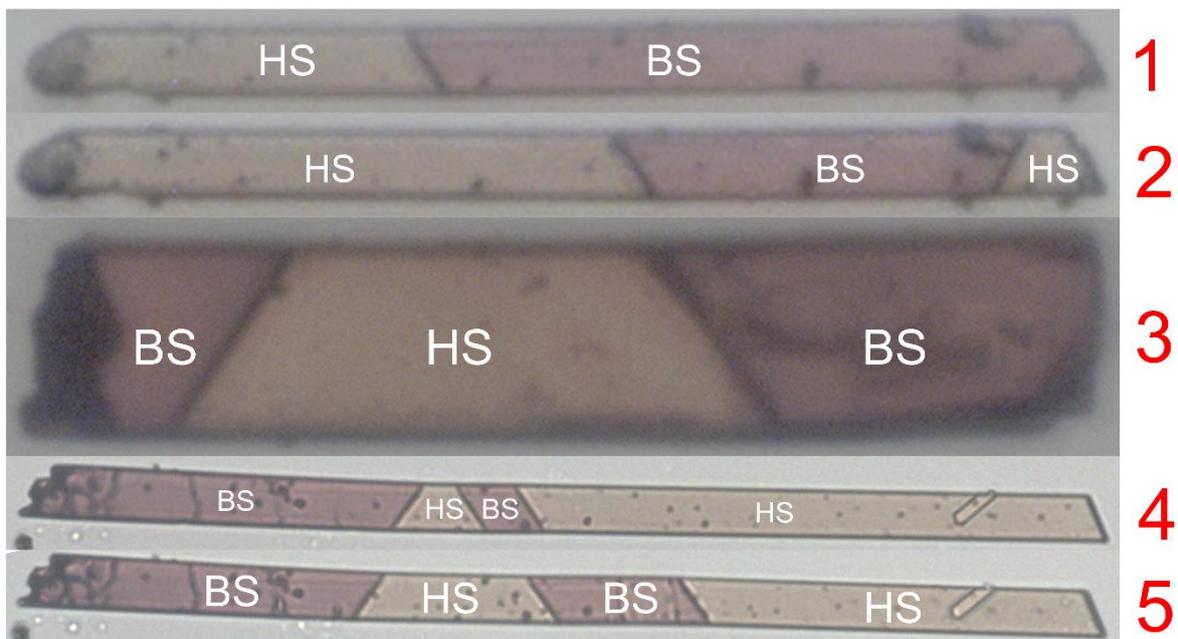


Figure 3-13 : Différentes orientations de l'interface de propagation HS/BS au cours de la transition de spin thermo-induite.

Sur l'image 1 de la Figure 3-13, la longueur du cristal est d'environ $155\mu\text{m}$, nous avons un front HS/BS formé lors du processus de refroidissement de la transition thermo-induite. L'interface fait un angle de 120° par rapport à l'axe des abscisses. Tandis que sur les images 2 et 3, nous observons deux interfaces HS/BS. Sur l'image 2, l'état BS est entouré de deux domaines HS et la longueur du cristal est d'environ $156\mu\text{m}$. L'image 2 est enregistrée au cours du processus de chauffage de la transition thermo-induite. Par contre l'image 3 est prise pendant le processus de contrôle par un signal laser en créneau ; l'état HS est entouré de deux domaines BS et le cristal à une longueur d'environ $100\mu\text{m}$. Le cristal des images 4 et 5 a une longueur d'environ $385\mu\text{m}$;

ces images ont été prises lors d'un processus de refroidissement. Nous pouvons observer sur ces images, la coexistence de plusieurs interfaces HS/BS orientées avec des angles d'environ 120° et 60° de manière parallèle et antiparallèle.

Nous avons tenté de comprendre l'origine des différentes orientations de l'interface HS/BS observées sur les monocristaux du composé Fe(NCSe). Pour cela, nous avons mis en œuvre des simulations Monte Carlo en adaptant notre modèle électro-élastique [47, 72, 76] à l'étude d'un réseau tenant compte de la structure cristalline du composé Fe(NCSe) dans les états HS et BS où les expansions ou les compressions élastiques du système se font de manière anisotrope (différente entre l'axe des abscisses (direction x) et l'axe des ordonnées (direction y)).

VI.2 Extension du modèle électro-élastique vers un modèle anisotrope. Modélisation et orientations de l'interface HS/BS du composé Fe(NCSe)

Le modèle électro-élastique, utilisé jusqu'à présent, est écrit de manière générale pour faciliter son utilisation et son extension à des systèmes plus complexes. Précédemment, nous avons vu que la symétrie du réseau peut jouer un rôle primordial dans l'orientation du front HS/BS. Avec les nouvelles simulations basées sur des symétries de cristaux réels, nous tentons d'étudier les désaccords structuraux pouvant exister entre les deux phases HS et BS. Nous cherchons l'orientation de l'interface HS/BS préférentielle qui minimise au mieux l'énergie élastique stockée par le système.

Notre approche du problème est basée sur une extension du modèle électro-élastique [47, 76] prenant en compte les comportements anisotropes d'un réseau élastique [97]. Dans nos modélisations, nous avons intégré la structure atomique du cristal (composé Fe(NCSe)), l'introduction des propriétés anisotropes locales est réalisée en imposant les bonnes distances à l'équilibre entre les proches voisins (nn) et seconds voisins (nnn). Nous avons un réseau de maille élémentaire (b , a'), les distances d'équilibre R_0^{HH} , R_0^{BB} et R_0^{HB} sont définies dans la Table 3-2.

pairs	Orientation	R_0^{HH} (Å)	R_0^{BB} (Å)	R_0^{HB} (Å)
nn	Suivant ox (b)	9,37	9,13	9,25
nn	Suivant oy (a')	21,04	21,30	21,17
nnn	Suivant la diagonale	23,03	23,17	23,10

Table 3-2 : Les distances à l'équilibre des paires de premiers voisins déterminées à partir de structure cristalline du composé Fe(NCSe) [97].

L'Hamiltonien du modèle électro-élastique s'écrit de manière générale :

$$H = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - k_B T \ln g) \sigma_i + \frac{1}{2} \left[\sum_{\langle nm \rangle} \frac{A}{2} [r(i, j | i', j') - R_{0, nm}(\sigma_{i, j}, \sigma_{i', j'})]^2 + \sum_{\langle nmn \rangle} \frac{B}{2} [r(i, j | i', j') - R_{0, nmn}(\sigma_{i, j}, \sigma_{i', j'})]^2 \right] \quad (40)$$

Les constantes élastiques entre les sites premiers voisins A et seconds voisins B sont respectivement exprimées en fonction de leurs distances instantanées :

$$A = A_0 + A_1 (r(i, j | i', j') - R_0^{HH})^2 \quad \text{et} \quad B = B_0 + B_1 (r(i, j | i', j') - R_0^{HH})^2, \quad \text{avec} \quad A_0 = 370000 \text{Knm}^{-2}, \quad B_0 = 0,3 * A_0 = 111000 \text{Knm}^{-2}.$$

Nous modélisons un système bidimensionnel de taille $N_x \times N_y = 121 \times 21$ avec des bords libres, dont nous étudions la relaxation élastique à partir d'un état à une température très basse et les états électroniques du système sont figés avec une fraction HS égale à 0,5 ($n_{HS} = 0,5$). Nous préparons un système biphasique dont l'état initial structural est celui de l'état HS. Nous définissons de manière précise la position de l'interface électronique HS/BS dont nous varions l'orientation. Dans ces simulations, il n'y a pas de diffusion électronique des particules dans le réseau comme dans le cas d'une simulation utilisant la dynamique de Kawasaki où le système chercherait par lui-même la meilleure interface minimisant son énergie [124-127].

A chaque orientation de l'interface d'un angle Ψ donné, nous faisons relaxer le système jusqu'à atteindre une très grande stabilité mécanique; puis nous recueillons son énergie élastique moyenne en fonction de l'orientation de l'interface HS/BS après 7 ·

10^5 MCSs temps Monte Carlo. Dans la Figure 3-14, nous montrons l'évolution de l'énergie élastique moyenne par site en fonction du temps Monte Carlo (MCS), nous avons représenté les données obtenues durant les simulations de relaxation pour une interface HS/BS orientée suivant $\Psi = 60^\circ, 90^\circ$ et 120° . Ces courbes de relaxation ont une allure d'exponentielle étirée, et présentent deux régimes : un régime rapide entre 0 et 7500MCSs où une grande quantité d'énergie excédentaire est libérée, suivi d'un second régime, où le système converge de manière très lente vers sa position asymptotique.

En nous basant sur les courbes de relaxation obtenues pour les différentes orientations de l'interface HS/BS, nous présentons dans la Figure 3-15 l'énergie élastique relaxée en fonction de l'angle Ψ . Deux orientations $\Psi = 60^\circ$ et 120° où l'énergie élastique du système est minimale sont révélées. Ces résultats de simulations sont en excellent accord avec les observations expérimentales (des monocristaux du composé Fe(NCSe)) réalisées par microscopie optique. Au-delà du fait que ce résultat retrouve les données expérimentales, l'existence d'une barrière d'énergie de moins d'une dizaine de Kelvin entre les deux orientations indique qu'une commutation de l'interface entre ces deux configurations est possible. Cela représente même un objectif expérimental intéressant, car le coût en énergie d'une telle commutation est très faible et peut donc constituer un moyen de réaliser un commutateur « moléculaire ». Des investigations seront entreprises dans cette direction.

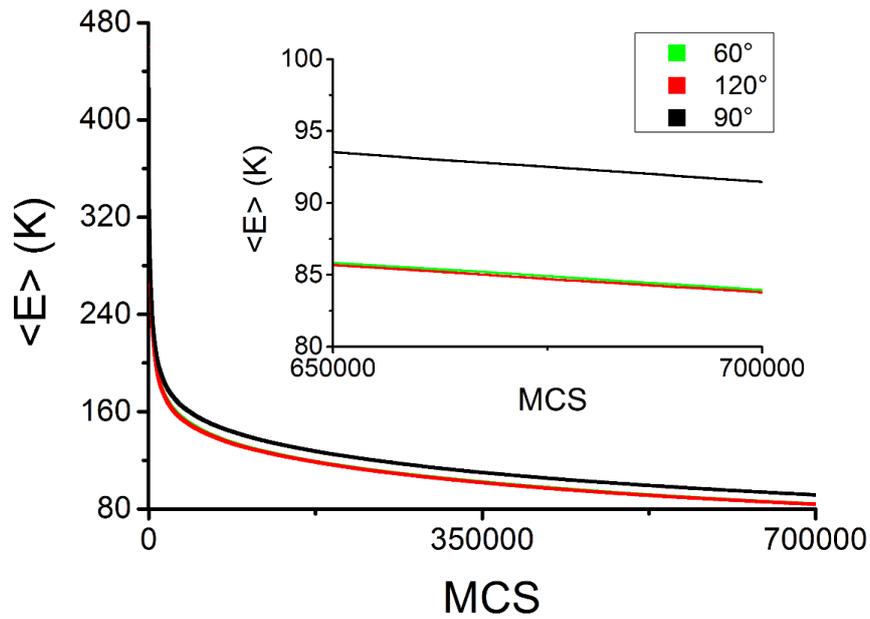


Figure 3-14 : Courbe de relaxation de l'énergie élastique moyenne par site pour différentes orientations de l'interface HS/BS ($\Psi = 60^\circ, 90^\circ$ et 120°).

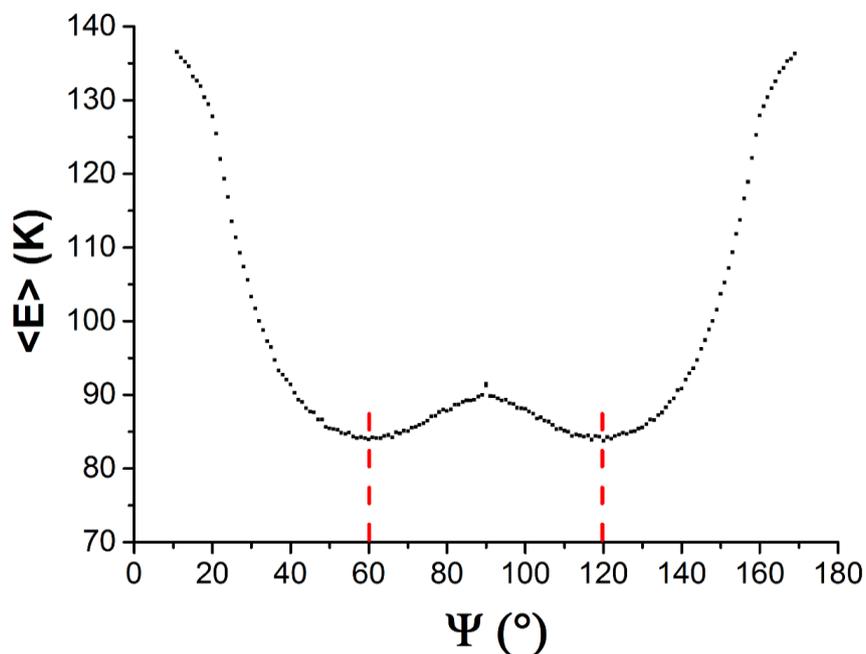


Figure 3-15 : Courbe de l'énergie élastique moyenne par site relaxée en fonction de l'orientation de l'interface au temps $t = 7 \cdot 10^5$ MCSs, montrant un profil en double puits prouvant le caractère bistable de l'orientation de l'interface HS/BS.

Dans la Figure 3-16, nous avons représenté la distribution de l'énergie élastique du système pour des orientations de l'interface égales à $\Psi = 60^\circ$ (Figure 3-16(a)), $\Psi = 90^\circ$ (Figure 3-16(b)) et $\Psi = 120^\circ$ (Figure 3-16(c)) à la fin du processus de relaxation élastique. Nous remarquons que l'énergie élastique est concentrée près de l'interface HS/BS (pointillés blanc sur la cartographie de l'énergie). Néanmoins l'énergie emmagasinée par le système est encore élevée, à cause du choix de l'état structural initial qui était celui de l'état HS. Nous remarquerons au niveau de la phase BS du réseau et également autour de l'interface, que l'énergie élastique restante est faible pour $\Psi = 60^\circ$ et 120° , comparée à celle de $\Psi = 90^\circ$. Nous pensons que si le système avait complètement relaxé, son résidu d'énergie élastique serait concentré principalement autour de l'interface. Il est probable qu'une préparation élastique différente du réseau cristallin autour de l'interface conduise à une meilleure relaxation pour des temps de simulation raisonnables. Par exemple, préparer la zone d'interface avec des distances BH (distance intermédiaire bas spin-haut spin) pourrait améliorer le processus de simulation.

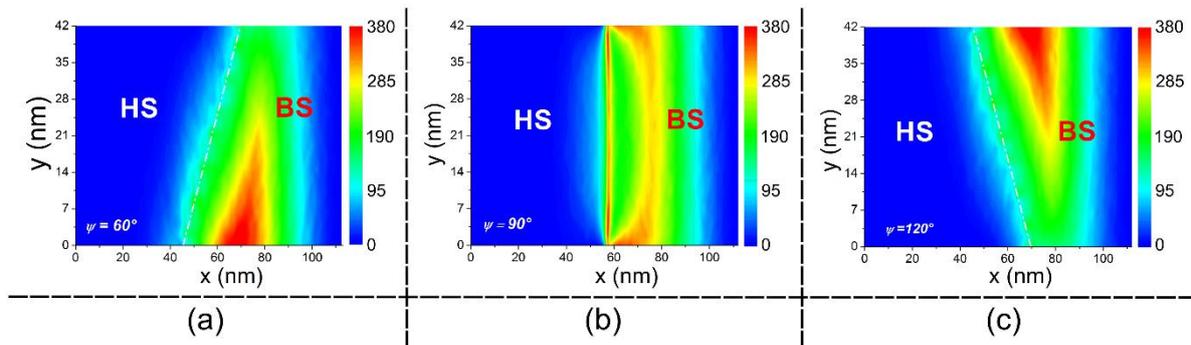


Figure 3-16 : Map de la répartition de l'énergie élastique dans le système au temps $t = 7 \cdot 10^5 MCSs$. La ligne en pointillé blanc représente la position de l'interface HS/BS.

VI.3 Interfaces parallèles et antiparallèles

Nous avons souhaité approfondir nos investigations et étudier de plus près le cas de l'apparition de deux interfaces HS/BS orientées parallèlement ou antiparallèlement avec les angles $\Psi = 60^\circ$ et/ou $\Psi = 120^\circ$. Nous avons pour cela utilisé les mêmes valeurs de paramètres du modèle que précédemment. Les modélisations avec deux interfaces HS/BS sur le réseau sont réalisées dans les mêmes conditions que la simulation avec un front HS/BS. Le système est à une température très basse, sa structure élastique initiale est celle de l'état HS et l'état de spin du réseau est figé ($n_{HS} = 0,5$) durant toute la simulation. La Figure 3-17 illustre les résultats obtenus lors du processus de relaxation et les différentes configurations électroniques du réseau qui ont été conçues lors des simulations. Dans la Figure 3-17(a), nous montrons l'évolution de l'énergie élastique moyenne par site en fonction du nombre de pas Monte Carlo (MCS), les simulations sont faites sur un réseau où l'état BS est entouré de deux domaines HS avec des orientations de l'interface parallèle et antiparallèle. Tandis que les résultats présentés dans la Figure 3-17(b), les modélisations sont réalisées sur un réseau où cette fois-ci l'état HS est entouré de deux domaines BS. En observant respectivement la Figure 3-17(a) et la Figure 3-17(b), nous constatons que l'énergie élastique est plus faible lorsque les deux interfaces HS/BS sont parallèles. Et en plus de cela, nous observons aussi que l'énergie élastique moyenne du réseau est beaucoup plus faible lorsque l'état HS est au centre entouré de deux états BS. Ce comportement énergétique du réseau est normal, car la structure initiale du réseau était celle de l'état HS. Les deux états BS aux bords sont structurellement frustrés au départ de la simulation, le système va relaxer plus facilement par rapport au système avec un état BS au centre, parce que les particules situées sur les bords et dans les coins peuvent se déplacer plus facilement ; comportements déjà été démontrés par le passé dans l'équipe [47].

Ces résultats de simulations sont très intéressants, ils montrent que les énergies élastiques emmagasinées dans le réseau ayant deux interfaces orientées soit parallèlement ou antiparallèlement sont presque équivalentes (pour un état BS ou HS au centre). Par contre, les études expérimentales des monocristaux du composé Fe(NCSe) montrent beaucoup plus d'orientations antiparallèles des deux fronts de transition HS/BS que d'orientations parallèles. Ce qui prouve bien que les choses sont plus complexes.

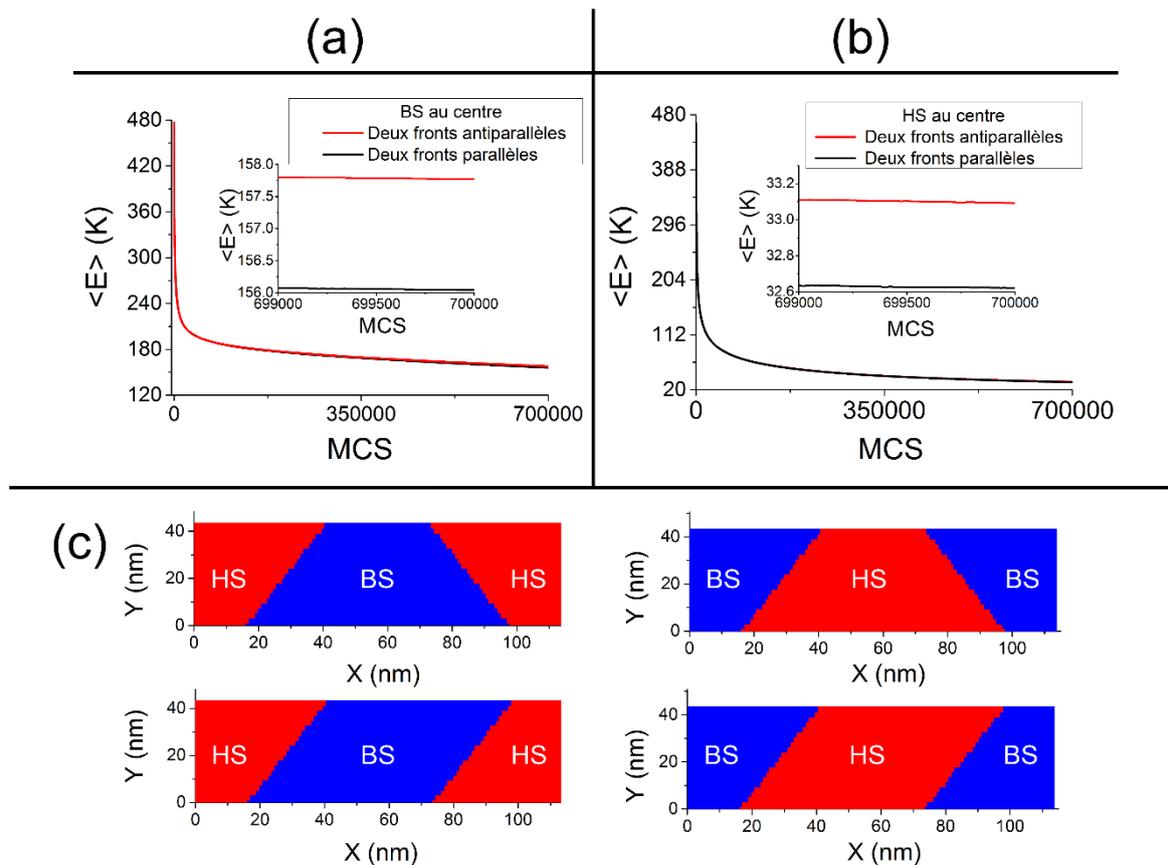


Figure 3-17 : Courbes de relaxation de l'énergie élastique moyenne du système ayant deux interfaces parallèle et anti-parallèle pour des orientations du front HS/BS ($\Psi = 60^\circ$ et/ou 120°). Les courbes (a) et (b) sont calculées pour un système ayant un domaine BS au centre et un domaine HS au centre, respectivement. (c) représente les réseaux initiaux, les zones bleue et rouge correspondent aux phases BS et HS, respectivement.

VII Conclusion

Dans cette troisième partie, nous avons présenté les résultats de simulations obtenus avec le modèle électro-élastique. Ce modèle est efficace, il prend en compte les déformations élastiques du réseau suivant son état de spin et sa formulation générale permet de l'appliquer à des réseaux discrets de symétries plus complexes. Il nous a permis de décrire des transitions thermo-induites et de relaxation du réseau suivant sa

géométrie et sa symétrie (réseau carré, parallélogramme,...). Nous avons recherché l'origine de l'orientation de l'interface HS/BS lors de sa propagation. Nous avons montré l'influence que peut avoir la symétrie du réseau sur l'orientation du front HS/BS. Enfin dans la dernière partie, nous avons également présenté les différentes interfaces HS/BS expérimentales observées par microscopie optique sur les monocristaux du composé Fe(NCSe). Nous avons étendu notre modèle électro-élastique pour tenir compte de la vraie symétrie de la maille cristalline et du caractère anisotrope de sa transformation lors du passage de HS vers BS. Les simulations ont conduit à des interfaces théoriques en excellent accord avec l'expérience.

Chapitre 4: Commutation de spin photo-induite

Chapitre 4: Commutation de spin photo-induite

I Introduction

Nous avons étendu nos études de microscopie optique, mené des investigations sur des monocristaux à transition de spin pour observer leurs comportements à très basse température sous irradiation lumineuse. Cela nous a permis d'étudier et d'analyser les effets photo-induits au cours de la transition de spin induite par irradiation. La photo-induction d'une transition de spin par l'absorption optique avec l'utilisation d'une excitation lumineuse à une longueur d'onde donnée est très intéressante. McGarvey et al [128] ont établi l'une des premières expériences montrant qu'une illumination laser induit le peuplement de l'état BS vers l'état HS, cette étude a été réalisée dans une solution liquide. Cependant, il faut attendre jusqu'en 1984 pour assister aux premiers travaux en phase solide menés par S. Decurtins et A. Hauser [129] ; qui ont irradié des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état BS à très basse température avec une longueur d'onde dans le visible, ce qui a entraîné l'apparition d'un état métastable HS [130, 131]. L'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) est né. Le retour vers l'état fondamental (état BS) a été démontré et également observé soit par irradiation à une autre longueur d'onde [132, 133], soit par un processus thermique de HS vers BS [63, 134-136].

Dans cette partie, nous montrons les études expérimentales de photo-excitation et de relaxation à basse température réalisées par microscopie optique sur des monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$. Nous rapportons les résultats de l'hystérésis thermique induit par la lumière (LITH : Light Induced Thermal Hysteresis) et nous présentons également les observations d'auto-organisation capturées avec notre microscope optique. Tout d'abord, nous allons faire une très simple et brève introduction sur les mécanismes de la photo-excitation et de la relaxation thermique.

I.1 Mécanisme de photo-excitation à basse température

La photo-excitation implique l'absorption d'un photon conduisant à une transition de spin d'un état stable (ou fondamental) vers un état métastable qui possède une certaine durée de vie ; l'action de la lumière sur les bandes d'absorption du métal de transition induisant cette conversion de spin à basse température porte le nom d'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) [88, 133]. La transition de l'état BS vers l'état HS à basse température peut s'effectuer sous une irradiation lumineuse à une longueur d'onde donnée [130, 132, 137]. Le spectre d'absorption optique d'un composé à transition de spin présente principalement une bande d-d de l'ion métallique et une bande à transfert de charge métal-ligand (MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer) [138-140], en utilisant la longueur d'onde adéquate cela permet de piéger des molécules BS dans un état métastable HS. Le processus de conversion de spin de l'état BS (1A_1) vers l'état HS (5T_2) sous lumière, fait intervenir deux chemins possibles illustrés dans la Figure 4-1. L'irradiation du système dans sa bande d'absorption à l'état BS peuple le niveau 1T_1 ; le système relaxe de manière rapide vers l'état métastable HS (de niveau 5T_2) en passant d'abord par un état triplet 3T_1 par des processus de relaxation non radiatifs. Il est également possible d'avoir le processus inverse (reverse-LIESST : HS vers BS) de peuplement par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS conduisant au peuplement de l'état BS nécessitant deux passages intersystèmes ; et ces processus ont été démontrés par Hauser [132]. L'excitation de la bande MLCT entraîne le transfert d'un électron de valence de l'ion métallique vers un de ses ligands modifiant ainsi le champ de ligand du complexe. Ce complexe excité relaxe en passant par une succession de croisements intersystèmes soit de manière radiative [139, 141, 142], soit de manière non radiative et non adiabatique [139, 140] et le complexe transite vers l'état HS (de niveau 5T_2). L'excitation de l'état HS (niveau 5T_2) est réalisée dans le proche infrarouge ou dans l'infrarouge $\lambda = 820nm$ [16, 88, 133, 143], amenant ainsi le système au niveau 5E , puis de cet état excité le système relaxe de manière non radiative vers le niveau 3T_1 . À partir de ce niveau intermédiaire, une seconde relaxation s'enclenche à nouveau, ainsi, le système se retrouve dans l'état BS (1A_1). La plupart, des mécanismes mis en jeu sont très bien illustrés dans la Figure 4-1 (ci-dessous) et les temps de relaxation des niveaux intermédiaires intervenant dans ces effets de LIESST et reverse-LIESST sont très courts, ils sont de l'ordre de la femtoseconde et/ou de la picoseconde [142-144].

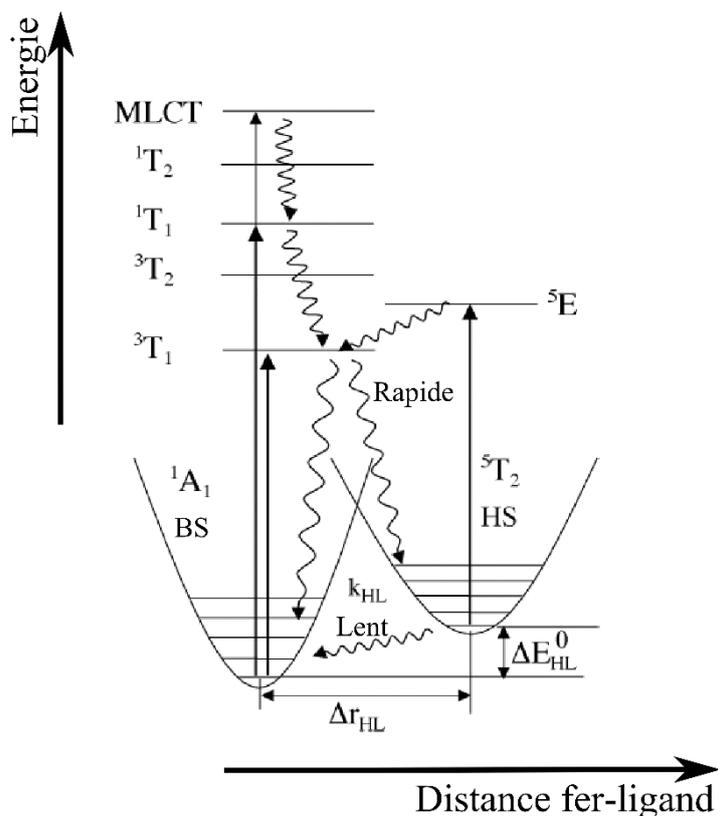


Figure 4-1 : Représentation schématique du diagramme de Jablonski adapté aux effets LIESST et reverse-LIESST prenant en compte des transferts de charges métal-ligand (MLCT). Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèche ondulées correspondent aux processus de relaxation. Figure adaptée des articles de Hauser [132, 140].

I.2 Relaxation HS vers BS

Le passage de l'état HS vers l'état BS à très basse température sans irradiation est un phénomène décrit sous le nom de relaxation. Ce processus de relaxation direct non radiatif du niveau 5T_2 vers le niveau 1A_1 est une transition interdite et de cinétique lente (voir Figure 4-1) [140, 144, 145]. Le processus de relaxation, à basse température, est gouverné par l'effet tunnel. Les processus de relaxation ont des durées courtes à haute

température. Plus la température d'un système à transition de spin est élevée, plus sa vitesse de relaxation de l'état HS vers l'état BS est élevée et on parle de relaxation par effet tunnel thermiquement activé.

Les processus de relaxation directs de l'état HS vers l'état BS dépendent fortement de la nature des interactions et cette dépendance est visible sur les courbes de la fraction HS en fonction du temps au cours de la transition de spin. Les courbes de relaxation des composés peu coopératifs ont une cinétique du premier ordre et leur allure est souvent une exponentielle étirée indiquant un caractère inhomogène dans le système [137]. Par contre, pour les composés coopératifs, les courbes de relaxation de la fraction HS présentent un comportement sigmoïdal [63, 121, 146]. Généralement, ces composés sont sensibles aux pressions internes dues à des interactions longue portée, d'origine élastique par exemple dans cet article de Jeftić et Hauser [147] ; nous pouvons bien constater l'importance et le rôle de la coopérativité dans les processus de relaxation direct de l'état HS (5T_2) vers l'état BS (1A_1).

Pour conclure cette brève introduction sur la photo-excitation et la relaxation à très basse température, nous allons présenter une approche macroscopique de l'évolution du système décrivant les processus mis en jeu à très basse température sous irradiation lumineuse [148]. Dans ce modèle (équation (41)), la photo-excitation est considérée comme un processus non coopératif et homogène, d'absorption optique par molécule (Φ_{up}) et le second terme de l'équation représente le taux de désexcitation de l'état métastable HS vers l'état BS par effet tunnel (contribution de la relaxation (Φ_{down})).

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = \Phi_{up} + \Phi_{down} = I_0\sigma_0(1 - n_{HS}) - n_{HS}k_{\infty}e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T} + \alpha \cdot n_{HS}\right)} \quad (41)$$

Le terme $I_0\sigma_0$ représente l'intensité lumineuse liée à la section efficace d'absorption optique et le terme $k_{\infty}e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T} + \alpha \cdot n_{HS}\right)}$ est la constante de vitesse de la relaxation de l'état HS (5T_2) vers l'état BS (1A_1) dont la contribution $k_{\infty}e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}$ est le facteur d'accélération dépendant de la température (dans le régime activé thermique) et du paramètre d'interaction E_a qui représente la barrière d'énergie entre l'état métastable HS et l'état stable BS. Et α est un paramètre, lié à l'interaction J issue du modèle d'Ising [46].

Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus au cours de nos investigations par microscopie optique des monocristaux du composé à transition de spin Fe(NCSe) à très basse température sous irradiation lumineuse.

II Effet LIESST et relaxation d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ observés par microscopie optique

Les processus de photo-excitation impliquent l'absorption optique d'un photon conduisant à une transition de spin d'un état stable (BS) vers un état métastable (HS) [88, 133]. Cette transition à basse température peut s'effectuer sous une irradiation lumineuse à une longueur d'onde donnée par exemple $\lambda \sim 514\text{nm}$ [130, 132, 137]. Pour réaliser des investigations de l'effet LIESST, nous avons déterminé les spectres optiques des monocristaux qui seront étudiés. La connaissance de ces spectres d'absorption optique nous permet de mieux comprendre les comportements photo-induits et d'optimiser les études de photo-excitation et de relaxation des cristaux du composé Fe(NCSe) à très basse température en utilisant les longueurs d'onde adéquates. Ces spectres d'absorption optique sont mesurés avec le spectromètre Ocean Optics Inc S2000 qui a été installé et combiné à la caméra du microscope optique. Nous présentons les spectres d'absorption et les images du composé Fe(NCSe) dans l'état HS et dans l'état BS, les acquisitions sont illustrées à la Figure 4-2. La mesure des spectres sur un monocristal montre l'existence d'une nette différence d'absorption optique entre l'état BS à 90K et l'état HS à 293K. Nous pouvons remarquer que l'état BS a une bande d'absorption plus intense dans le visible entre 435nm et 615nm avec un pic aux alentours de 500nm, par contre l'état HS absorbe beaucoup plus dans le rouge et dans l'infrarouge (de 615nm à 850nm).

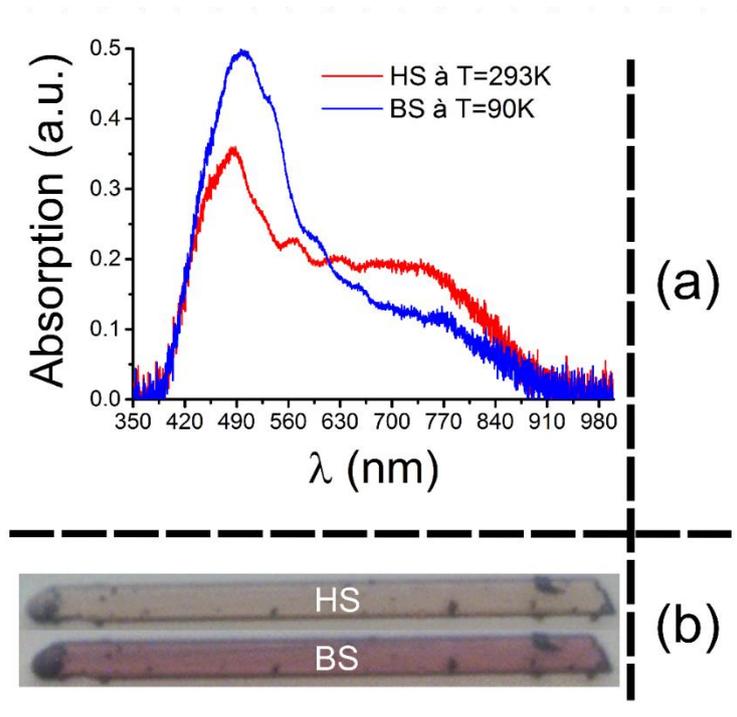


Figure 4-2 : (a) Spectres optiques d'un monocristal du composé Fe(NCSe). (b) Images d'un monocristal (de taille d'environ $L=153,5\mu\text{m}$ et $l=11,8\mu\text{m}$) dans les états HS et BS prises à $T=295\text{K}$ et 90K , respectivement.

Dans la suite nous allons exposer le travail réalisé à très basse température sur des monocristaux du composé Fe(NCSe). Avec la particularité de ces cristaux qui ont une grande résilience [97], l'objectif est de suivre par de microscopie optique le comportement du cristal sous différents types d'irradiation (lumière blanche, bleue $\lambda = 450\text{nm}$, verte $\lambda = 550\text{nm}$ ou orange $\lambda = 600\text{nm}, \dots$). Une analyse quantitative des mesures en utilisant l'équation maitresse macroscopique incluant l'irradiation décrivant l'évolution temporelle de la fraction HS, sera mise en œuvre.

II.1 Photo-excitation de l'état BS à basse température

Nous avons observé et suivi par microscopie optique l'évolution de la photo-excitation de l'état BS vers l'état HS d'un monocristal du composé Fe(NCSe) sous irradiation avec différentes longueurs d'onde à basse température ($T = 20\text{K}$ et $T = 30\text{K}$). Le microscope optique est équipé d'une lampe à arc Xénon d'une puissance de 75W (Ushio

UXL-75XO, 75W, $V=14V$ et $I=5,4A$) ; pour les expériences de photo-commutation, nous utilisons des filtres spectraux pour exciter à une longueur d'onde adéquate. La puissance lumineuse qui arrive sur le cristal peut être variée entre 0,82mW à 22,23mW ; la puissance est réglée manuellement à l'aide d'un diaphragme se trouvant sur la lampe. Un monocristal du composé $Fe(NCSe)$ est placé dans le cryostat, la température est abaissée de manière progressive jusqu'à 20K ou 30K par pas de 0,25K/min et/ou 0,5 K/min, où il est dans l'état BS. Pour observer et étudier l'influence de la longueur d'onde, le cristal est irradié à 450nm et à 600nm. La Figure 4-3 montre des images révélant le comportement spatiotemporel du cristal en cours de photo-excitation à 600nm. Avec les intensités lumineuses utilisées, nous observons une transformation homogène du monocristal sans la moindre apparition de domaine macroscopique ce qui est en bon accord avec les études et également le modèle mis au point pour expliquer la photo-commutation [148-150]. En effet, généralement, la photo-excitation est considérée comme un processus moléculaire à un site [148, 149] comme cela a été expliqué dans la partie introductive sur l'effet LIESST. Notons que le cristal se comporte également de la même manière avec une irradiation dans le bleu ($\lambda = 450nm$) : la transformation est homogène entre les états BS et HS en cours d'irradiation.

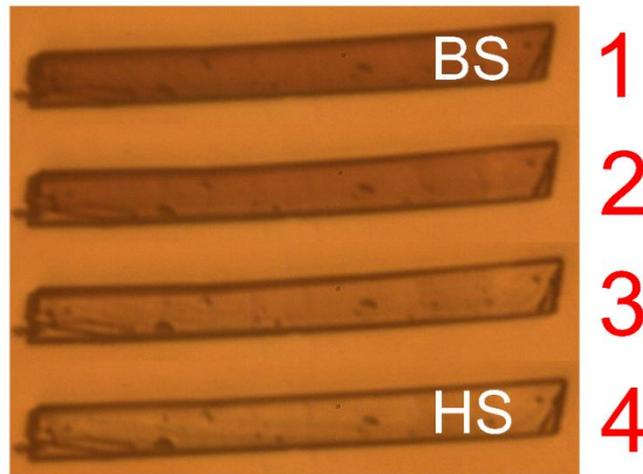


Figure 4-3 : Images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu m$ et $l=12\mu m$) du composé $Fe(NCSe)$ au cours de la photo-excitation à une température de 30K avec $\lambda = 600nm$. Les images de 1 à 4 sont respectivement prises aux temps $t_1=0s$ (état BS), $t_2=94,5s$, $t_3=218,05s$ et $t_4=413,85s$ (état HS).

Nous avons quantifié et extrait les informations contenues dans les images capturées par microscopie optique en faisant des traitements d'images, cela nous a également permis d'évaluer la fraction HS du monocristal à travers l'évolution de la densité optique dans l'espace et dans le temps au cours de la transition [53, 81, 136]. Nous avons étudié l'effet de la longueur d'onde sur le processus de photo-excitation (voir Figure 4-4(a)) à la température $T = 30K$ sur le même monocristal. Nous remarquons que la photo-excitation avec la longueur d'onde $\lambda = 600nm$ (rouge) est un peu plus efficace que la longueur d'onde $\lambda = 450nm$ (bleue), ce comportement est en bon accord avec les spectres d'absorption HS/BS présentés à la Figure 4-2(a). Nous avons poursuivi nos investigations, en travaillant à la même longueur d'onde $\lambda = 450nm$; en photo-excitant le monocristal aux températures $T = 20K$ et $T = 30K$ Figure 4-4(b). Enfin, nous constatons comme prévu que le processus de photo-excitation est plus efficace à la plus basse température (c'est-à-dire à $T = 20K$).

Il est intéressant de noter ici le caractère « rapide » du processus de photo-excitation. Le monocristal est entièrement converti au bout de 5 minutes, alors qu'en général les expériences de photo-excitation réalisées au SQUID nécessitent en général au moins une heure et parfois plus. Ce gain de temps est appréciable lorsque nous devons faire plusieurs cycles excitation-relaxation.

Avec la résolution du microscope optique, nous n'avons pas observé d'apparition de domaine macroscopique HS en cours de photo-excitation : la transformation est homogène entre l'état BS et l'état HS sous irradiation. Nous remarquons également que les courbes de photo-excitation présentées à la Figure 4-4 n'ont pas l'allure d'une fonction mono-exponentielle [136, 148, 150, 151] comme cela était attendu pour un processus non-coopératif. Les courbes de photo-excitation ont plutôt une allure sigmoïdale, rappelant certaines études dans la littérature [152] où des processus de coopératifs au cours de la photo-excitation ou l'existence d'un processus de relaxation par effet tunnel de l'état HS vers l'état BS efficace [153, 154] ont été prouvées. Nos expériences de photo-excitation montrent clairement des réponses sigmoïdales de l'évolution de la fraction HS. Nous pensons qu'une des raisons de ce comportement peut être attribuée à un effet de photo-chauffage qui augmente la température du cristal par rapport à la température apparente ($T = 20K$ ou $T = 30K$ indiquée par le contrôleur

thermique). Ce qui conduit au fait que : (i) la photo-excitation entre en compétition avec la relaxation du système ; et (ii) la courbe $n_{HS}(t)$ résulte de la superposition de plusieurs réponses à des températures différentes.

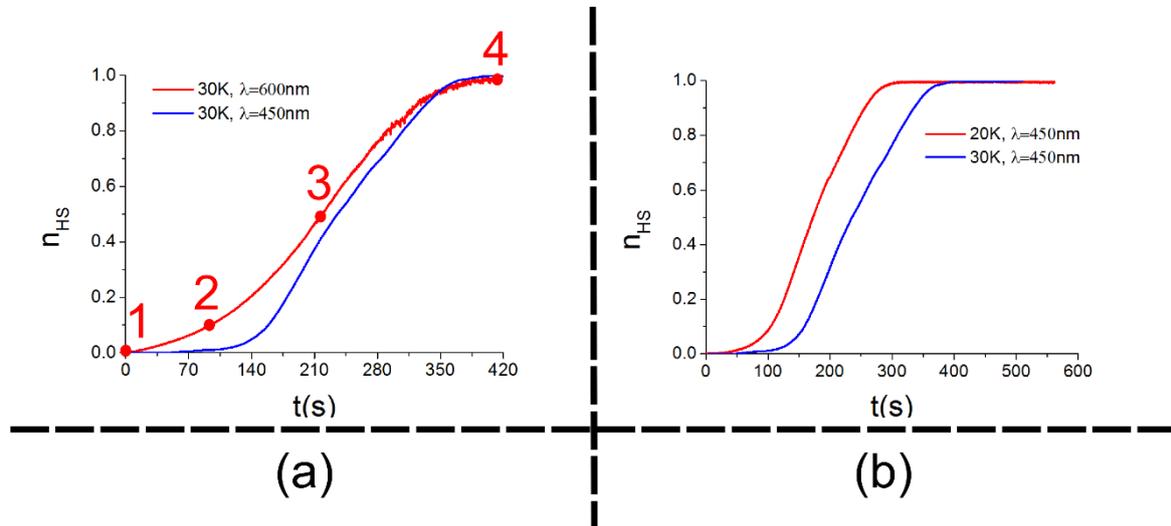


Figure 4-4 : Evolution de la fraction HS (n_{HS}) au cours de la photo-excitation de l'état BS vers l'état HS. (a) Courbe de la fraction HS en fonction du temps à la température $T = 30K$ et $\lambda = 600nm$ et $450nm$. Les points de 1 à 4 indiquent les positions des images de la Figure 4-3 prises au cours de la photo-excitation de BS vers HS avec $\lambda = 600nm$. (b) Dépendance temporelle de la fraction HS mesurée à $T = 20K$ et $T = 30K$ pour $\lambda = 450nm$.

II.2 Processus de relaxation de l'état métastable HS vers l'état BS

La suite naturelle de l'étude précédente est celle du processus de relaxation sur monocristal du composé Fe(NCSe). Les processus de relaxation ont été très étudiés, dans la littérature [46, 121, 130, 146, 149, 155], nous trouvons des investigations montrant l'influence de la coopérativité sur les cinétiques de relaxation de HS vers BS des composés à transition de spin à basse température. Dans nos expériences de relaxation, nous irradions le cristal pour induire l'état métastable HS jusqu'à saturation, puis nous amenons le cristal sous irradiation à la température d'étude de la relaxation ($T =$

50 à 60K). Quand la température de mesure est atteinte, l'intensité lumineuse du microscope optique est abaissée à son minimum ($\sim 0,82\text{mW}$) et nous suivons l'évolution spatio-temporelle du cristal qui relaxe vers l'état BS, en extrayant la fraction HS au travers de la densité optique du cristal. Les données recueillies sont présentées dans la Figure 4-5(a) qui illustre les courbes de relaxation (à $T = 55\text{K}, 58$ et 60K) de l'état HS photo-induit mesuré à très faible intensité de la lampe du microscope optique. L'allure des courbes de relaxation est sigmoïdale, révélant ainsi l'existence d'effets coopératifs forts dans les monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$. Ces comportements proviennent des interactions élastiques, entre les molécules du cristal à transition de spin, qui agissent comme une barrière d'énergie macroscopique de l'état photo-induit, stabilisant ainsi l'état HS métastable à basse température. Lorsque la température augmente la durée de vie de l'état métastable HS diminue, car la température accélère le processus de nucléation de la phase BS. Les expériences présentées dans la Figure 4-5 montrent que la relaxation de l'état métastable HS vers l'état stable BS ne dure que quelques minutes, presque autant que les temps de commutation LIESST de la Figure 4-4. La relaxation à 60K est finie en moins de 2minutes ; nous pouvons également constater que la durée de vie de l'état métastable augmente rapidement quand la température de relaxation est de plus en plus faible. La Figure 4-5(b) montre le comportement spatiotemporel d'un monocristal au cours du processus de relaxation à 55K. Pendant les processus de relaxation, nous n'observons pas de domaine macroscopique, la transformation est homogène de l'état métastable HS vers l'état stable BS. Par contre des études de modèles élastiques de transition de spin [71, 76] prédisent l'existence de domaine et d'interface macroscopique se propageant durant la relaxation de l'état métastable HS photo-induit vers l'état stable BS ce qui est en désaccord avec nos observations. Mais récemment, Slimani et al [156] ont montré que suivant l'intensité des interactions élastiques, nous pouvons observer un ou plusieurs domaines ou une nucléation presque homogène durant la relaxation. Les résultats expérimentaux présentés ici montrent clairement que la relaxation de l'état métastable HS photo-induit vers l'état stable BS se produit de manière homogène à l'échelle de la résolution du microscope optique, car en effet, il peut y avoir des structures plus complexes suivant les échelles d'études [36, 68, 157]. Le fait de ne pas observer de domaine macroscopique à basse température (voir Figure 4-5(b)) pourrait être dû à l'existence de différentes échelles de temps pour l'évolution du système électronique et du

réseau élastique. La relaxation à basse température est principalement régie par l'état de spin tandis que le réseau dont le temps caractéristique d'évolution est beaucoup plus long, peut rester figé soit dans un état HS ou dans un état mixte de structures HS-BS, et ces situations peuvent empêcher l'apparition de la nucléation de domaine macroscopique, au cours de la relaxation, comme cela a déjà été observé durant la transition thermo-induite [82, 97].

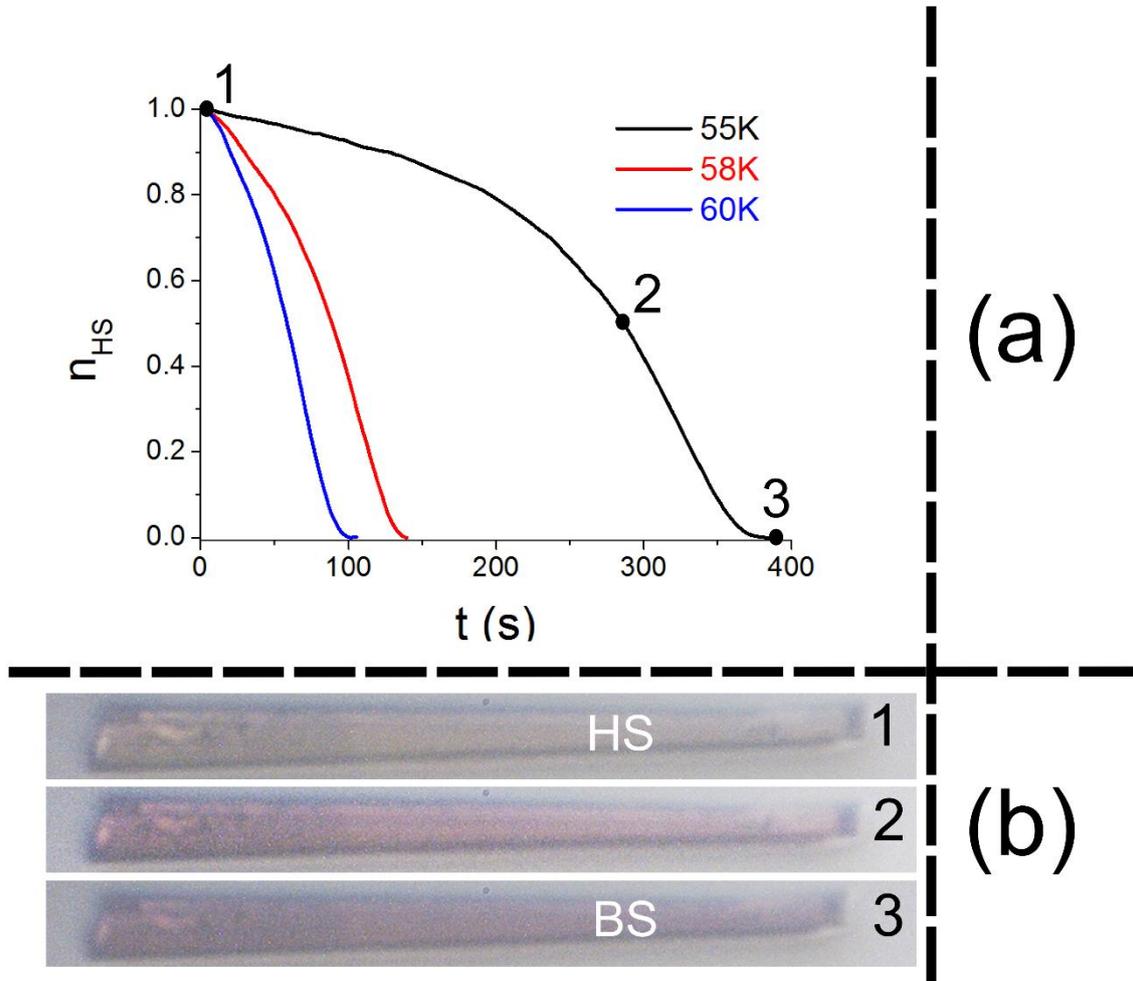


Figure 4-5 : (a) Evolution temporelle isotherme ($T = 55K, 58, 60K$) de la fraction HS au cours de la relaxation à partir d'un état HS photo-induit. (b) Images prises au cours de la relaxation à 55K, dont les captures 1 à 3 correspondent respectivement aux temps $t_1=0$ s (état HS), $t_2=286,4$ s et $t_3=383$ s (état BS). Le cristal mesure environ $L=113,6\mu\text{m}$ de long et $l=10,4\mu\text{m}$ pour la partie la plus large.

Les cinétiques de relaxation de la Figure 4-5(a) montrent une forte dépendance de la température. La forme sigmoïdale des courbes de relaxation indique un processus d'auto-accélération et une forte coopérativité du système. La quantification des résultats présentés dans la Figure 4-5(a) est réalisée avec un modèle cinétique dans l'approche du champ moyen [46, 148, 158], dont l'origine est issue du modèle type Ising. Dans ce cadre l'équation d'évolution de la fraction HS s'écrit :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -n_{HS}k_0 e^{-\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)} e^{-\left(\frac{2J(n_{HS}-1/2)}{k_B T}\right)} \quad (42)$$

Le paramètre k_0 est un facteur de fréquence lié à la vitesse de conversion de l'état HS vers l'état BS. E_0 représente la barrière d'énergie effective entre l'état HS et l'état BS, ce terme comprend l'énergie du champ ligand et l'énergie du champ élastique tenant compte du changement de volume du système. J est l'interaction entre les états de spin du modèle d'Ising et T est la température du cristal. Nous supposons dans cette analyse que le processus de relaxation est isotherme et nous négligerons l'enthalpie de la réaction ainsi que l'éventuelle cinétique de température résultant du couplage du cristal au bain thermique.

Pour l'estimation des paramètres de la relaxation, nous déterminons le taux de transition K ,

$$K = (-dn_{HS}/dt)/n_{HS}, \quad (43)$$

qui, combiné avec l'équation (42) conduit à l'expression :

$$\ln K = \ln k_0 - \frac{E_0}{k_B T} - \frac{2J(n_{HS}-1/2)}{k_B T}, \quad (44)$$

qui permet de déduire les paramètres du modèle.

Les graphes de $\ln K$ à différentes températures en fonction de la fraction HS n_{HS} obtenus à partir de la Figure 4-5(a) sont présentés dans la Figure 4-6(a). Les pentes des courbes $\ln K = f(n_{HS})$ sont pratiquement linéaires dans l'intervalle n_{HS} comprise entre 0,1 et 0,8 permettant de déterminer le paramètre d'interaction J (voir l'équation (44)). Les résultats sont représentés dans la Figure 4-6(b) qui montre une décroissance de

J avec l'augmentation de la température au cours du processus de relaxation. Par contre, lors des transitions thermo-induites, une augmentation du paramètre d'interaction J avec la température est attendue. Et ce contraste, du comportement de l'interaction J à basse et à haute température (relaxation et transition thermo-induite) peut être dû aux comportements élastiques du système qui sont différents à haute et basse température. En réalité, cette tendance est due au fait que le caractère sigmoïdal de la relaxation est beaucoup plus accentué à basse température qu'à haute température. Or la seule non-linéarité de l'équation (42) provient de J . Par conséquent le comportement paradoxal de J en température provient de la limitation du modèle. Il est fort probable, qu'un modèle tenant compte d'interactions à courte et à longue portée (soit, deux paramètres d'interactions) mène à plus de cohérence, comme cela a été démontré dans la thèse de Benoit Hôo [159].

Représenter $\ln K = f(1/T, n_{HS} = 0,5)$, conduit comme nous pouvons le voir d'après l'équation (44) à obtenir K_0 et E_0 . La Figure 4-6(c) montre que cette courbe suit un comportement linéaire proche de ce qui était attendu, $E_0 = 670K$ et $K_0 = 2100s^{-1}$.

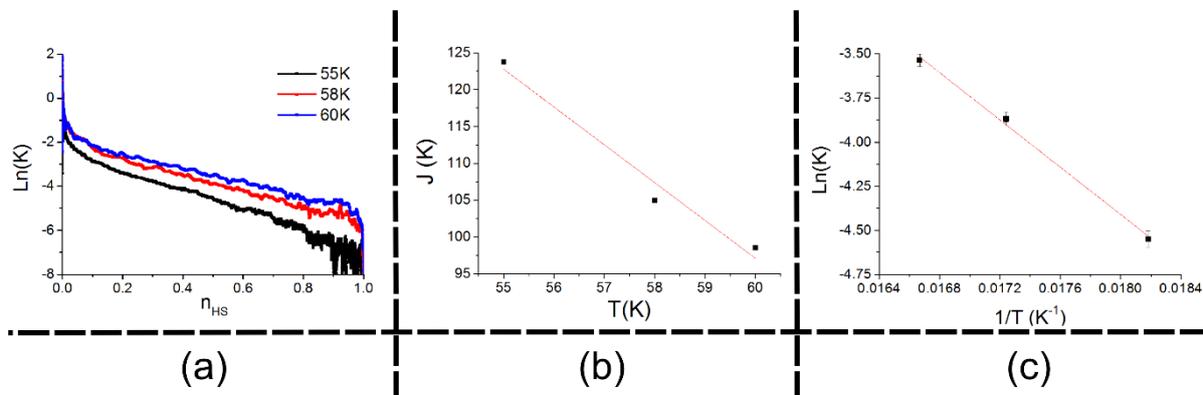


Figure 4-6 : (a) Taux de transition en fonction de la fraction HS n_{HS} montrant un comportement linéaire entre l'intervalle $n_{HS} = 0,1$ et $n_{HS} = 0,8$. (b) Courbe de la dépendance thermique de l'interaction effective, J (du modèle d'Ising). (c) $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour $n_{HS} = 0,5$ dont la pente donne E_0 (voir équation (44)).

La Table 4-1 résume les valeurs des paramètres issus de cette étude. Ces dernières sont en accord avec les données rencontrées dans la littérature [90, 121, 146, 148,

160-162] pour des composés possédant un fort caractère coopératif. Ainsi, les valeurs obtenues durant les processus de relaxation des monocristaux du composé Fe(NCSe) confirment que ces composés sont très coopératifs ($2J > k_B T_{eq}$) et en accord avec les observations faites à haute température au cours des transitions thermo-induites.

$T(K)$	$J(K)$	$E_0(K)$	$k_0(s^{-1})$
55	123,7(±4)	670(±40)	2100(±2)
58	105,0(±3)		
60	98,5(±4)		

Table 4-1 : Valeurs des paramètres de relaxation d'un monocristal composé Fe(NCSe) déterminées à partir de l'équation (42). J est le paramètre d'interaction, E_0 est la barrière d'énergie et k_0 est la fréquence du saut moléculaire entre HS et BS.

Il est important de signaler, malgré la très forte résilience des monocristaux du composé Fe(NCSe) démontrée récemment dans les expériences à haute température où un cristal pouvait subir plus d'une dizaine de cycle thermique sans se détériorer, que les expériences réalisées à basse température conduisent les cristaux à se fissurer en moins de dix mesures (photo-excitation, relaxation,...). Par ailleurs, nous avons observé que certains monocristaux se dégradent de manière irréversible au bout de deux ou au plus trois expériences de photo-excitation suivie d'une relaxation à basse température. Cela indique bien que lors des processus de photo-excitation et relaxation, le réseau subit de fortes contraintes à cause du fait qu'il n'a pas eu le temps de se transformer entièrement. L'accumulation de ces contraintes conduit à la rupture.

Dans ce qui suit, nous allons présenter nos observations faites sur les monocristaux du composé Fe(NCSe), autour de la bistabilité photo-induite à basse température.

III Notion de bistabilité photo-induite: Cycle LITH (Light Induced Thermal Hysteresis)

La bistabilité photo-induite est très fascinante. Elle résulte de la compétition entre les processus de photo-excitation (population de l'état HS) et de relaxation thermique (population de l'état BS), permettant l'obtention de cycles d'hystérésis connus sous le nom de LITH (Light Induced Thermal Hysteresis), dont les premières expériences furent réalisées dans les années 90 par les groupe de Versailles et de Bordeaux [148, 163].

La microscopie optique est utilisée ici pour mener des investigations pour déterminer le cycle LITH sur des cristaux à basse température. Pendant, nos expériences de LITH, un monocristal du composé Fe(NCSe) est irradié en permanence à la longueur d'onde $\lambda = 550nm$; ce cristal subit un refroidissement et un chauffage avec une cinétique de 0,25K/min. Nous avons observé l'évolution du cristal en fonction de la température (voir Figure 4-8) et nous en avons déduit la dépendance thermique de la densité optique qui nous a permis d'avoir la fraction HS du système présentée dans la Figure 4-7. Nous avons suivi et enregistré toute la transformation du cristal au chauffage et au refroidissement (illustrée dans la Figure 4-8) et transformation presque homogène sur toute la surface du cristal a été mise en évidence. Par contre, au cours du processus de refroidissement, il est apparu une première étape de transformation homogène sur l'ensemble du monocristal puis dans une deuxième étape, nous avons constaté l'apparition d'une zone ayant une densité optique plus élevée, mais dont la transition est restée homogène. Cette différence pour être due à la forte déformation subie par le cristal et qui pourrait ne plus être en contact avec le doigt froid créant une petite différence thermique (gradient thermique) sur la surface du cristal avec une zone plus chaude (favorisant l'état BS) et une autre plus froide (privilegiant l'état HS).

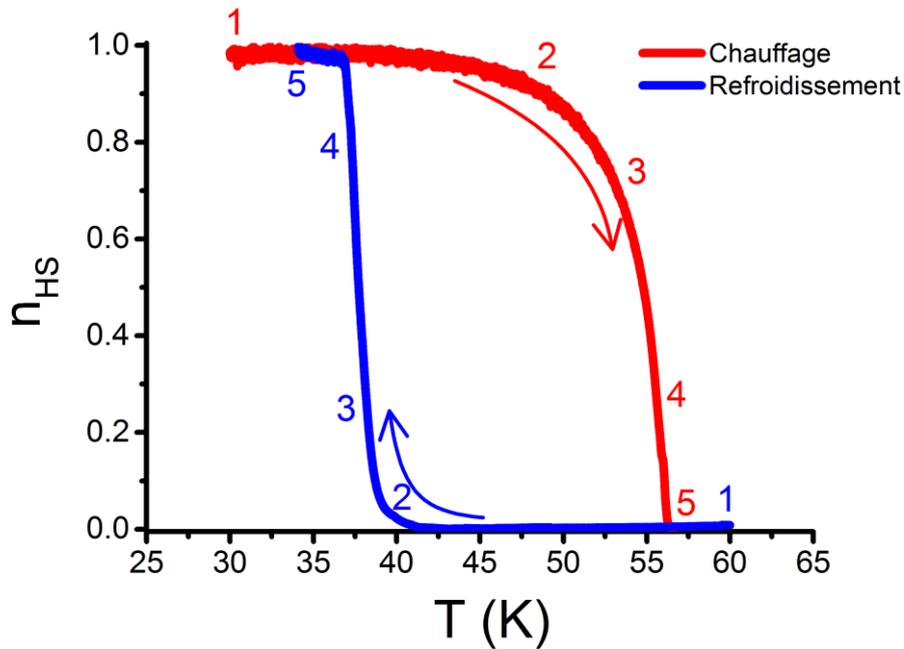


Figure 4-7 : Cycle LITH (cycle thermique photo-induit) d'un monocristal du composé Fe(NCSe) sous irradiation lumineuse à $\lambda = 550nm$.

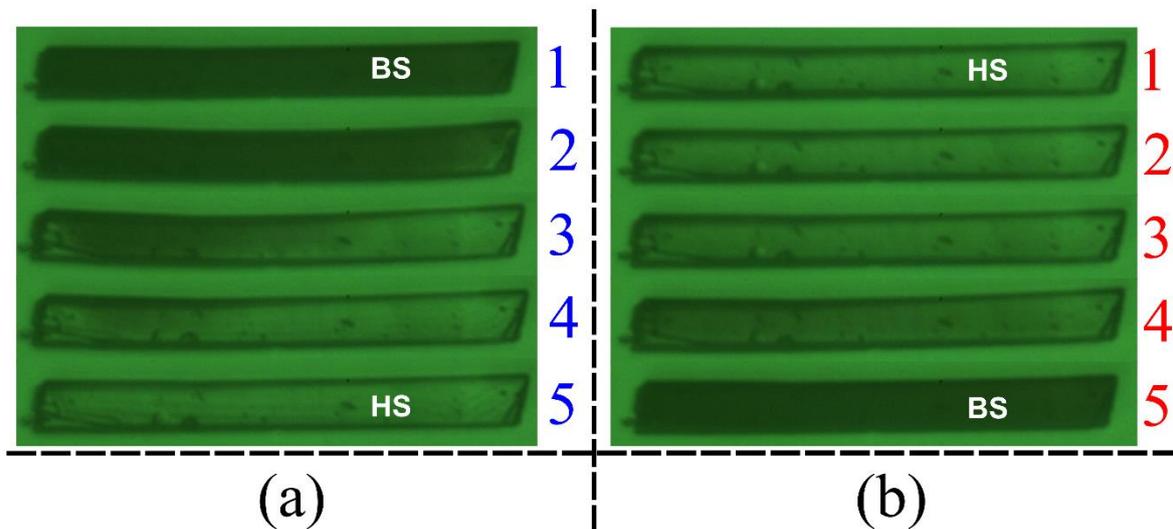


Figure 4-8 : Sélection d'images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu m$ et $l=12,21\mu m$) du composé Fe(NCSe) le long du cycle LITH (Figure 4-7) de 60K à 20K puis de 25K à 75K avec un balayage thermique de 0,25K/min. (a) Les images 1 à 5 sont prise au cours du processus de refroidissement et elles correspondent respectivement à la température $T = 60K, 40,33K, 38,16K, 37,37K$ et $34,22K$. (b) Images du

cristal (1 à 5) pendant le processus de chauffage correspondant respectivement à $T = 30K, 48,05K, 53,56K, 55,56K$ et $56,7K$. Remarquer l'absence de domaines.

IV Ordre spatial dans les composés à transition de spin (Fe(NCSe))

Nous avons poursuivi nos investigations à propos de la détermination du cycle LITH par microscopie optique en irradiant cette fois-ci en permanence avec la lumière blanche de la lampe du microscope (lampe à arc Xénon, Ushio UXL-75XO, 75W, $V=14V$ et $I=5,4A$) un monocristal du composé Fe(NCSe). Nous faisons transiter un monocristal par des processus de refroidissement et de chauffage avec une cinétique de $0,2K/min$ entre $10K$ et $70K$. Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 4-9. Nous observons toujours une transformation homogène sur toute la surface du cristal cette fois dans les deux processus de refroidissement et de chauffage avec une puissance lumineuse mesurée dans le cryostat d'environ $0,8mW$. Cette fois-ci, le cycle obtenu est plus large : la branche de refroidissement est décalée à plus basse température par rapport à celle présentée dans la Figure 4-7. Ce décalage est dû à un processus de photo-excitation moins efficace que dans le cas de la Figure 4-8. Par ailleurs, la branche montante (chauffage) peu sensible à la puissance lumineuse à cause de l'accélération du processus de relaxation thermique qui l'emporte sur l'effet de l'irradiation entre 50 et $60K$. Nous constatons que les effets mécaniques macroscopiques observés durant le LITH ont des effets différents à haute température. Les comportements élastiques influent sur la coopérativité et sur l'apparition de domaines macroscopiques HS/BS à haute température, ce qui n'est pas le cas à très basse température pour les monocristaux du composé Fe(NCSe).

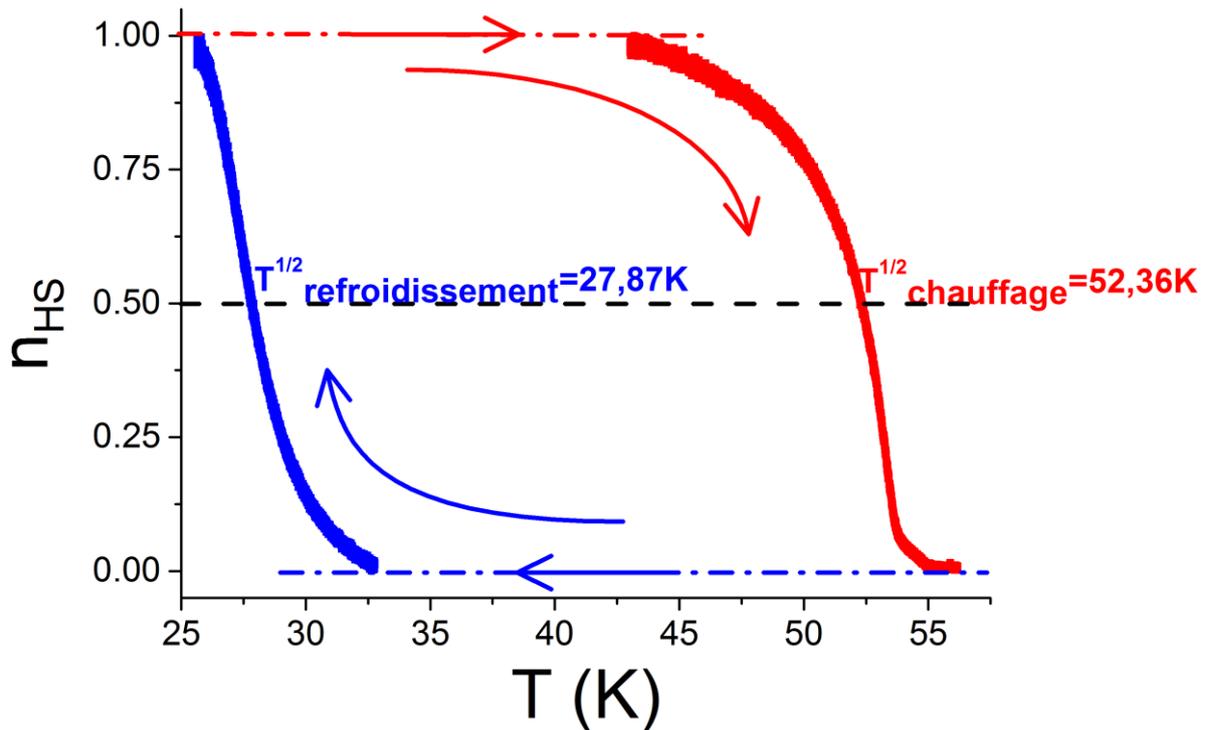


Figure 4-9 : Cycle LITH d'un monocristal du composé Fe(NCSe) irradié en permanence avec la lumière blanche de la lampe du microscope (lampe à arc Xénon, Us-hio UXL-75XO, 75W, V=14V et I=5,4A).

Notons, enfin, l'existence d'une puissance seuil au-delà de laquelle les transformations ne sont plus homogènes, mais conduisent à une organisation spatiale de la densité optique ressemblant à des observations de structurations de type Turing [112]. La présence de ces phénomènes spatio-temporels est inédite et ouvre la voie à des développements à la fois théoriques et expérimentaux sur les phénomènes non-linéaires dans les matériaux à transition de spin ceci constitue un terrain d'exploration vaste avec une problématique complexe et très passionnante, allant des problèmes de dynamique de population, à la dynamique proie-prédateur et à des applications en économie et en biologie,...[112, 113, 164-173].

IV.1 Structures dissipatives dans le monocristal du composé Fe(NCSe) (Observation de structures type Turing)

Nous avons poursuivi des études sur des monocristaux du composé Fe(NCSe) pour la détermination du cycle LITH en fonction de la puissance lumineuse de la lampe du microscope optique. En faisant l'étude du cycle LITH à l'intensité lumineuse la plus élevée (~22,23mW), nous avons assisté à l'apparition de structures de type Turing ressemblant à celles observées sur les tiges (voir Figure 4-10). Ces structurations n'apparaissent que sur la branche refroidissement du cycle LITH. Nous avons fait des investigations en utilisant différentes intensités inférieures à l'intensité $I_{seuil} = 22,23mW$, pour lesquelles nous n'avons pas observé de structuration, mais juste une transformation homogène du cristal. Aux cours du processus de refroidissement, le cristal est dans l'état BS au départ (image 1 de la Figure 4-10) ; la température du système diminue, et à une température donnée (d'environ 57,2K), des structures apparaissent et elles deviennent de plus en plus contrastées. Le cristal se déforme alors et finit par transiter vers l'état HS. La puissance lumineuse utilisée pour obtenir les structurations peut engendrer des effets photo-thermiques, et la compétition de ces effets thermiques et des effets photo-induits pourraient être à l'origine de ces structures. Les effets photo-thermiques pourrait également décaler la température du cristal de telle sorte que le cristal passe d'un état homogène vers un état structuré dû à une pénétration dans une zone d'instabilité par exemple à la frontière de la photo-excitation et de la relaxation. Dans les modèles d'équations différentielles couplées et non-linéaires de type réaction diffusion, un système peut passer brusquement d'une solution homogène statique à une solution oscillante et/ou structurée à la traversée d'un domaine d'instabilité, quand un paramètre atteint une certaine valeur critique et cela a fait l'objet de nombreuses études dont certains articles ou livres traitent [113, 123, 165, 171, 172, 174]. Les publications sur des structures de type Turing à l'état solide ont concerné des matériaux magnétiques qui s'auto-organisent [175-180] en fonction de la température ou des contraintes du système. Les structures que nous observons ne sont pas liées à des défauts ou à des fissures dans le cristal qui pourrait ralentir ou piéger un état de spin donné au cours de la transition. Nous avons étudié d'autres cristaux pour observer la forme de leur structuration.

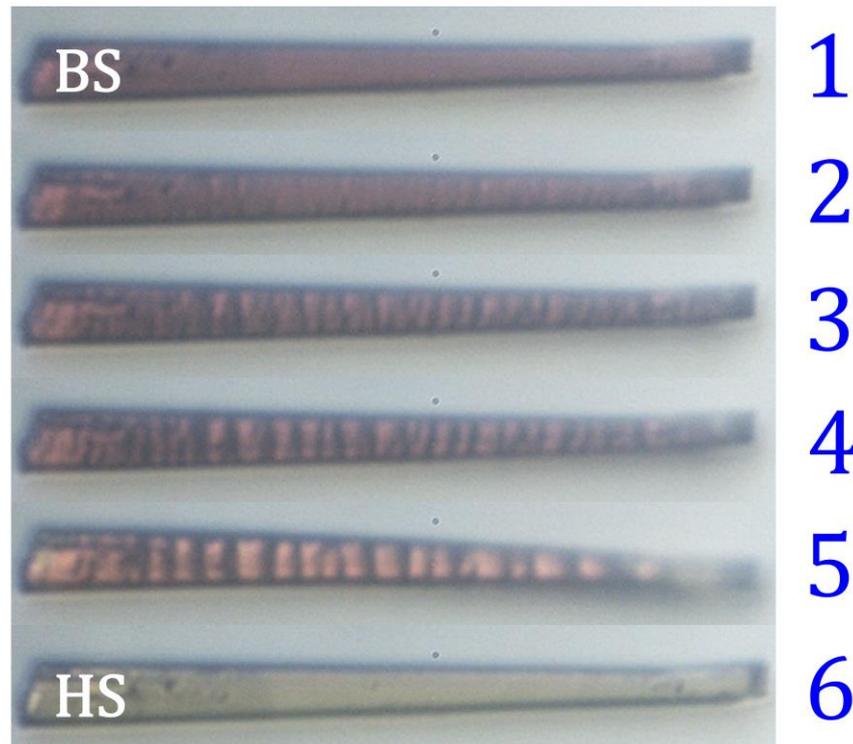


Figure 4-10 : Images d'un monocristal du composé Fe(NCSe) montrant une structuration spatiale au cours du processus de refroidissement à très basse température avec une vitesse de balayage de 0,25K/min. Les images 1 à 6 correspondent aux températures $T = 60K, 58,22K, 57,26K, 56,69K, 54,97K$ et $53,07K$. L'intensité de la lampe était de 22,23mW.

IV.2 Différentes organisations des structures dissipatives

Nous avons poursuivi les investigations sur l'apparition des structures sur les monocristaux du composé Fe(NCSe) au cours de la détermination du cycle LITH à puissance élevée (~22,23mW). Ces structures ne se manifestent de manière visible seulement au cours du processus de refroidissement. La durée de vie thermique des structures dépend de la cinétique de balayage thermique utilisée et la puissance lumineuse. La morphologie et la taille des structures que nous avons observées dépendent de la taille et de l'épaisseur des cristaux, qui influent également sur les températures de transition qui sont différentes d'un cristal à l'autre (illustration présentée dans la Figure 4-11). Dans la Figure 4-11, les images 1 à 3 sont enregistrées à $T = 65K$ avant l'apparition de structures. Les trois cristaux ont des tailles différentes : dans l'image 1, le

cristal mesure $129\mu\text{m}$ de long $5,4\mu\text{m}$ de large, celui de l'image 2 a une longueur de $113,6\mu\text{m}$ et une largeur $10,4\mu\text{m}$ (pour la partie la plus large du cristal) et le cristal de l'image 3 mesure $159,6\mu\text{m} \times 14,2\mu\text{m}$ (la partie la plus large du cristal 3). Ces cristaux présentent chacun des formes de structures qui leurs sont propres et tous ces trois cristaux ont été étudiés simultanément dans les mêmes conditions expérimentales.

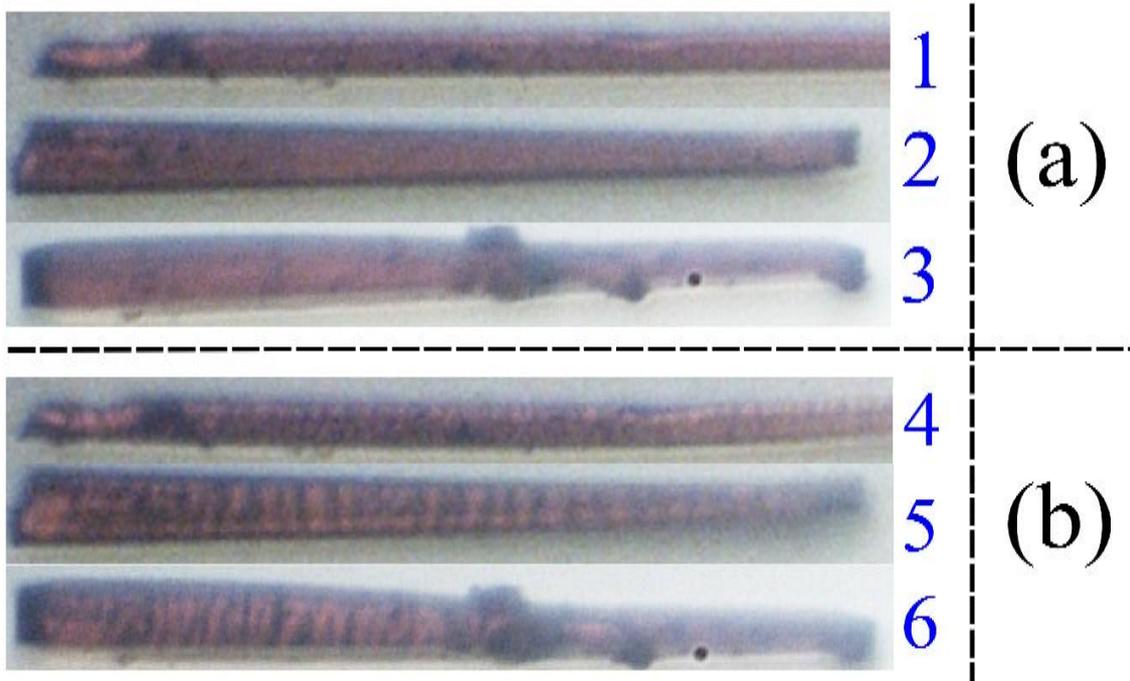


Figure 4-11 : Images de trois monocristaux du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$ se structurant de manière différente au cours du processus de refroidissement (65K à 30 avec une vitesse de balayage de $1\text{K}/\text{min}$). Les images 4 à 6 sont enregistrées respectivement à des températures $T = 56,77\text{K}$, $53,30\text{K}$ et $48,44\text{K}$.

IV.3 Contrôle réversible des structures dissipatives avec la lumière

Pour prouver le caractère réversible de ces structures dissipatives, nous avons essayé de les faire apparaître, puis disparaître et à nouveau les faire réapparaître grâce à la lumière à une température fixe. Dans ce travail, nous avons effectué un processus de refroidissement avec une intensité lumineuse forte ($22,23\text{mW}$) pour obtenir les structures. Une fois qu'elles sont devenues visibles et très contrastées (voir Figure 4-12)

nous avons arrêté le refroidissement à la température $T = 55K$, dans ces conditions isothermes, les structures sont très stables et ne changent pas même après 30 minutes d'attente. Nous avons ensuite diminué l'intensité de la lampe en nous mettant au minimum de sa puissance, quelques secondes ($\Delta t \sim 29,2s$) suffisent pour que les structures dissipatives disparaissent et le cristal revient dans l'état BS (image 3 de la Figure 4-12). Nous avons attendu pendant 24s supplémentaire dans l'obscurité pour être sûr que toutes les structures ont disparues. Ensuite, nous remettons l'intensité maximale (environ 22,23mW) et au bout de 87s nous observons une réapparition des structures très faiblement contrastées (image 4) ; nous remarquons qu'elles sont différentes de la première structuration qui était visible et plus nette sur le cristal (image 1). Toujours à « température fixe » (55K), ces dernières structures obtenues ne sont pas stables et le cristal finit par transiter vers l'état HS (image 10). Cette apparition de l'état HS est en lien avec l'absorption optique qui n'est pas la même pour les deux états BS et HS et qui conduit pour un type de structure à déstabiliser le système à l'état HS.

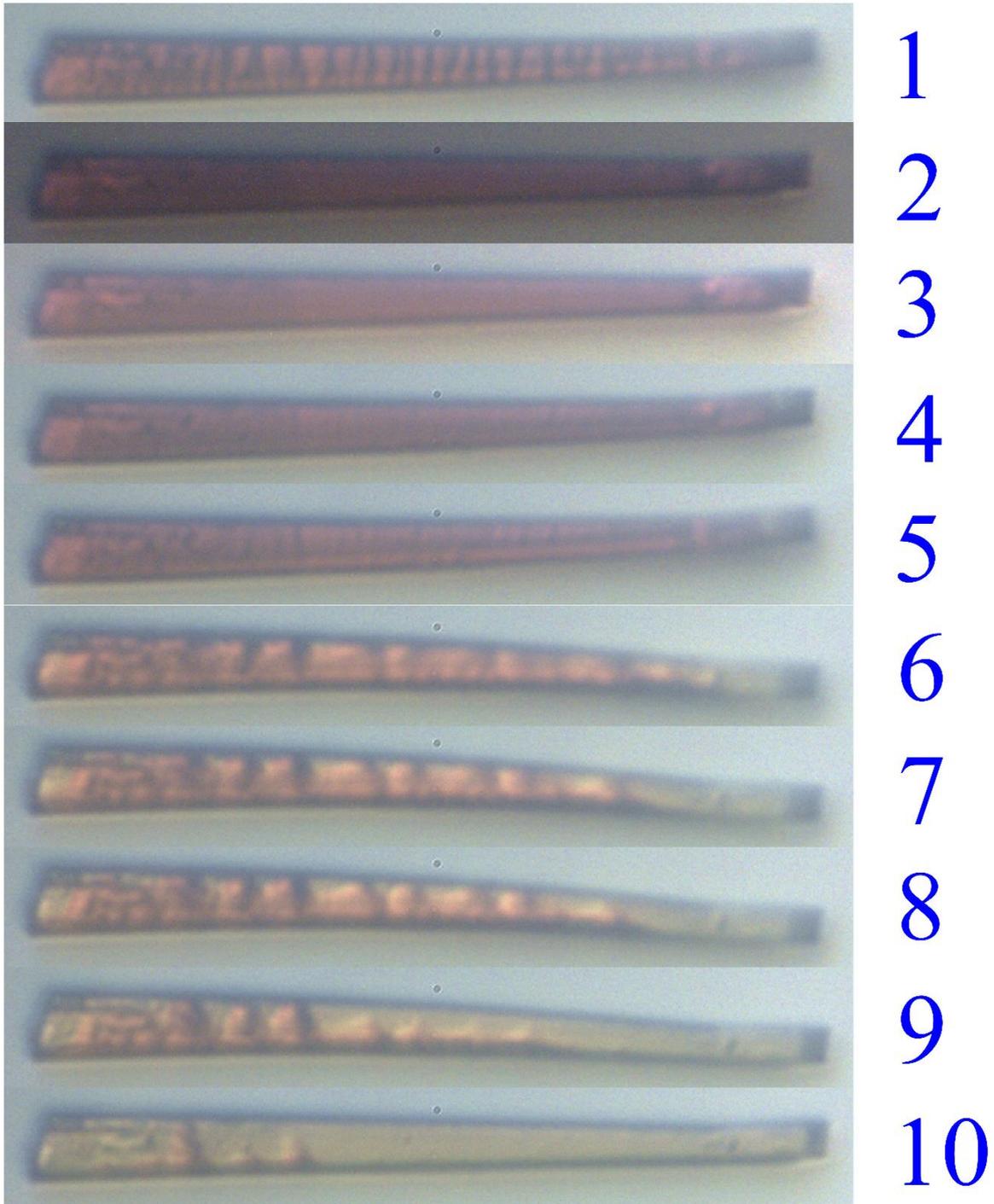


Figure 4-12 : Réapparition des structures après un temps d'irradiation donné à température fixe $T = 55K$. Les images 1 à 5 correspondent respectivement aux temps d'enregistrement $t=0s$, $453,8s$, $459,3s$, $540,8s$ et $600,9s$. Les images 6 à 10 sont respectivement prises aux temps $t=833,7s$, $878,9s$, $895,5s$, $950,7s$ et $1041,3s$. A partir de $400s$ jusqu'à $453,9s$ le cristal est dans l'obscurité (avec une intensité lumineuse

faible). Et de 454s à la fin de l'expérience le cristal est irradié par une forte puissance lumineuse de la lampe du microscope optique (22,23mW).

V Conclusion

Cette dernière partie de mon manuscrit a permis d'exposer les études réalisées à basse température sur des monocristaux du composé Fe(NCSe) avec l'utilisation de la microscopie optique. Nous avons pu observer et suivre la photo-excitation de l'état BS (l'effet LIESST), la relaxation de l'état métastable HS. Les investigations des propriétés spatio-temporelles des expériences de relaxation et de photo-excitation nous révèlent une transformation homogène du cristal sans l'apparition de domaines macroscopiques. Ce comportement est cohérent par rapport à ce qui est attendu dans les processus de photo-excitation. De même, les résultats de la relaxation et de la photo-excitation montrent un comportement de la fraction HS qui est sigmoïdal, attestant de la coopérativité des échantillons du composé Fe(NCSe). Ces études mettent en exergue les limites des modèles élastiques qui ont besoin d'être améliorés, car ils prédisent l'apparition de domaines au cours de la relaxation. Nous avons également déterminé au moyen d'un modèle cinétique champ moyen, les paramètres physiques gouvernant la relaxation expérimentale, et des valeurs pertinentes ont été obtenues. Nous avons présenté ici des investigations préliminaires sur les comportements spatio-temporels autour de la boucle d'hystérésis du LITH. Nous avons pu observer l'émergence de structures organisées sous certaines conditions d'irradiation lumineuse, c'est-à-dire à une certaine puissance donnée ($I = 22,23mW$). Il est important d'approfondir ces expériences d'observation des structurations sur les monocristaux avec la microscopie optique, mais aussi avec d'autres techniques de visualisation ou de diffraction optique. Actuellement, nous développons un modèle de réaction diffusion pouvant rendre compte ces comportements, cela permettra de mieux comprendre l'apparition de ces structures dans les monocristaux du composé Fe(NCSe).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce manuscrit de thèse nous a permis d'exposer le travail effectué sur le plan expérimental et théorique durant ma thèse. Nous avons étudié et mené des investigations approfondies sur les comportements spatio-temporels de l'interface de transition HS/BS d'un monocristal du composé Fe(NCSe). Les cristaux ont été synthétisés par les Professeurs Nakano et Kaizaki. Dans toutes nos études impliquant des processus thermo-induits et photo-induits, nous avons utilisé la microscopie optique qui s'est avérée être un excellent outil pour les observations des transitions de spin. Ainsi, nous avons pu suivre en temps réel la transition de spin dans ces monocristaux ; les mesures expérimentales combinées à des processus de traitement d'images nous ont permis de bien quantifier la transition de spin et d'extraire la fraction HS à partir des données de densité optique.

Nous avons également étudié la transition thermo-induite de monocristaux de différents composés à transition de spin. Dans ces investigations, nous avons pu observer l'apparition de dommages irréversibles des cristaux au cours de la transition de spin. Nous avons, pour certains, vu que les cristaux qui se détérioraient à la première mesure au cours d'un processus de refroidissement, menait le cristal de l'état HS vers l'état BS avec l'apparition de fissures et de fractures dont nous avons vu la propagation, le plus souvent, très rapide. Cette dégradation des cristaux est le plus souvent liée à la qualité cristalline des matériaux ainsi qu'à leur taille. Plus le cristal est grand, plus il est difficile d'avoir des monocristaux avec peu de défauts. Nos résultats nous ont révélé la nature robuste des monocristaux du composé Fe(NCSe) que nous avons beaucoup étudié au cours ce travail de thèse.

Durant nos investigations, nous avons pu mettre en lumière la très forte résilience des monocristaux du composé Fe(NCSe). Ces cristaux ont des propriétés mécaniques et structurales leur permettant de subir plusieurs dizaines de cycles thermo-induits (refroidissement, chauffage) sans la moindre apparition de fissures ou de détériorations apparentes au cours des transitions. Nous avons pu étudier de près la propagation de

l'interface HS/BS dans un monocristal et nous avons déterminé l'influence de la lumière sur la transition thermo-induite. L'intensité de la lumière engendre des effets photo-thermiques qui décalent le cycle d'hystérésis thermique apparent de plus en plus vers les basses températures. Ces effets photo-thermiques nous ont permis de contrôler le mouvement de l'interface HS/BS grâce à la modulation de la puissance lumineuse de la lampe du microscope éclairant en mode plein champ l'ensemble du cristal. À la suite de cela, nous avons aussi mis en place un petit montage expérimental avec la possibilité d'induire un effet photo-thermique de manière locale sur le monocristal, ce qui a permis de contrôler la dynamique de l'interface HS/BS d'un monocristal du composé Fe(NCSe). Pour la compréhension de ces comportements spatio-temporels, nous avons développé un modèle de réaction diffusion tenant compte des échanges thermiques entre le monocristal et le bain thermique (dans lequel le cristal est plongé) et également de la diffusion thermique dans le cristal au cours des expériences de contrôle de l'interface HS/BS.

Nous nous sommes aussi penchés sur l'importance de la structure cristalline et de son rôle dans les orientations de l'interface HS/BS au cours de la transition de spin. Nous avons pour cela développé un modèle microscopique discret de type Ising prenant compte des interactions élastiques dans les matériaux à transition de spin. Ce modèle électro-élastique a permis de modéliser des réseaux isotropes de formes géométriques différentes ainsi que des réseaux avec des déformations anisotropes de la maille cristalline lors du passage de HS vers BS, tel que celui du composé Fe(NCSe). Différentes orientations de l'interface suivant le réseau étudié ont été obtenues, établissant ainsi le lien entre la structure cristalline et l'orientation optimum du front de propagation HS/BS qui minimise l'énergie interfaciale du système. Les résultats de modélisation obtenus avec le modèle électro-élastique tenant compte de la structure cristallographique du composé Fe(NCSe), se sont avérés en excellent accord avec les observations expérimentales de microscopie optique.

Dans ce travail de thèse, nous avons également étudié les propriétés photo-induites de monocristaux du composé Fe(NCSe). Nous avons aussi mené des investigations sur les processus de relaxation de ces monocristaux à basse température. Ces deux processus de photo-excitation et de relaxation ont révélé une transformation homogène des cristaux avec des évolutions sigmoïdales de la fraction HS au cours du

temps. Nos investigations sur l'instabilité photo-induite et les cycles LITH sur monocristal nous ont permis de découvrir l'existence de structures auto-organisées de type Turing apparaissant au cours de la branche refroidissement du cycle LITH pour une certaine intensité seuil de la lumière du microscope. L'apparition de ces structures semble résulter d'une compétition entre la photo-excitation et la relaxation à la limite d'un point d'instabilité, telle que le suggèrent les développements théoriques que nous avons menés sur cette question.

Pour les perspectives, l'étape suivante serait d'approfondir un peu plus les études expérimentales de l'apparition des structures observées sur les monocristaux du composé Fe(NCSe) en utilisant encore la microscopie optique et/ou d'autres de techniques expérimentales de champ proche telle que l'AFM. Cependant, l'interférométrie optique sur laquelle nous travaillons déjà, la diffraction X aux petits angles sont des techniques qui devraient apporter des renseignements sur la distribution des contraintes locales et sur la structure même de l'interface. Également il devient urgent de combiner ces études expérimentales avec un modèle continu de type champ de phase (réaction diffusion et élasticité) permettant de mettre en évidence les « ingrédients » précurseurs donnant naissance à ces structurations (rapprochement avec la morphogenèse).

Annexes

Annexes

Annexe I. Dispositif expérimental

Le microscope optique est un instrument d'optique qui tend à être très répandu dans les laboratoires. Il permet de réaliser des observations et analyses non destructives d'un échantillon. La microscopie optique utilise les radiations du spectre visible et non-visible (proche infrarouge et ultraviolet), dont la propagation est déviée et focalisée par des lentilles de verre. Le microscope optique a contribué de manière considérable à la connaissance du monde microscopique (en physique, biologie, chimie).

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons la microscopie optique et des techniques de traitement d'images (sous Matlab) pour visualiser et quantifier la transformation d'un cristal au cours de la transition de spin. Nous travaillons avec le microscope Nikon Eclipse LV100 POL pouvant fonctionner en mode illumination par réflexion ou par transmission (voir la Figure 0-1), ce qui permet de magnifier et d'observer un cristal transparent ou opaque. En équipant le microscope de cryostat (Figure 0-2) qui peut fonctionner dans un environnement très stable d'hélium liquide (4K), nous avons pu observer la transition d'un monocristal à différentes températures. Les cristaux sont placés dans une cellule porte échantillon à gaz d'échange présentée dans la Figure 0-3 (photo n°4) qui est en contact avec le doigt froid du cryostat. Et la température du système est contrôlée par un contrôleur de température d'Oxford Instruments.

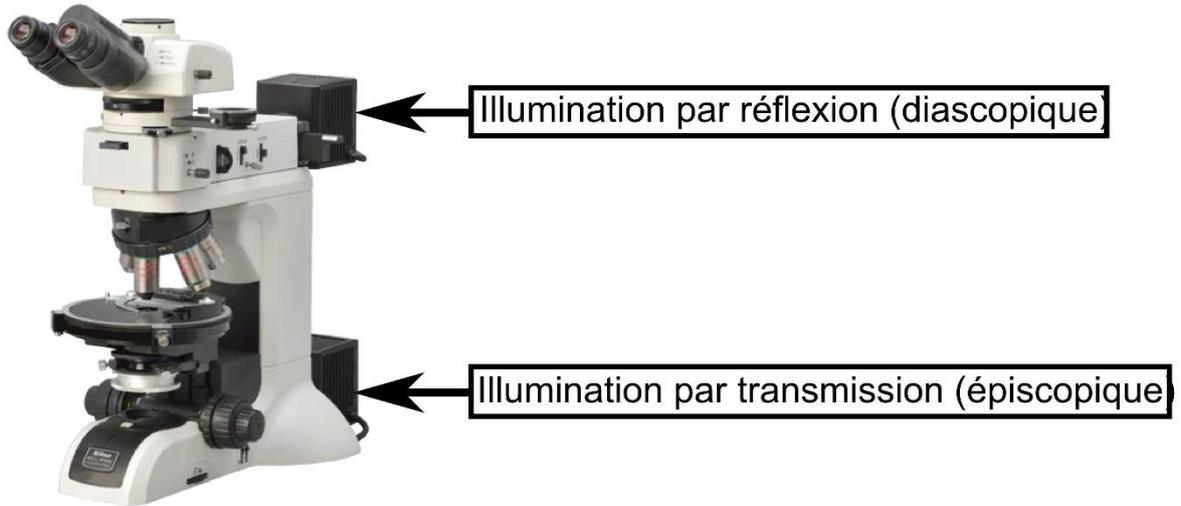
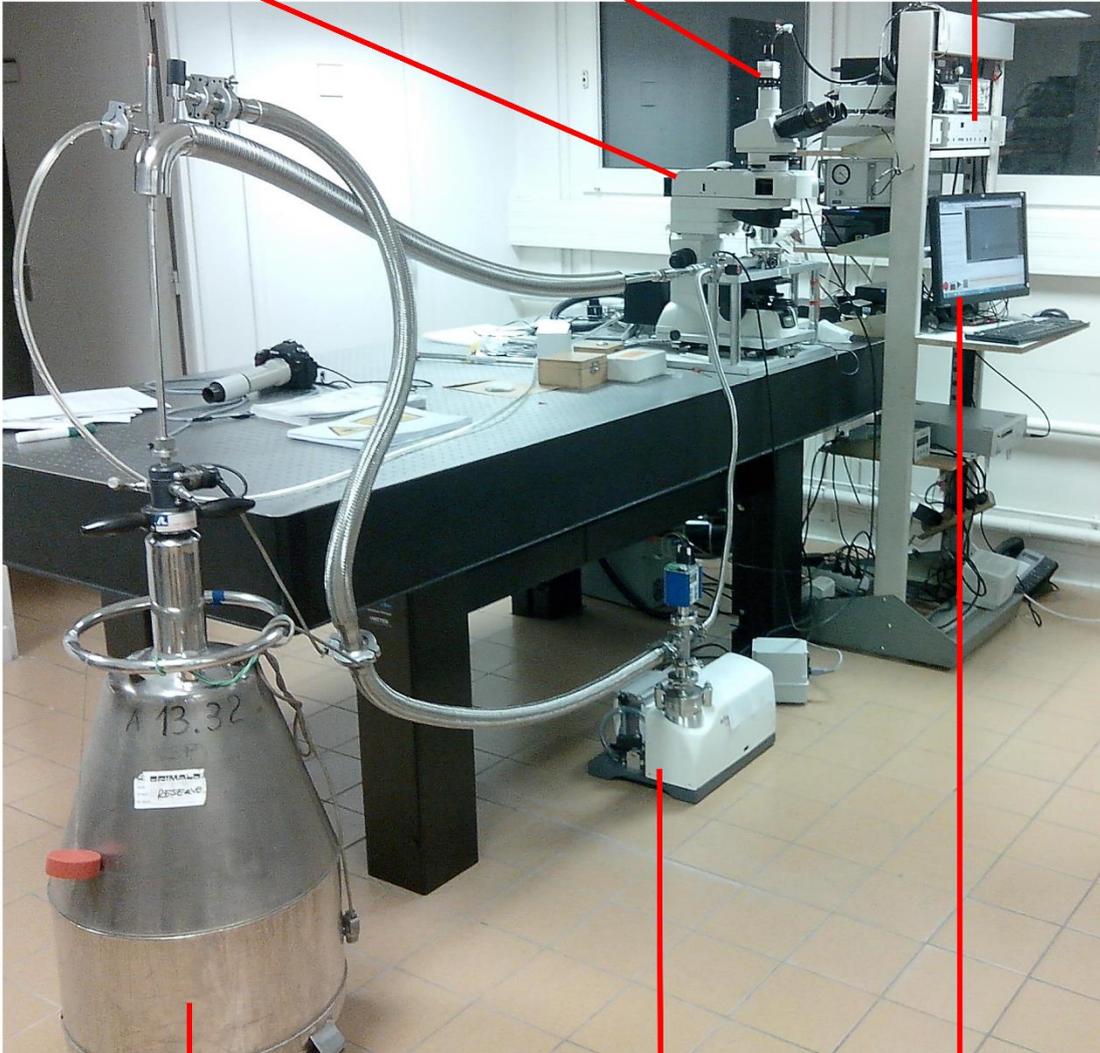


Figure 0-1 : Image du microscope optique Nikon Eclipse LV100 POL (extraite de la brochure du fabricant Nikon).

Microscope
optique

Caméra

Contrôleur de
température

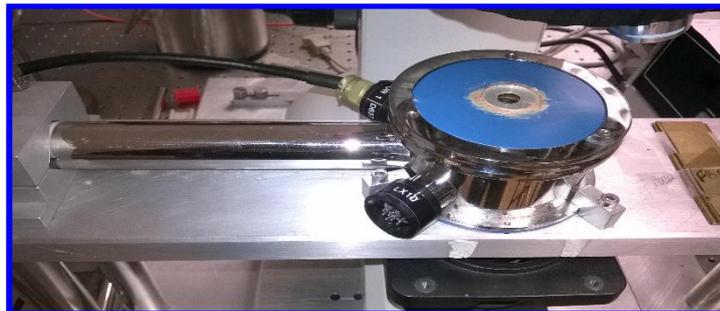


Bouteille d'azote
liquide

Pompe

Ordinateur

Figure 0-2 : Photo du dispositif expérimental.



1



2



3



4

Figure 0-3 : L'image 1 montre le Cryostat 4K d'Oxford Instruments et l'image 4 est la photo de la cellule porte échantillon. Et les images 2 et 3 montrent l'intérieur du cryostat et l'emplacement de la cellule porte échantillon en contact avec le doigt froid.

Nous observons et effectuons l'acquisition des images grâce à une caméra couleur DALSA Falcon 1.4M100 pouvant capturer 100 images par seconde. Nous extrayons

l'information contenue dans chaque pixel d'une image en couleur codée en 8bits dans chacun des trois canaux RGB (Rouge, Vert, Bleu). Chaque pixel d'un canal peut prendre une valeur entière comprise entre 0 et 256 représentant le niveau d'intensité du pixel. Ces informations nous permettent d'accéder à des paramètres clef pour la caractérisation et la quantification du taux de transformation d'un cristal au cours de la transition de spin. Pour cela nous déterminons la densité optique moyenne (équation (45)) d'un cristal à transition de spin suivant la relation entre les intensités moyennes des pixels du cristal et ceux du fond brillant :

$$DO_i(x, y, t) = -\log_{10} \left(\frac{I_i^{Cristal}}{I_i^{Fond}} \right) \quad (45)$$

où le petit « i » en indice représente une des trois composantes colorées (RGB).

Avec la détermination de la densité optique (DO), nous évaluons la fraction HS (n_{HS}) d'un monocristal au cours de la transition de spin qui est proportionnelle à densité optique du cristal suivant la relation (équation (46)). Ces traitements sont effectués suivant l'algorithme présenté dans la Figure 0-4.

$$n_{HS_i}(x, y, t) = \frac{DO_i(x, y, t) - DO_i(x, y, BS)}{DO_i(x, y, HS) - DO_i(x, y, BS)}, \quad (46)$$

où $DO_i(x, y, t)$ représente l'évolution temporelle de la densité optique moyenne dans un espace local de coordonnées (x, y) . $DO_i(x, y, BS)$ et $DO_i(x, y, HS)$ désignent respectivement la densité optique d'un cristal entièrement dans l'état BS et la densité optique d'un cristal entièrement dans l'état HS.

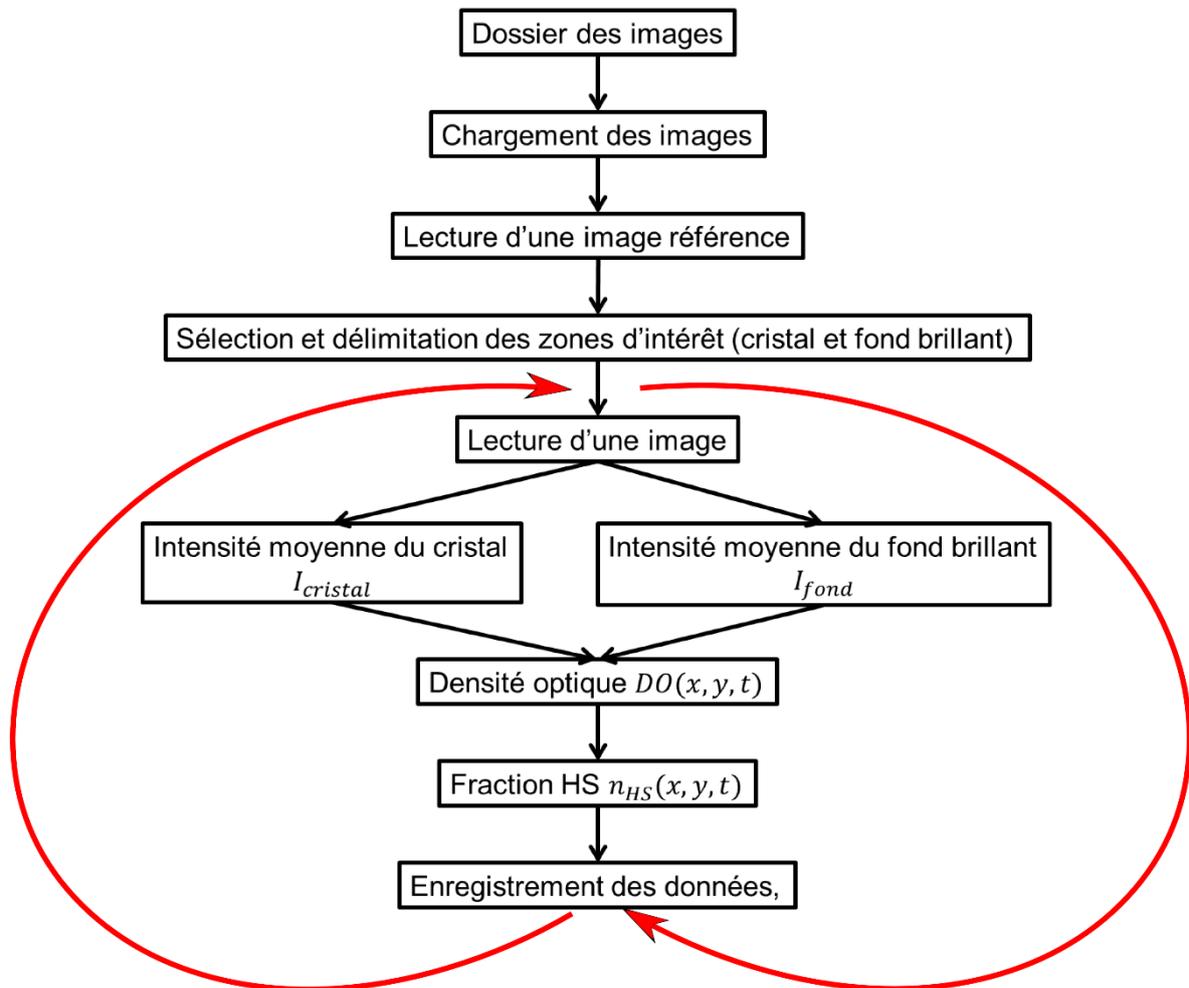


Figure 0-4 : Schéma du processus de traitement utilisé dans Matlab pour évaluer la fraction HS (n_{HS}) à partir des images enregistrées par la caméra du microscope optique.

Pour quantifier les données des images expérimentales du contrôle de l'interface HS/BS, nous avons développé l'algorithme présenté dans la Figure 0-5. Nous utilisons un autre procédé de traitement pour déterminer de manière précise la position de l'interface HS/BS au cours de la transition de spin et/ou au cours des processus photothermique de contrôle par un spot laser ou avec la lampe du microscope optique.

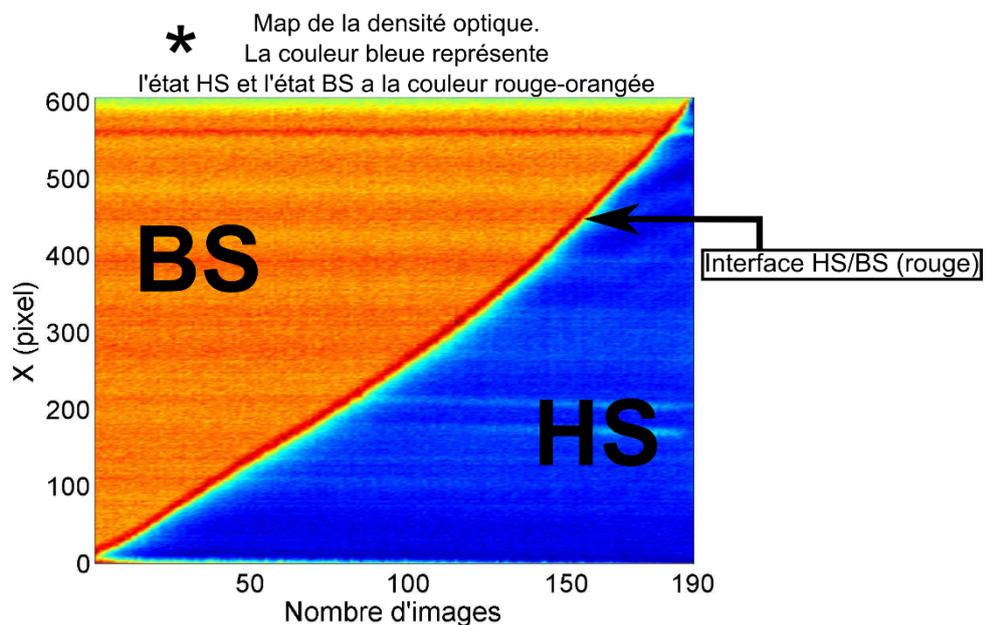
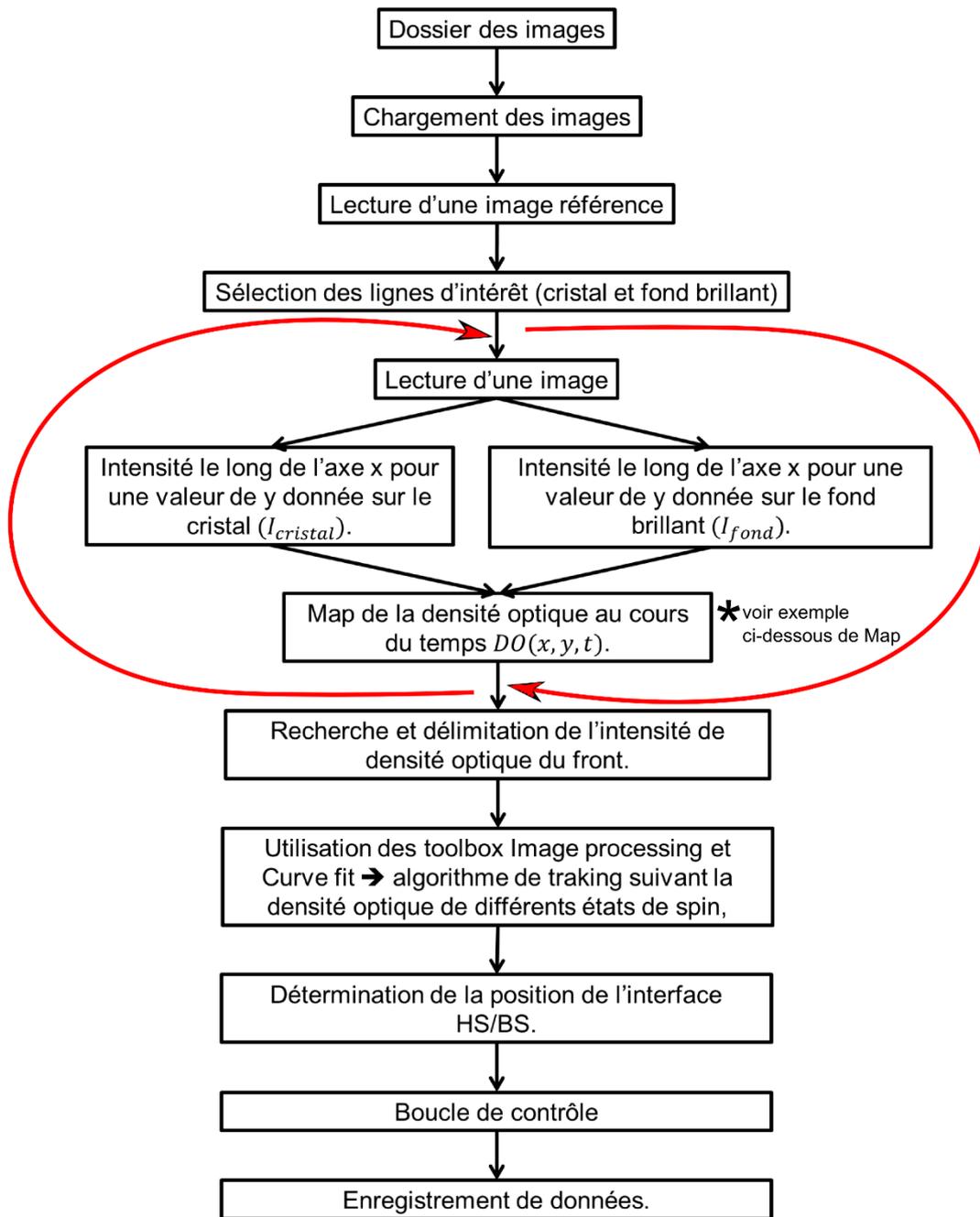


Figure 0-5 : Schéma du processus de traitement des images utilisé dans Matlab pour déterminer de manière précise la position de l'interface HS/BS. Exemple de cartographie de la densité optique d'un monocristal au cours de la transition de spin thermo-induite lors d'un chauffage (de BS vers HS).

Annexe II. Mesures magnétiques

1. Etude magnétique de la transition thermo-induite $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$

Dans cette partie nous présentons les résultats magnétiques obtenus par nos collaborateurs dans l'équipe de Guillaume Chastanet. Les mesures magnétiques du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ effectuées dans le noir (intensité lumineuse nulle) sur des cristaux fraîchement prélevés. La vitesse de balayage en température au cours des processus de refroidissement et de chauffage est de 1 K/mn. Nous observons que le premier cycle d'hystérèse est plus large que le second de 1,5 K. Une fois ce second cycle atteint, il reste stable au cours des cycles suivants.

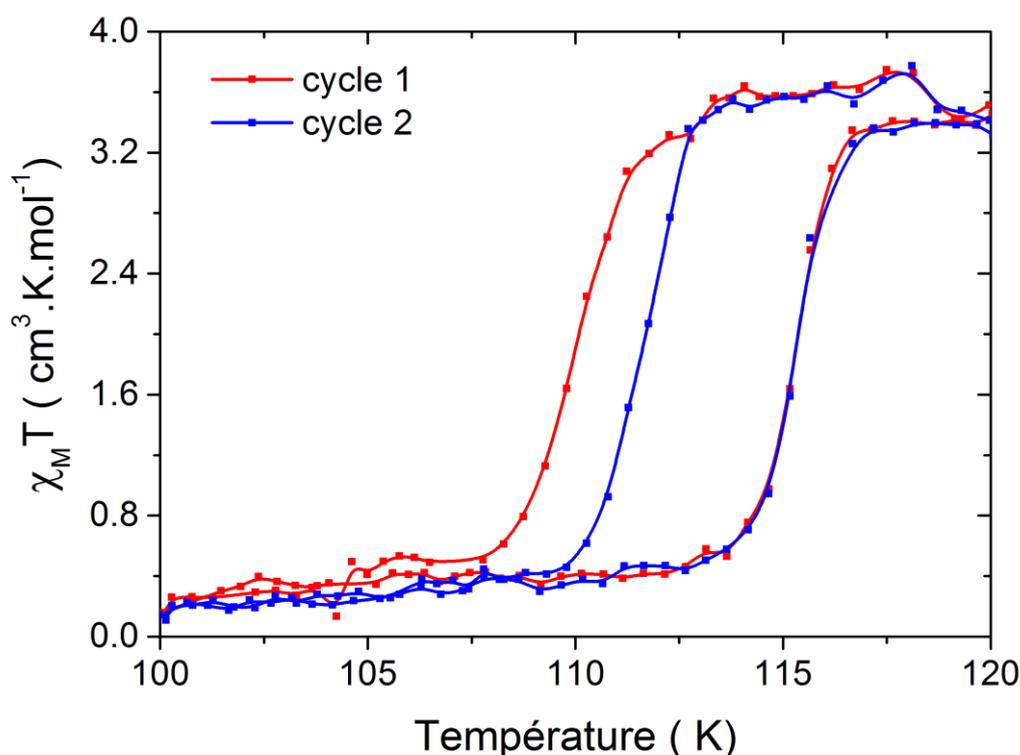


Figure 0-6 : Susceptibilité magnétique χ_T mesurée sur un ensemble de cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ avec une vitesse de balayage en température de 1 K/mn.

2. Effets de l'intensité de la lumière sur le cycle thermique.

Avec les mesures magnétiques effectuées sous différentes intensités lumineuses présentées dans la Figure 0-7, nous obtenons des cycles d'hystérésis qui ont quasiment la même largeur. Cependant, la position des cycles d'hystérésis thermique est affectée par l'irradiation lumineuse et elle se décale vers les basses températures.

Dans la Figure 0-8, nous présentons la dépendance des températures de transition en fonction de l'intensité d'irradiation lumineuse. Nous obtenons une diminution quasi-linéaire des températures de transitions lorsque l'intensité d'irradiation lumineuse des cristaux augmente.

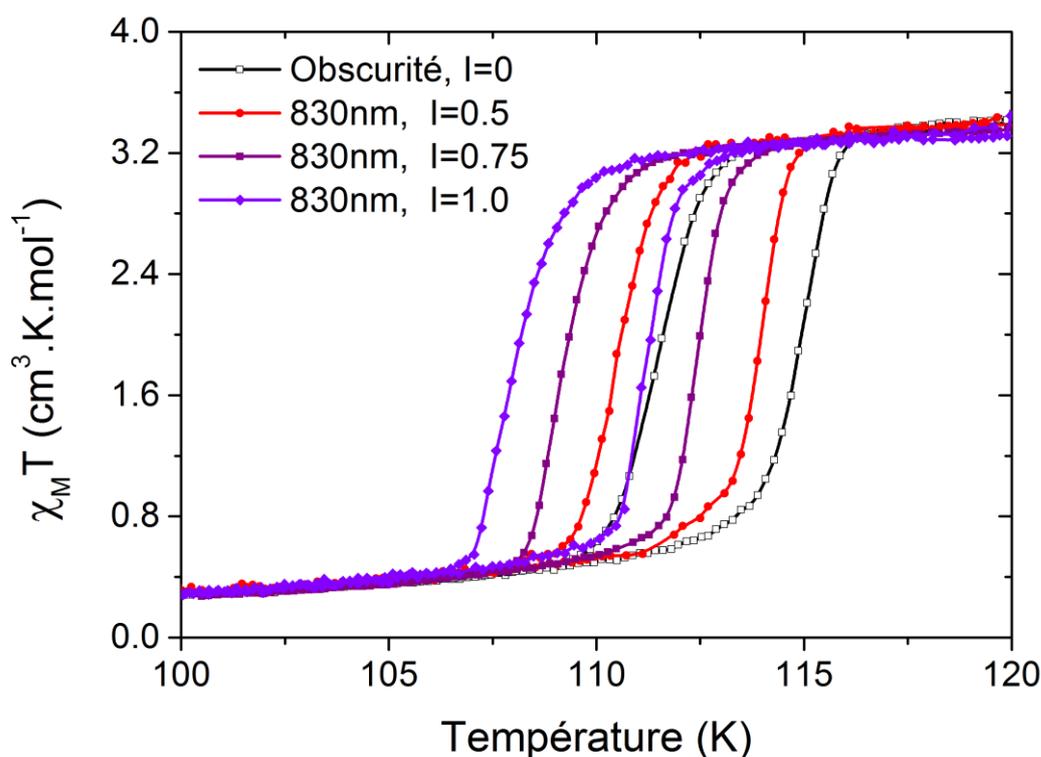


Figure 0-7 : Susceptibilité magnétique χ_T mesurée sur un ensemble de cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ à différentes intensités lumineuses avec une vitesse de balayage en température de 0,5 K/mn.

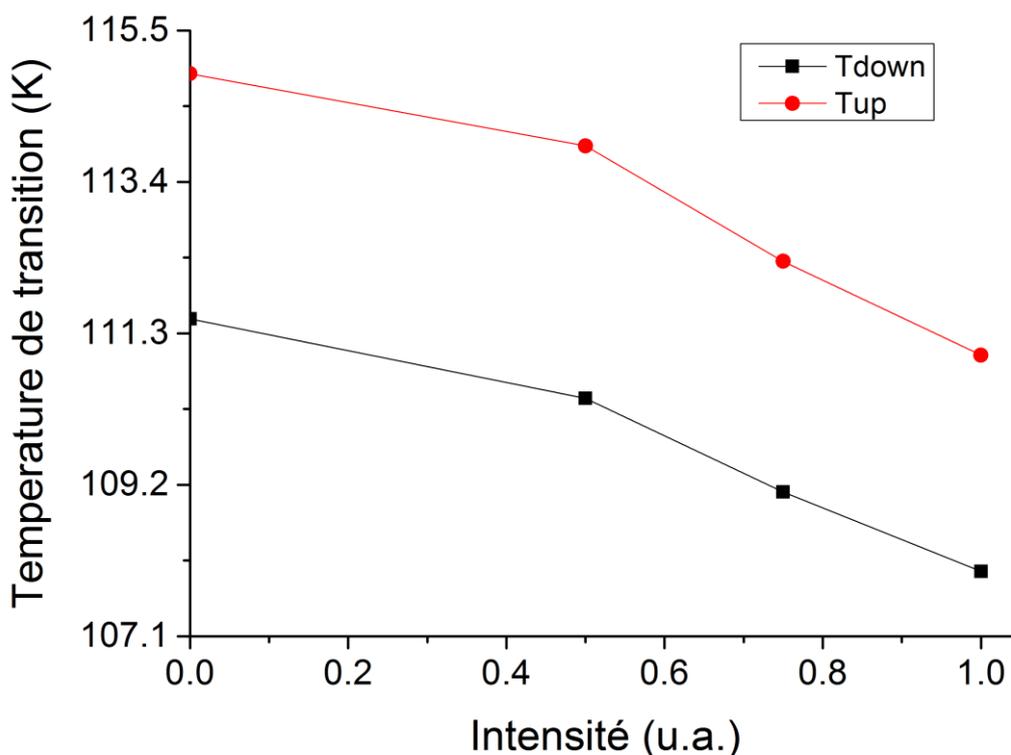


Figure 0-8 : Dépendance des températures de transition en fonction de l'intensité d'irradiation lumineuse. Les données sont issues de la Figure 0-7.

Avec la combinaison des études de magnétisme et de microscopie optique, nous avons pu confirmer la robustesse des monocristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$. Le changement du premier cycle d'hystérésis par rapport au second cycle de cristaux frais n'est pas dû à une détérioration des monocristaux subissant des commutations répétées qui conduisent à des cycles d'hystérésis différents. Il se pourrait pour les cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ que ces comportements soit dus à des contraintes créées et emmagasinées au cours de la nucléation des germes, et qui n'avaient pas été relaxées lors de la cristallisation des monocristaux.

Annexe III. Contrôle de l'interface HS/BS

Nous présentons des expériences de contrôle menées sur un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2]_2(\text{m-bpypz})$. Au départ, le cristal était totalement dans l'état BS à la température de 108K avant allumage du laser pour contrôler la dynamique de l'interface HS/BS. La procédure expérimentale utilisée ici est différente de celles présentées au chapitre 2, dans laquelle nous avons une interface immobile déjà créée (état bi-phasique) avec une intensité du laser nulle. Dans cette étude, nous avons, le monocristal initialement dans l'état BS ; l'apparition de domaine HS et la création de l'interface HS/BS sont réalisées grâce à la modulation de l'intensité du laser à une fréquence de 0,2Hz et une amplitude qui varie de 0 à 4,3mW. La modulation de de l'intensité du laser produit un effet photo-thermique qui entraine le mouvement de l'interface HS/BS, les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 0-9. Cette figure présente une partie des images enregistrées et la cartographie de la densité optique déterminée le long du cristal au cours du contrôle de la dynamique du front HS/BS. L'interface HS/BS effectue des oscillations périodiques de même fréquence que celle de l'excitation laser avec un certain retard d'environ 1,3s au chauffage et environ 3s au refroidissement. Pendant ces processus de chauffage et de refroidissement les vitesses de déplacement du front sont respectivement $76 \pm 2 \mu\text{m/s}$ et $13,7 \pm 0,1 \mu\text{m/s}$. Cela se traduit également par la dissymétrie de la courbe de la position de l'interface HS/BS représentée dans la Figure 0-10.

Dans ces investigations, nous n'observons pas une dérive prononcée de la position de l'interface HS/BS par rapport aux résultats précédents présentés dans le chapitre 2. La faible dérive de la position de l'interface HS/BS pourrait être due à un bon couplage entre le bain thermique et le cristal qui est très mince ($91 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$). La chaleur reçue par le cristal due à l'absorption du faisceau laser a été presque totalement transférée au bain thermique au fur et à mesure du processus photo-thermique, ainsi un bon équilibre s'est établi entre le monocristal et le bain thermique.

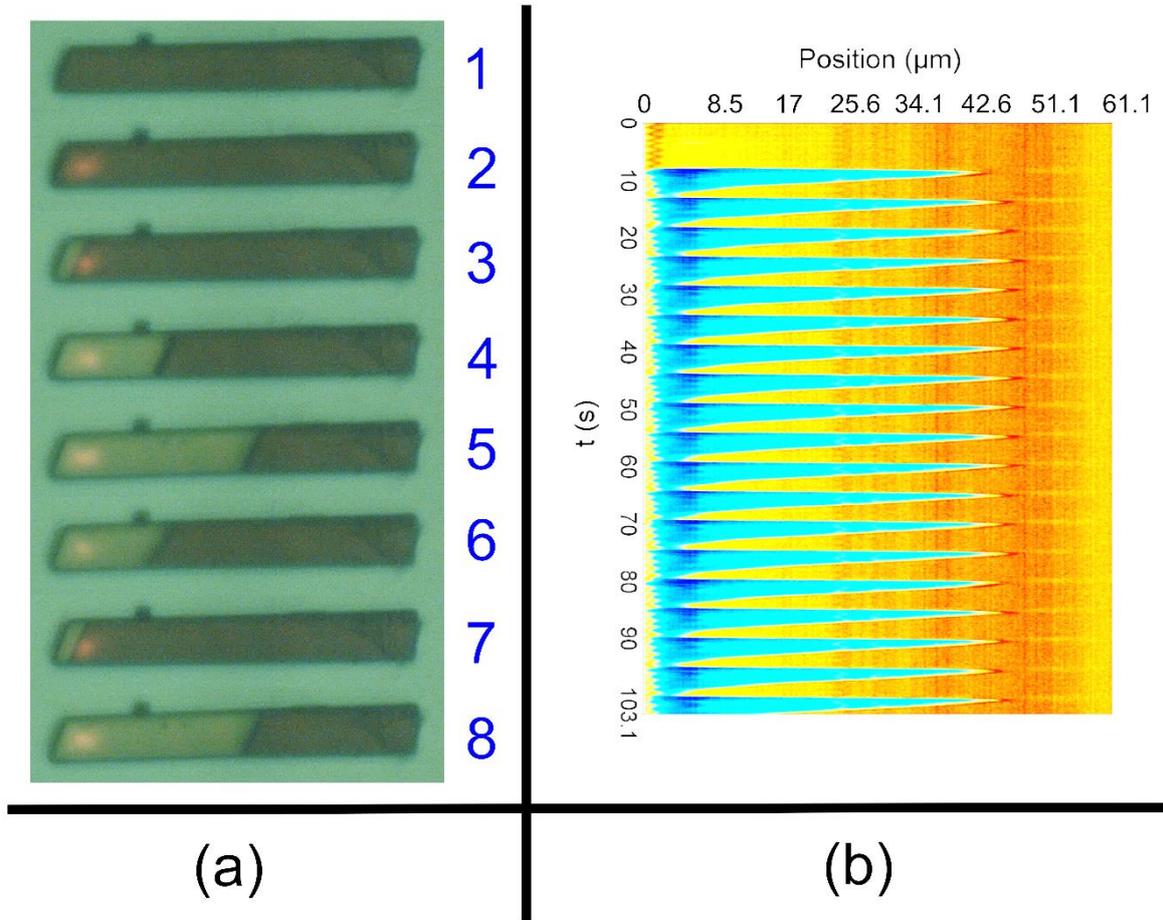


Figure 0-9 : Comportement spatio-temporel de l'interface HS/BS d'un monocristal sous un spot laser. (a) Sélection d'images d'un contrôle par un spot laser à 0,2Hz avec un bain thermique de 108K. Les images 1 à 8 sont respectivement prises au temps $t=0s$, 7,7s, 33s, 33,65s, 34,25s, 36s, 38,25s et 39,4s. (b) Cartographie de la densité optique au cours du temps le long du monocristal. Les couleurs bleue et rouge représentent l'état HS et l'état BS, respectivement.

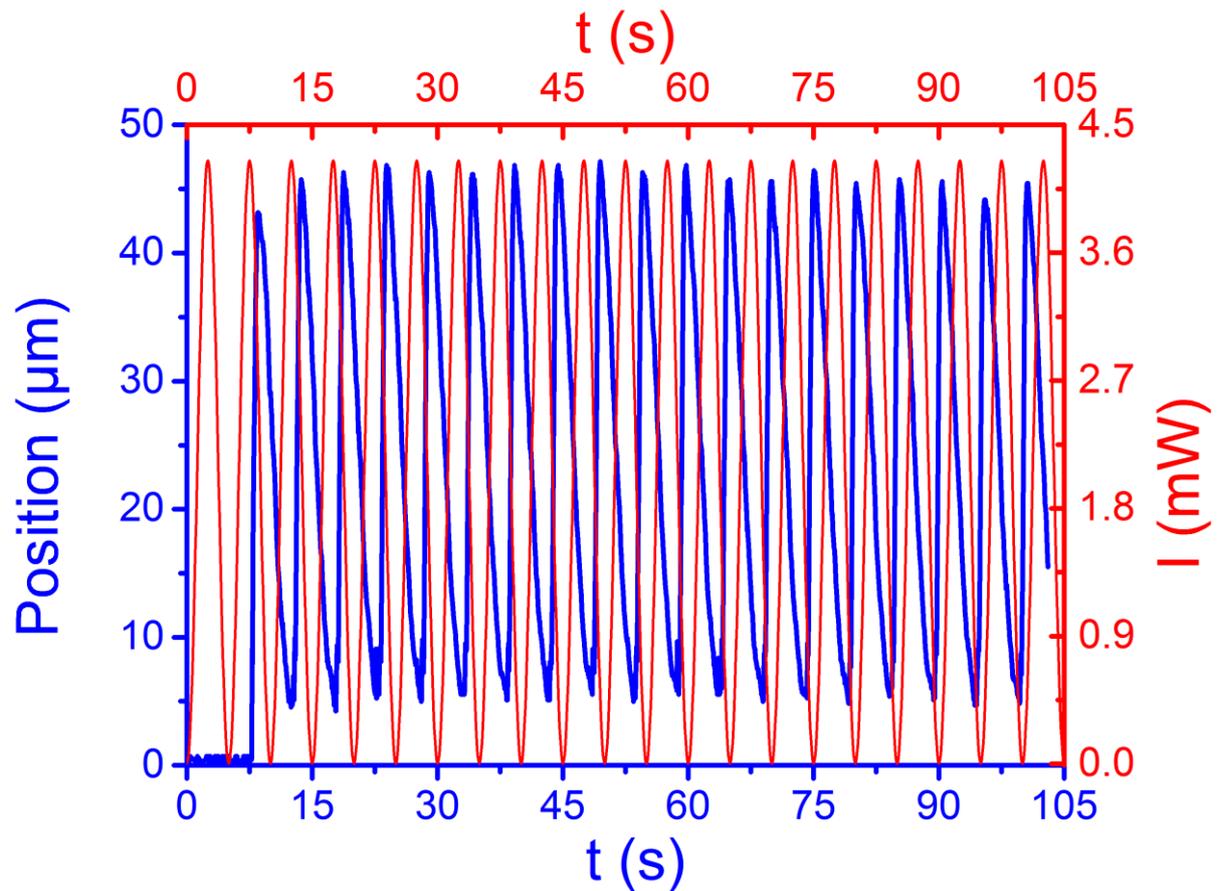


Figure 0-10 : Dépendance temporelle de la position de l'interface HS/BS (courbe bleue). La courbe rouge représente la modulation de l'intensité du laser à la fréquence de 0,2Hz et la température du bain est égale à 108K.

Liste des tableaux

Table 1-1 : Les différentes longueurs de liaison à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée. - 27 -

Table 3-1 : Distances à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée..... - 91 -

Table 3-2 : Les distances à l'équilibre des paires de premiers voisins déterminées à partir de structure cristalline du composé Fe(NCSe) [97]. - 112 -

Table 4-1 : Valeurs des paramètres de relaxation d'un monocristal composé Fe(NCSe) déterminées à partir de l'équation (42). J est le paramètre d'interaction, E_0 est la barrière d'énergie et k_0 est la fréquence du saut moléculaire entre HS et BS. - 135 -

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique.....	- 11 -
Figure 1-2 : Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états HS/BS fondamentaux.....	- 12 -
Figure 1-3 : Représentation schématique de (a) à (e) de la fraction HS en fonction de la température pour différents types de transitions de spin.	- 15 -
Figure 1-4 : Variation de la fraction HS en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ	- 19 -
Figure 1-5 : Représentation schématique de l'enthalpie libre G en fonction de la fraction HS pour différentes températures le long du cycle thermique pour $\Gamma > 2RT$	- 20 -
Figure 1-6 : Schéma des liaisons entre sites. (b) représente les liaisons entre le site (i, j) et ses premiers voisins et (c) celles avec ses seconds voisins.	- 26 -
Figure 1-7 : Nucléation et formation d'une interface HS/BS lors d'un processus de relaxation d'un état HS vers un état BS à basse température à T=1K (résultats adaptés de la référence [76]). La couleur bleue (respectivement rouge) représente l'état BS (respectivement HS). Les images A à F sont prises au temps Monte Carlo t=1, 200, 400, 500, 600 et 800 MCS.....	- 30 -
Figure 2-1 : Spectres d'absorption d'un monocristal de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, (a) 293K et (b) à 20K. Figure tirée et adaptée de l'article d'Andreas Hauser [88], de la thèse de Christian Chong et d'Ahmed Slimani [89, 90].	- 35 -
Figure 2-2 : Susceptibilité magnétique χT mesurée sur des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ dans un champ magnétique de 100mT avec une vitesse de balayage thermique de 3K/min au chauffage et au refroidissement. L'image incrustée à gauche est un zoom montrant le cycle d'hystérésis thermique (figure adaptée de la référence [91]).	- 36 -

- Figure 2-3 : Images d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{TPMA})\text{XBIM}](\text{ClO}_4)_2$ sous vide dans un cryostat avec un balayage thermique de 0,2K/min lors d'un refroidissement. - 37 -
- Figure 2-4 : Dépendances temporelles de la modulation de l'intensité lumineuse de la lampe du microscope optique..... - 38 -
- Figure 2-5 : Sélection d'images d'un cristal subissant une transition réversible sous les effets photo-thermiques de la lampe du microscope. Les images 1 à 7 sont prises respectivement au temps $t=0,1\text{s}$, 3s, 4s, 5s, 9s, 9,5s et 10s. Le cristal mesure environ $307\mu\text{m}$ de long et $34\mu\text{m}$ de large. - 39 -
- Figure 2-6 : Structure moléculaire bidimensionnel d'un feuillet du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Et entre chaque feuillet, nous avons des liaisons hydrogènes (figure adaptée de la thèse de Ahmed Slimani [89]). - 40 -
- Figure 2-7 : Sélection d'images de microscopie optique d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (incorporé dans de l'huile) lors de la transition de l'état HS vers l'état BS. Les images (a) et (f) montrent le cristal à la température ambiante ($T\sim 295\text{K}$) et à $T=260\text{K}$ (à la fin d'un cycle de transition thermique). Les images de (b) à (e) sont prises respectivement à la température 102,67K, 102,55K, 102,50K et 101,43K pendant un refroidissement avec un balayage thermique de 0,2K/min. La taille du cristal est d'environ $300\mu\text{m}$ de long et $150\mu\text{m}$ de large. Figure extraite de l'article Slimani et al [81]. - 41 -
- Figure 2-8 : Sélection d'images d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$ placé sous le vide dans le cryostat. Les images sont prises pendant un refroidissement (transition de l'état HS (transparent) vers l'état BS de couleur rousse) avec un balayage thermique de 0,2K/min et la transition dure environ 15,1s. - 43 -
- Figure 2-9 : Projection des différentes positions du front HS/BS (A) lors de la transition de spin sur l'image du monocristal (B) prise avant le début de la transition de spin. - 44 -
- Figure 2-10 : (a) et (b) représentent les structures moléculaires du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe}(\text{py})_2)_2(\text{m-bpypz})\}]$ dans l'état HS et BS (Adaptée de la thèse de Ahmed Slimani [89]). (c) Interactions entre les ligands bpypz de deux groupements moléculaires voisins à $T=296\text{K}$ (adaptée de la référence [94]). - 46 -
- Figure 2-11 : Sélection d'images d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe}(\text{py})_2)_2(\text{m-bpypz})\}]$ placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse

- de 2,47mW lors de la transition thermo-induite. Les images sont prises pendant la phase de chauffage avec un balayage thermique de 0,2K/min - 47 -
- Figure 2-12 : Fraction HS déduite de la mesure par microscopie optique au cours de la transition thermo-induite du monocristal présentée à la Figure 2-11. Les données numériques sont extraites des images en suivant l'évolution de la densité optique moyenne du cristal au cours de la transition thermique. - 48 -
- Figure 2-13 : Schéma d'un cristal dans un état diphasique HS et BS éclairé par la lumière du microscope et échangeant de la chaleur avec le bain thermique dans lequel il est plongé..... - 50 -
- Figure 2-14 : Evolutions thermiques de la fraction HS des cycles d'hystérésis extraites de l'évolution de la densité optique du cristal au cours de la transition thermique pour différentes puissances lumineuses à la vitesse de balayage thermique de 0,2K/min pour toutes les courbes. Remarquer le décalage important du cycle thermique vers les basses températures pour les fortes puissances. - 51 -
- Figure 2-15 : Dépendance des températures d'équilibre au chauffage et au refroidissement en fonction de la puissance lumineuse de la lampe du microscope. Les données sont issues de la Figure 2-14..... - 53 -
- Figure 2-16 : Sélection d'images de la propagation de l'interface HS/BS sous les effets photo-thermique de la lampe du microscope. Les images 1 à 4 sont prises respectivement au temps $t=719s$, $1148s$, $1451s$ et $1781s$ - 55 -
- Figure 2-17 : Dépendances temporelles de la modulation de l'intensité lumineuse (courbe en rouge) et de la réponse de la position de l'interface HS/BS (en bleu). Le cristal est plongé dans le bain thermique à la température d'équilibre 101K... - 56 -
- Figure 2-18 : Shéma du montage simplifié du contrôle par un spot laser..... - 59 -
- Figure 2-19 : Comportement spatio-temporel de l'interface HS/BS d'un monocristal sous un spot laser modulé à 0.1Hz , avec un bain thermique de 108K. Les images 1 à 4 sont respectivement prises au temps $t=9,2s$, $10,8s$, $12,4s$ et $18s$ - 59 -
- Figure 2-20 : Position de l'interface HS/BS au cours du temps (courbe bleue). La courbe rouge représente la modulation de l'intensité du laser à la fréquence de 0,1Hz et la température du bain est égale à 108K. La courbe noire en pointillés représente la position d'équilibre moyenne de l'interface HS/BS. - 61 -

- Figure 2-21 : Courbe d'excitation-réponse, montrant un comportement elliptique du déplacement du front HS/BS en fonction de l'intensité du laser. La courbe est déduite des données présentées dans la Figure 2-20..... - 62 -
- Figure 2-22 : Amplitude maximale de déplacement de l'interface HS/BS en fonction l'intensité du spot laser à la fréquence constante de 0,4Hz..... - 63 -
- Figure 2-23 : Les carrés noirs représentent l'amplitude maximale de déplacement maximal (ΔX_{max}) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation. L'amplitude de la modulation sinusoïdale de l'intensité du spot laser varie de 0,518mW à 4,86mW. La courbe linéaire en insert en haut à droite présente ΔX_{max} en fonction de l'inverse de la fréquence $1/\nu$ - 65 -
- Figure 2-24 : Schéma d'un monocristal éclairé par la lampe du microscope et excité par la modulation d'un spot au point x_0, y_0 - 67 -
- Figure 2-25 : (a) Position de l'interface HS/BS au cours du temps (courbe bleue), la courbe rouge représente la modulation en forme de créneau de l'intensité du laser à la fréquence de 0,1Hz. (b) Courbe d'excitation-réponse du déplacement de l'interface HS/BS en fonction de l'intensité du laser. La température initiale du bain est égale à 108K..... - 69 -
- Figure 2-26 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction de la température déduite de la solution homogène et stationnaire de l'équation (25). Les valeurs des paramètres sont égales à : $J = 155K, \Delta = 394K, g = 1097, T_{equi} = 2 \cdot \Delta \ln g = 112,6K, \alpha = 21s - 1, \rho = 0,51$ - 73 -
- Figure 2-27 : Cycles d'hystérésis stationnaires calculés avec des intensités différentes à partir de l'équation (27). Les valeurs des paramètres sont : $J = 155K, \Delta = 394K, g = 1097, T_{equi} = 2 \cdot \Delta \ln g = 112,6K, \alpha = 21s - 1, \rho = 0,51$ - 73 -
- Figure 2-28 : (a) sélection d'images de cartographie spatio-temporelles de l'aimantation du réseau $L_x = 60\mu m, L_y = 20\mu m$ sous l'effet de la lumière. Les zones en rouge et en bleue représentent respectivement les phases HS et BS. La croix de couleur blanche indique la position du faisceau laser de coordonnées $x_0 = 46\mu m$ et $y_0 = 10\mu m$. Les images sont prises au temps $t=18,1s, 18,7s, 19,3s$ et $20,6s$. (b) Cartographie spatio-temporelle de la température dans le réseau... - 75 -
- Figure 2-29 : La courbe bleue représente la position de l'interface HS/BS au cours du temps pour $TB = 105K$. La courbe rouge correspond à la modulation de l'intensité

- du laser à la fréquence de 0,4Hz. La courbe noire en pointillés représente la position d'équilibre moyenne de l'interface HS/BS. - 76 -
- Figure 2-30 : Courbe d'excitation-réponse avec un comportement presque elliptique du déplacement du front HS/BS en fonction de l'intensité du laser. - 77 -
- Figure 2-31 : Profil de l'aimantation en bleu et profil de la température le long de l'axe x du réseau (de taille $L_x = 60\mu m$, $L_y = 20\mu m$) et à la position $L_y = 10\mu m$. La courbe noire en pointillés représente la température d'équilibre du réseau. . - 78 -
- Figure 2-32 : Les cercles noirs représentent l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation. L'intensité de la modulation sinusoïdale du spot laser varie entre 1,44 μW à 274,41 μW . La courbe linéaire insérée en haut à droite de chaque figure représente ΔX en fonction de $1/\nu$. La position du faisceau laser de coordonnées $x_{laser} = 43\mu m$ et $y_{laser} = 10\mu m$ - 80 -
- Figure 2-33 : Les cercles noirs représente l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction de la fréquence de modulation. L'intensité de la modulation en créneau du spot laser varie entre 1,44 μW à 274,41 μW . La courbe linéaire insérée en haut à droite de chaque figure représente ΔX en fonction de $1/\nu$. La position du faisceau laser de coordonnées $x_{laser} = 43\mu m$ et $y_{laser} = 10\mu m$ - 81 -
- Figure 2-34 : Superposition des courbes de l'amplitude de déplacement (ΔX) de l'interface HS/BS en fonction des fréquences de modulations créneau et sinusoïdale avec une intensité de modulation variant entre 1,44 μW et 274,41 μW - 81 -
- Figure 3-1 : Schéma des liaisons entre le site (i, j) (sphère rouge) et ses premiers voisins (sphères grises) et ses seconds voisins (sphères bleues). - 89 -
- Figure 3-2 : Transition de spin thermique du premier ordre. (a) représente le cycle d'hystérésis thermique du réseau rectangulaire. La boucle d'hystérésis de la fraction HS en fonction de la température a une largeur de 83K. (b) corrélation entre la fraction HS (n_{HS}) et la moyenne du paramètre de réseau ($\langle d \rangle$) qui montre un comportement linéaire. - 94 -
- Figure 3-3 : Sélection d'images du réseau (bleu=BS et rouge=HS) au cours de la transition thermo-induite le long cycle d'hystérésis présenté à la Figure 3-2. (a) Pendant le processus de refroidissement, les images 1, 2, 3 et 4 sont prises

- respectivement à $T=200K$, $43K$, $36K$ et $1K$. (b) Au cours du chauffage, les images 4, 5, 6 et 1 correspondent à $T=1K$, 117 , $124K$ et $200K$ - 94 -
- Figure 3-4 : (a) Courbe de relaxation de l'état HS vers l'état BS en fonction du temps Monte Carlo (MCS). (b) Les images 1 à 6 du réseau sont prises en cours de relaxation ; elles correspondent respectivement au temps =5, 305, 323, 335, 355 et 501MCS. Nous y voyons la formation d'un domaine BS unique qui gagne tout le cristal. - 96 -
- Figure 3-5 : (a) Profils élastiques de l'interface le long de la direction x , ($j = Ny/2 = 10$) en cours de relaxation. (b) Représentation tridimensionnelle de l'interface élastique HS/BS à $t=330MCS$. Les zones bleue et rouge correspondent à l'état BS et HS, respectivement. - 98 -
- Figure 3-6 : (a) Schéma des liaisons entre le site (i, j) (sphère rouge) et ses premiers voisins (sphères grises) et ses seconds voisins (sphères bleues). (b) Réseau parallélogramme avec un angle $\theta = \pi/3$ par exemple. - 100 -
- Figure 3-7 : (a) Cycle d'hystérésis thermique du réseau (parallélogramme $\theta = \pi/3$). (b) et (c) montrent l'état du réseau au cours de la transition thermo-induite lors du processus de refroidissement et au chauffage, respectivement. Les couleurs rouge et bleue représentent respectivement l'état HS et l'état BS. Le long de la branche descendante, les images de 1 à 5 sont prises respectivement aux températures $T=200K$, $42K$, $30K$, $26 K$ et $1K$. (b) Au cours du chauffage, les images 5, 6, 7,8 et 1 correspondent à $T=1K$, 121 , $127K$, 134 et $200K$ - 101 -
- Figure 3-8 : (a) Courbe de relaxation de l'état HS vers l'état BS en fonction du temps Monte Carlo (MCS). (b) et (c) représentent respectivement l'état du réseau et la divergence du champ de déplacement au cours de la relaxation du système. Les images 1 à 6 de (b) et (c) sont prises respectivement au temps $MCS=37$, 149 , 221 , 281 , 351 et 499 - 103 -
- Figure 3-9 : (a) Profils élastiques donnant l'évolution spatiale dans la direction x de la distance entre deux sites successifs à différents instants au cours de la relaxation. (b) Représentation tridimensionnelle de l'interface élastique HS/BS à $t=299MCS$. La zone bleue représente le domaine BS et la zone rouge le domaines HS.- 104 -
-
- Figure 3-10 : Courbes de l'énergie élastique relaxée du réseau en fonction de l'angle Ψ de l'orientation de l'interface HS/BS ; pour réseau rectangulaire (a) et pour le

parallélogramme (b). $4,1 \cdot 10^4 MCSs$ ont été utilisés pour chaque simulation en vue d'atteindre l'équilibre mécanique. - 106 -

Figure 3-11 : Distribution de l'énergie élastique du système projetée sur le réseau discret après la relaxation mécanique du réseau pour différentes orientation de l'interface HS/BS. - 107 -

Figure 3-12 : Représentation schématique de l'interface électronique du système (pointillés rouges et particule de couleur grise) orientée respectivement avec un angle (a) $\Psi = 120^\circ$ et (b) $\Psi = 60^\circ$ où H et L représentent les états de spin HS et BS. Dans les deux cas ($\Psi = 120^\circ$ et $\Psi = 60^\circ$) le paramètre du réseau élastique du système est celui de l'état HS..... - 109 -

Figure 3-13 : Différentes orientations de l'interface de propagation HS/BS au cours de la transition de spin thermo-induite..... - 110 -

Figure 3-14 : Courbe de relaxation de l'énergie élastique moyenne par site pour différentes orientations de l'interface HS/BS ($\Psi = 60^\circ, 90^\circ$ et 120°). - 114 -

Figure 3-15 : Courbe de l'énergie élastique moyenne par site relaxée en fonction de l'orientation de l'interface au temps $t = 7 \cdot 10^5 MCSs$, montrant un profil en double puits prouvant le caractère bistable de l'orientation de l'interface HS/BS.... - 114 -

Figure 3-16 : Map de la répartition de l'énergie élastique dans le système au temps $t = 7 \cdot 10^5 MCSs$. La ligne en pointillé blanc représente la position de l'interface HS/BS..... - 115 -

Figure 3-17 : Courbes de relaxation de l'énergie élastique moyenne du système ayant deux interfaces parallèle et anti-parallèle pour des orientations du front HS/BS ($\Psi = 60^\circ$ et/ou 120°). Les courbes (a) et (b) sont calculées pour un système ayant un domaine BS au centre et un domaine HS au centre, respectivement. (c) représente les réseaux initiaux, les zones bleue et rouge correspondent aux phases BS et HS, respectivement. - 117 -

Figure 4-1 : Représentation schématique du diagramme de Jablonski adapté aux effets LIESST et reverse-LIESST prenant en compte des transferts de charges metal-ligand (MLCT). Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèche ondulées correspondent aux processus de relaxation. Figure adaptée des articles de Hauser [132, 140]. - 124 -

- Figure 4-2 : (a) Spectres optiques d'un monocristal du composé Fe(NCSe). (b) Images d'un monocristal (de taille d'environ $L=153,5\mu\text{m}$ et $l=11,8\mu\text{m}$) dans les états HS et BS prises à $T=295\text{K}$ et 90K , respectivement. - 127 -
- Figure 4-3 : Images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu\text{m}$ et $l=12\mu\text{m}$) du composé Fe(NCSe) au cours de la photo-excitation à une température de 30K avec $\lambda = 600\text{nm}$. Les images de 1 à 4 sont respectivement prises aux temps $t_1=0\text{s}$ (état BS), $t_2=94,5\text{s}$, $t_3=218,05\text{s}$ et $t_4=413,85\text{s}$ (état HS)..... - 128 -
- Figure 4-4 : Evolution de la fraction HS (n_{HS}) au cours de la photo-excitation de l'état BS vers l'état HS. (a) Courbe de la fraction HS en fonction du temps à la température $T = 30\text{K}$ et $\lambda = 600\text{nm}$ et 450nm . Les points de 1 à 4 indiquent les positions des images de la Figure 4-3 prises au cours de la photo-excitation de BS vers HS avec $\lambda = 600\text{nm}$. (b) Dépendance temporelle de la fraction HS mesurée à $T = 20\text{K}$ et $T = 30\text{K}$ pour $\lambda = 450\text{nm}$ - 130 -
- Figure 4-5 : (a) Evolution temporelle isotherme ($T = 55\text{K}, 58, 60\text{K}$) de la fraction HS au cours de la relaxation à partir d'un état HS photo-induit. (b) Images prises au cours de la relaxation à 55K , dont les captures 1 à 3 correspondent respectivement aux temps $t_1=0\text{s}$ (état HS), $t_2=286,4\text{s}$ et $t_3=383\text{s}$ (état BS). Le cristal mesure environ $L=113,6\mu\text{m}$ de long et $l=10,4\mu\text{m}$ pour la partie la plus large..... - 132 -
- Figure 4-6 : (a) Taux de transition en fonction de la fraction HS n_{HS} montrant un comportement linéaire entre l'intervalle $n_{HS} = 0,1$ et $n_{HS} = 0,8$. (b) Courbe de la dépendance thermique de l'interaction effective, J (du modèle d'Ising). (c) $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour $n_{HS} = 0,5$ dont la pente donne E_0 (voir équation (44)).- 134 -
-
- Figure 4-7 : Cycle LITH (cycle thermique photo-induit) d'un monocristal du composé Fe(NCSe) sous irradiation lumineuse à $\lambda = 550\text{nm}$ - 137 -
- Figure 4-8 : Sélection d'images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu\text{m}$ et $l=12,21\mu\text{m}$) du composé Fe(NCSe) le long du cycle LITH (Figure 4-7) de 60K à 20K puis de 25K à 75K avec un balayage thermique de $0,25\text{K}/\text{min}$. (a) Les images 1 à 5 sont prise au cours du processus de refroidissement et elles correspondent respectivement à la température $T = 60\text{K}, 40,33\text{K}, 38,16\text{K}, 37,37\text{K}$ et $34,22\text{K}$. (b) Images du cristal (1 à 5) pendant le processus de chauffage correspondant respectivement à $T = 30\text{K}, 48,05\text{K}, 53,56\text{K}, 55,56\text{K}$ et $56,7\text{K}$. Remarquer l'absence de domaines. - 137 -

Figure 4-9 : Cycle LITH d'un monocristal du composé Fe(NCSe) irradié en permanence avec la lumière blanche de la lampe du microscope (lampe à arc Xénon, Ushio UXL-75XO, 75W, V=14V et I=5,4A). - 139 -

Figure 4-10 : Images d'un monocristal du composé Fe(NCSe) montrant une structuration spatiale au cours du processus de refroidissement à très basse température avec une vitesse de balayage de 0,25K/min. Les images 1 à 6 correspondent aux températures $T = 60K, 58,22K, 57,26K, 56,69K, 54,97K$ et $53,07K$. L'intensité de la lampe était de 22,23mW. - 141 -

Figure 4-11 : Images de trois monocristaux du composé Fe(NCSe) se structurant de manière différente au cours du processus de refroidissement (65K à 30 avec une vitesse de balayage de 1K/min). Les images 4 à 6 sont enregistrées respectivement à des températures $T = 56,77K, 53,30K$ et $48,44K$ - 142 -

Figure 4-12 : Réapparition des structures après un temps d'irradiation donné à température fixe $T = 55K$. Les images 1 à 5 correspondent respectivement aux temps d'enregistrement $t=0s, 453,8s, 459,3s, 540,8s$ et $600,9s$. Les images 6 à 10 sont respectivement prises aux temps $t=833,7s, 878,9s, 895,5s, 950,7s$ et $1041,3s$. A partir de 400s jusqu'à 453,9s le cristal est dans l'obscurité (avec une intensité lumineuse faible). Et de 454s à la fin de l'expérience le cristal est irradié par une forte puissance lumineuse de la lampe du microscope optique (22,23mW). - 144 -

Figure 0-1 : Image du microscope optique Nikon Eclipse LV100 POL (extraite de la brochure du fabricant Nikon). - 3 -

Figure 0-2 : Photo du dispositif expérimental. - 4 -

Figure 0-3 : L'image 1 montre le Cryostat 4K d'Oxford Instruments et l'image 4 est la photo de la cellule porte échantillon. Et les images 2 et 3 montrent l'intérieur du cryostat et l'emplacement de la cellule porte échantillon en contact avec le doigt froid. - 5 -

Figure 0-4 : Schéma du processus de traitement utilisé dans Matlab pour évaluer la fraction HS (n_{HS}) à partir des images enregistrées par la caméra du microscope optique. - 7 -

Figure 0-5 : Schéma du processus de traitement des images utilisé dans Matlab pour déterminer de manière précise la position de l'interface HS/BS. Exemple de

cartographie de la densité optique d'un monocristal au cours de la transition de spin thermo-induite lors d'un chauffage (de BS vers HS). - 9 -

Figure 0-6 : Susceptibilité magnétique χT mesurée sur un ensemble de cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ avec une vitesse de balayage en température de 1 K/mn..... - 10 -

Figure 0-7 : Susceptibilité magnétique χT mesurée sur un ensemble de cristaux du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ à différentes intensités lumineuses avec une vitesse de balayage en température de 0,5 K/mn. - 11 -

Figure 0-8 : Dépendance des températures de transition en fonction de l'intensité d'irradiation lumineuse. Les données sont issues de la Figure 0-7. - 12 -

Figure 0-9 : Comportement spatio-temporel de l'interface HS/BS d'un monocristal sous un spot laser. (a) Sélection d'images d'un contrôle par un spot laser à 0,2Hz avec un bain thermique de 108K. Les images 1 à 8 sont respectivement prises au temps $t=0\text{s}$, 7,7s, 33s, 33,65s, 34,25s, 36s, 38,25s et 39,4s. (b) Cartographie de la densité optique au cours du temps le long du monocristal. Les couleurs bleue et rouge représentent l'état HS et l'état BS, respectivement. - 14 -

Figure 0-10 : Dépendance temporelle de la position de l'interface HS/BS (courbe bleue). La courbe rouge représente la modulation de l'intensité du laser à la fréquence de 0,2Hz et la température du bain est égale à 108K..... - 15 -

Liste des annexes

Annexe I.	Dispositif expérimental	- 2 -
Annexe II.	Mesures magnétiques	- 10 -
Annexe III.	Contrôle de l'interface HS/BS.....	- 13 -

Bibliographie

Bibliographie

1. Cambi, L. and L. Szegö, *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1931. **64**(10): p. 2591-2598.
2. Cambi, L. and L. Szegö, *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.)*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1933. **66**(5): p. 656-661.
3. Cambi, L. and L. Malatesta, *Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1937. **70**(10): p. 2067-2078.
4. Cambi, L. and A. Cagnasso, *Iron dithiocarbamates and nitroso dithiocarbamates*. Atti R. Accad. Naz. Lincei, 1931. **13**: p. 809-813.
5. Griffith, J.S., *On the Magnetic Properties of Some Haemoglobin Complexes*. Vol. 235. 1956. 23-36.
6. Stoufer, R.C. and D.H. Busch, *Complexes of Biacetyldihydrazone and Pyridinalhydrazones with Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II)*. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(23): p. 6016-6019.
7. Ballhausen, C.J. and A.D. Liehr, *Some Comments on the Anomalous Magnetic Behavior of Certain Ni(II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(3): p. 538-542.
8. Stoufer, R.C., D.H. Busch, and W.B. Hadley, *UNUSUAL MAGNETIC PROPERTIES OF SOME SIX-COÖRDINATE COBALT(II) COMPLEXES¹ — ELECTRONIC ISOMERS*. Journal of the American Chemical Society, 1961. **83**(17): p. 3732-3734.
9. Baker, W.A. and H.M. Bobonich, *Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II)*. Inorganic Chemistry, 1964. **3**(8): p. 1184-1188.
10. Ewald, A.H., et al., *Anomalous Behaviour at the 6A₁ – 2T₂ Crossover in Iron (III) Complexes*. Vol. 280. 1964. 235-257.
11. Garcia, Y. and P. Gülich, *Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds*. 2004. **234**: p. 49-62.
12. Maddock, A.G. and J.J. Schleiffer, *Spin cross-over and the Mössbauer emission spectrum of cobalt-57-labelled di-isothiocyanatobis(1,10-phenanthroline)-iron(II) and -cobalt(II)*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1977(7): p. 617.
13. Halepoto, D.M., et al., *Spin crossover in chromium(II) complexes and the crystal and molecular structure of the high spin form of bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]di-iodochromium(II)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989(18): p. 1322-1323.
14. König, E., *Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes*, in *Complex Chemistry*. 1991, Springer Berlin Heidelberg. p. 51-152.
15. Gülich, P., *Spin crossover in iron(II)-complexes*, in *Metal Complexes*. 1981, Springer Berlin Heidelberg. p. 83-195.

16. Gütlich, P., A. Hauser, and H. Spiering, *Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1994. **33**(20): p. 2024-2054.
17. Sorai, M. and S. Seki, *Phonon coupled cooperative low-spin high-spin 1A1 \rightleftharpoons HIGH-SPIN 5T2, TRANSITION IN [Fe(phen),(NCS)2 AND [Fe(phen)2(NCSe)2] CRYSTALS*. J. Phys. Chm. Solids, 1974. **35**: p. 555-570.
18. Garcia, Y., et al., *Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks*. 2004. **233**: p. 229-257.
19. Real, J.A., A.B. Gaspar, and M.C. Munoz, *Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials*. Dalton Trans, 2005(12): p. 2062-79.
20. Kuroda-Sowa, T., et al., *Effects of weak interactions on spin crossover properties of iron(II) complexes with extended π -conjugated Schiff-base ligands*. Polyhedron, 2011. **30**(18): p. 3189-3192.
21. Shatruk, M., et al., *Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **289-290**(0): p. 62-73.
22. Real, J.A., et al., *Communication between iron(II) building blocks in cooperative spin transition phenomena*. Coordination Chemistry Reviews, 2003. **236**(1-2): p. 121-141.
23. Murray, K.S. and C.J. Kepert, *Cooperativity in Spin Crossover Systems: Memory, Magnetism and Microporosity*. 2004. **233**: p. 195-228.
24. Nowak, R., et al., *Slow Self-Assembly Favors Hysteresis above Room Temperature for an Iron(II) 1D-Chain Spin-Crossover Complex*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2013. **2013**(5-6): p. 975-983.
25. Money, V.A., et al., *Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar $T_{1/2}$ and T (LIESST)*. Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(19): p. 5503-5514.
26. De Gaetano, Y., et al., *Ligand-Induced Distortions and Magneto-Structural Correlations in a Family of Dinuclear Spin Crossover Compounds with Bipyridyl-Like Bridging Ligands*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2013. **2013**(5-6): p. 1015-1023.
27. Shepherd, H.J., et al., *Pressure-induced two-step spin transition with structural symmetry breaking: X-ray diffraction, magnetic, and Raman studies*. Physical Review B, 2011. **84**(14): p. 144107.
28. R. JAKOBI, H.S.a.P.G., *Thermodynamics of the spin transition in [FexZn1-x(2-pic)3]Cl2 · EtOH*. J. Phys. Chem. Solids, 1992. **53**(2): p. 267-275.
29. C. P. KÖHLER, R.J., E. MEISSNER, L.WIEHL, H. SPIERING and P. GÜTLICH, *Nature of the phase transition in spin crossover compounds C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner*. 1. Phw. Chem. Solids, 1990. **51**(3): p. 239-247.
30. Sciortino, N.F., et al., *Hysteretic three-step spin crossover in a thermo- and photochromic 3D pillared Hofmann-type metal-organic framework*. Angew Chem Int Ed Engl, 2012. **51**(40): p. 10154-8.
31. Shepherd, H.J., et al., *Structural origin of the gradual spin transition in a mononuclear iron(II) complex*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(2): p. 193-197.
32. Takahashi, K., et al., *Mechanism of reversible spin transition with a thermal hysteresis loop in [FeIII(qsal)2][Ni(dmise)2] · 2CH3CN: Selenium analogue of*

- the precursor of an Fe(III) spin-crossover molecular conducting system.* Polyhedron, 2009. **28**(9–10): p. 1776-1781.
33. Romstedt, H., H. Spiering, and P. Gütllich, *Modelling of two step high spin \Rightarrow low spin transitions using the cluster variation method.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998. **59**(8): p. 1353-1362.
 34. Matouzenko, G.S., et al., *A Two-Step Spin Transition and Order–Disorder Phenomena in the Mononuclear Compound [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂.* 2006: Weinheim. p. 2671-2682.
 35. Chernyshov, D., et al., *Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound-uncovering the nature of the intermediate phase of [Fe(2-pic)3]Cl₂.EtOH.* Angew Chem Int Ed Engl, 2003. **42**(32): p. 3825-30.
 36. Pillet, S., et al., *Multimetastability, phototrapping, and thermal trapping of a metastable commensurate superstructure in a Fe(II) spin-crossover compound.* Physical Review B, 2012. **86**(6): p. 064106-064117.
 37. Marino, A., et al., *Out-of-equilibrium dynamics of photoexcited spin-state concentration waves.* Faraday Discuss, 2015. **177**: p. 363-79.
 38. Paez-Espejo, M., M. Sy, and K. Boukheddaden, *Elastic Frustration Causing Two-Step and Multistep Transitions in Spin-Crossover Solids: Emergence of Complex Antiferroelastic Structures.* J Am Chem Soc, 2016. **138**(9): p. 3202-10.
 39. Li, Z.Y., et al., *Multi-step spin crossover accompanied by symmetry breaking in an Fe(III) complex: crystallographic evidence and DFT studies.* Chemistry, 2013. **19**(39): p. 12948-52.
 40. Fedauoi, D., et al., *Complexation of 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridine–Bis(thiocyanato)iron(II) with a Bridging 4,4'-Bipyridine: A New Example of a Dinuclear Spin Crossover Complex.* European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(7): p. 1022-1026.
 41. Mikolasek, M., et al., *Finite size effects in molecular spin crossover materials.* New Journal of Chemistry, 2014. **38**(5): p. 1834-1839.
 42. Neville, S.M., et al., *Light-Induced Stored Information in Nanoparticles.* 2010: Weinheim. p. 282-288.
 43. Sorai, M. and S. Seki, *Phonon coupled cooperative low-spin 1A₁ high-spin 5T₂ transition in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] crystals.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1974. **35**(4): p. 555-570.
 44. Zimmermann, R. and E. König, *A model for high-spin/low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1977. **38**(7): p. 779-788.
 45. Eshelby, J.D., *The Continuum Theory of Lattice Defects*, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, Editors. 1956, Academic Press. p. 79-144.
 46. Boukheddaden, K., et al., *Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach.* Physical Review B, 2000. **62**(22): p. 14796-14805.
 47. Slimani, A., et al., *Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids: Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition.* Physical Review B, 2013. **87**(1): p. 014111-014121.
 48. Slichter, C.P. and H.G. Drickamer, *Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron.* The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(5): p. 2142-2160.

49. Drickamer, H.G. and C.W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, ed. S.I.C. PHYSICS. 1973, London: Chapman and Hall.
50. Sorai, M. and S. Seki, *Magnetic Heat Capacity Due to Cooperative Low-Spin $1A_1 \rightleftharpoons$ High-Spin $5T_2$ Transition in $Fe(phen)_2(NCS)_2$ Crystal*. Journal of the Physical Society of Japan, 1972. **33**(2): p. 575-575.
51. Pillet, S., J. Hubsch, and C. Lecomte, *Single crystal diffraction analysis of the thermal spin conversion in $[Fe(btr)_2(NCS)_2](H_2O)$: evidence for spin-like domain formation*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2004. **38**(4): p. 541-552.
52. Chong, C., et al., *The kinetics features of a thermal spin transition characterized by optical microscopy on the example of $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2$ single crystals: Size effect and mechanical instability*. Chemical Physics Letters, 2011. **504**(1-3): p. 29-33.
53. Varret, F., et al., *The propagation of the thermal spin transition of $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ single crystals, observed by optical microscopy*. New Journal of Chemistry, 2011. **35**(10): p. 2333-2340.
54. Spiering, H., et al., *The effect of the lattice expansion on high spin \rightleftharpoons low spin transitions*. Chemical Physics, 1982. **68**(1-2): p. 65-71.
55. Ohnishi, S. and S. Sugano, *Strain interaction effects on the high-spin-low-spin transition of transition-metal compounds*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1981. **14**(1): p. 39.
56. Bak, P., et al., *Aggregate fluctuations from independent sectoral shocks: self-organized criticality in a model of production and inventory dynamics*. Ricerche Economiche, 1993. **47**(1): p. 3-30.
57. Domany, E. and W. Kinzel, *Equivalence of Cellular Automata to Ising Models and Directed Percolation*. Physical Review Letters, 1984. **53**(4): p. 311-314.
58. Onsager, L., *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*. Physical Review, 1944. **65**(3-4): p. 117-149.
59. Varret, F., et al., *The Ising-like model applied to switchable inorganic solids: discussion of the static properties*. Comptes Rendus Chimie, 2003. **6**(3): p. 385-393.
60. Rotaru, A., et al., *Calorimetric measurements of diluted spin crossover complexes $[Fe_xM_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ with $M = Mn, Ni, Zn$ and Ni* . Polyhedron, 2009. **28**(13): p. 2531-2536.
61. Bolvin, H. and O. Kahn, *Ising model for low-spin high-spin transitions in molecular compounds; within and beyond the mean-field approximation*. Chemical Physics, 1995. **192** p. 295-305.
62. Fujimoto, M., *The Physics of Structural Phase Transitions*. 1997, Springer Science+Business Media, LLC.
63. Romstedt, H., A. Hauser, and H. Spiering, *High-spin \rightarrow low-spin relaxation in the two-step spin-crossover compound $[Fe(pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$ ($pic = 2$ -picolylamine)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998. **59**(2): p. 265-275.
64. Muraoka, A., et al., *Two-dimensional Ising-like model with specific edge effects for spin-crossover nanoparticles: A Monte Carlo study*. Physical Review B, 2011. **84**(5).
65. Linares, J., E. Coddjovi, and Y. Garcia, *Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection*. Sensors (Basel), 2012. **12**(4): p. 4479-92.

66. Boukheddaden, K., et al., *Dynamical Ising-like model for the two-step spin-crossover systems*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(10): p. 7103.
67. Enachescu, C., et al., *Cluster evolution in spin crossover systems observed in the frame of a mechano-elastic model*. EPL (Europhysics Letters), 2010. **91**(2): p. 27003.
68. Watanabe, H., et al., *Dynamical separation of spin and lattice degrees of freedom in the relaxation process from the photo-induced state*. EPL (Europhysics Letters), 2011. **96**(1): p. 17004-17010.
69. Enachescu, C., et al., *Monte Carlo Metropolis study of cluster evolution in spin-crossover solids within the framework of a mechanoelastic model*. Physical Review B, 2012. **86**(5).
70. Nishino, M., et al., *Intrinsic effects of the boundary condition on switching processes in effective long-range interactions originating from local structural change*. Physical Review B, 2010. **82**(2).
71. Nishino, M., et al., *Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions*. Sci Rep, 2011. **1**: p. 162-167.
72. Boukheddaden, K., *Monte Carlo investigations on surface elastic energy of spin-crossover solids: Direct access to image pressure and the Eshelby constant*. Physical Review B, 2013. **88**(13): p. 134105.
73. Kamel, B. and B.-R. Aurélien, *Towards the elastic properties of 3D spin-crossover thin films: Evidence of buckling effects*. EPL (Europhysics Letters), 2013. **103**(2): p. 26005.
74. Nishino, M., et al., *Crossover of the roughness exponent for interface growth in systems with long-range interactions due to lattice distortion*. Physical Review B, 2013. **88**(9).
75. Oubouchou, H., A. Slimani, and K. Boukheddaden, *Interplay between elastic interactions in a core-shell model for spin-crossover nanoparticles*. Physical Review B, 2013. **87**(10).
76. Slimani, A., et al., *Properties of the low-spin high-spin interface during the relaxation of spin-crossover materials, investigated through an electro-elastic model*. The Journal of Chemical Physics, 2013. **139**(19): p. 194706.
77. Miyashita, S., et al., *Realization of the mean-field universality class in spin-crossover materials*. Physical Review B, 2008. **77**(1): p. 014105.
78. Nishino, M., K. Boukheddaden, and S. Miyashita, *Molecular dynamics study of thermal expansion and compression in spin-crossover solids using a microscopic model of elastic interactions*. Physical Review B, 2009. **79**(1).
79. Boukheddaden, K., S. Miyashita, and M. Nishino, *Elastic interaction among transition metals in one-dimensional spin-crossover solids*. Physical Review B, 2007. **75**(9).
80. Nicolazzi, W., S. Pillet, and C. Lecomte, *Two-variable anharmonic model for spin-crossover solids: A like-spin domains interpretation*. Physical Review B, 2008. **78**(17).
81. Slimani, A., et al., *Visualization and quantitative analysis of spatiotemporal behavior in a first-order thermal spin transition: A stress-driven multiscale process*. Physical Review B, 2011. **84**(9): p. 094442-094450.
82. Slimani, A., et al., *Velocity of the high-spin low-spin interface inside the thermal hysteresis loop of a spin-crossover crystal, via photothermal control of the interface motion*. Phys Rev Lett, 2013. **110**(8): p. 087208-087213.

83. D'Avino, G., A. Painelli, and K. Boukheddaden, *Vibronic model for spin crossover complexes*. Physical Review B, 2011. **84**(10).
84. Kambara, T., *The Effect of Iron Concentration on the High-Spin \rightleftharpoons Low-Spin Transitions in Iron Compounds*. Journal of the Physical Society of Japan, 1980. **49**(5): p. 1806-1811.
85. Biernacki, S.W. and B. Clerjaud, *Thermally driven low-spin/high-spin phase transitions in solids*. Physical Review B, 2005. **72**(2).
86. Klinduhov, N. and K. Boukheddaden, *Vibronic Theory of Ultrafast Intersystem Crossing Dynamics in a Single Spin-Crossover Molecule at Finite Temperature beyond the Born-Oppenheimer Approximation*. J Phys Chem Lett, 2016. **7**(4): p. 722-7.
87. Cailleau, H., et al., *PIPT from the Beginning to Future*. Acta Physica Polonica A, 2012. **121**(2): p. 297-306.
88. Hauser, A., *Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds*. Coordination Chemistry Reviews, 1991. **111**: p. 275-290.
89. Slimani, A., *Thèse: Aspects spatio-temporels de la transition de spin : Étude par microscopie optique et modèle électro-élastique*. 2012, Versailles (UVSQ).
90. Chong, C., *Thèse: Observations et modélisation d'effets d'auto-organisation dans les solides thermo et photocommutables*. 2010, Versailles (UVSQ).
91. Phan, H.V., et al., *Heteroleptic FeII Complexes of 2,2'-Biimidazole and Its Alkylated Derivatives: Spin-Crossover and Photomagnetic Behavior*. Chemistry - A European Journal, 2012. **18**(49): p. 15805-15815.
92. Vreugdenhil, W., et al., *High-spin α low-spin transition in [Fe(NCS)₂(4,4'-bis-1,2,4-triazole)₂](H₂O). X-ray crystal structure and magnetic, mössbauer and EPR properties*. Polyhedron, 1990. **9**(24): p. 2971-2979.
93. Bronisz, R., *1,4-Di(1,2,3-triazol-1-yl)butane as building block for the preparation of the iron(II) spin-crossover 2D coordination polymer*. Inorg. Chem., 2005. **44**(13): p. 4463-4465.
94. Nakano, K., et al., *Magnetic behavior and Mossbauer spectra of spin-crossover pyrazolate bridged dinuclear diiron(II) complexes: X-ray structures of high-spin and low-spin [(Fe(NCBH₃)(py))₂(μ -bpypz)₂]*. Dalton Trans, 2004(7): p. 982-8.
95. Schneider, C.J., et al., *The magnetic and structural elucidation of 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazolate-bridged dinuclear iron(II) spin crossover compounds*. Polyhedron, 2007. **26**(9-11): p. 1764-1772.
96. (CCDC), C., <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary?doi=10.1002%2Fanie.201403971> 2014.
97. Sy, M., et al., *Structure-driven orientation of the high-spin-low-spin interface in a spin-crossover single crystal*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(29): p. 7539-42.
98. Maurain, C., *Action de cycles de tension sur l'aimantation du fer*. J. Phys. Theor. Appl., 1908. **7**(1): p. 497-506.
99. Archer, R.J., et al., *Partial spin crossover behaviour in a dinuclear iron(II) triple helicate*. Dalton Trans., 2011. **40**(45): p. 12368-12373.
100. van Koningsbruggen, P.J., et al., *Non-classical FeII spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula [Fe(NH₂trz)₃]₂X₂·H₂O (NH₂trz=4-amino-1,2,4-triazole; X=derivatives of naphthalene sulfonate)*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(10): p. 2069-2075.

101. Varret, F., M. Paez-Espejo, and K. Boukheddaden, *Light-induced instability generated by photo-thermal effect in switchable molecular crystals*. EPL (Europhysics Letters), 2013. **104**(2): p. 27003.
102. Boukheddaden, K., et al., *Autocatalytic spin-crossover transition: Nonlinear dynamics induced by a photothermal instability*. Physical Review B, 2014. **89**(22): p. 224303.
103. Kahn, O., J. Kröber, and C. Jay, *Spin Transition Molecular Materials for displays and data recording*. Advanced Materials, 1992. **4**(11): p. 718-728.
104. Fouche, O., et al., *Mechanism for optical switching of the spin crossover [Fe(NH₂-trz)(3)](Br)(2).3H₂O compound at room temperature*. Phys Chem Chem Phys, 2010. **12**(12): p. 3044-52.
105. Bedoui, S., et al., *Triggering a phase transition by a spatially localized laser pulse: role of strain*. Phys Rev Lett, 2012. **109**(13): p. 135702.
106. Freysz, E., et al., *Single laser pulse induces spin state transition within the hysteresis loop of an Iron compound*. Chemical Physics Letters, 2004. **394**(4-6): p. 318-323.
107. Collet, E., et al., *Single Laser Shot Spin State Switching of {FeII(pz)[Pt(CN)₄]} Inside Thermal Hysteresis Studied by X-ray Diffraction*. Current Inorganic Chemistry, 2015. **05**(999): p. 1-1.
108. Carslaw, H.S. and J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*. 1959, Oxford: Clarendon Press.
109. Bennett, H.E., *Laser induced damage in optical materials, 1986 [microform] : proceedings of a symposium / sponsored by National Institute of Standards and Technology (formerly National Bureau of Standards) ... [et al.] ; November 3-5, 1986, NIST (formerly NBS), Boulder, Colorado ; edited by Harold E. Bennett ... [et al.]*. NIST special publication ; 752, ed. H.E. Bennett, et al. 1988, [Gaithersburg, MD : Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology] ; For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O.
110. Paez-Espejo, M., et al., *Quantitative macroscopic treatment of the spatiotemporal properties of spin crossover solids based on a reaction diffusion equation*. Physical Review B, 2014. **89**(2): p. 024306.
111. Rosanov, N.N., *Spatial Hysteresis and Optical Patterns*, S.-V.B.H. GmbH, Editor. 2002, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. XII, 308.
112. Turing, A.M., *The Chemical Basis of Morphogenesis*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, 1952. **237**(641): p. 37-72.
113. Castets, V., et al., *Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern*. Physical Review Letters, 1990. **64**(24): p. 2953-2956.
114. Rumanov, A.Y.D.a.É.N., *Behavior of Reaction-Diffusion Waves with Fast Activator Diffusion near Propagation Threshold*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2004. **98**(2): p. 359-365.
115. Fortet, R., *Les méthodes de Monte-Carlo en physique nucléaire*. Trabajos de Estadística, 1952. **3**(3): p. 341-371.
116. Robert, C.P. and G. Casella, *Méthodes de Monte-Carlo avec R*, Springer-Verlag, Editor. 2010, Springer-Verlag Paris.
117. Bousseksou, A., et al., *Ising-like model for the two-step spin-crossover*. J. Phys. I France, 1992. **2**(7): p. 1381 - 1403.

118. WATSON, E.K.a.K.J., *The Fe-N bond lengths, the "ionic radii" of iron (II), and the crystal field parameters (10Dq) in a high spin low spin [Fe(II) - N6] complex.* CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1970. **6**(5).
119. Mi-Young, I., et al., *Magnetic soft x-ray microscopy of the domain wall depinning process in permalloy magnetic nanowires.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(2): p. 024203.
120. Varret, F., et al., *Light-induced phase separation in the [Fe(ptz)6] (BF4)2 spin-crossover single crystal.* Europhysics Letters (EPL), 2007. **77**(3): p. 30007.
121. Degert, J., et al., *Complete temperature study of the relaxation from the high-spin state to low-spin state in a strongly cooperative spin crossover compound.* Chemical Physics Letters, 2005. **415**(4-6): p. 206-210.
122. FAVERGEON, L., *Thèse: Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides: Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.*, in *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.* 2006. p. 238.
123. Misbah, C., *Dynamiques Complexes et Morphogenese: Introduction aux sciences non linéaires.*, S.-V. France, Editor. 2011.
124. Enachescu, C., et al., *Shape effects on the cluster spreading process of spin-crossover compounds analyzed within an elastic model with Eden and Kawasaki dynamics.* Physical Review B, 2015. **91**(10): p. 104102.
125. Kawasaki, K., *Diffusion Constants near the Critical Point for Time-Dependent Ising Models. III. Self-Diffusion Constant.* Physical Review, 1966. **150**(1): p. 285-290.
126. Kawasaki, K., *Diffusion Constants near the Critical Point for Time-Dependent Ising Models. II.* Physical Review, 1966. **148**(1): p. 375-381.
127. Kawasaki, K., *Diffusion Constants near the Critical Point for Time-Dependent Ising Models. I.* Physical Review, 1966. **145**(1): p. 224-230.
128. McGravey, J.J. and I. Lawthers, *Photochemically-induced perturbation of the 1A [right left harpoons]5T equilibrium in Fe11 complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1982(16): p. 906-907.
129. Decurtins, S., et al., *Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system.* Chemical Physics Letters, 1984. **105**(1): p. 1-4.
130. Decurtins, S., et al., *Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study.* Inorganic Chemistry, 1985. **24**(14): p. 2174-2178.
131. Decurtins, S., et al., *New examples of light-induced excited spin state trapping (LIESST) in iron(II) spin-crossover systems.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1985(7): p. 430-432.
132. Hauser, A., *Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the Fe(ptz)6(BF4)2, and the Zn1-xFex(ptz)6(BF4)2 spin-crossover systems.* Chemical Physics Letters, 1986. **124**(6): p. 543-548.
133. Hauser, A., *Intersystem crossing in the [Fe(ptz)6](BF4)2 spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole).* The Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(4): p. 2741-2748.
134. Hauser, A., *Cooperative effects on the HS→LS relaxation in the [Fe(ptz)6](BF4)2 spin-crossover system.* Chemical Physics Letters, 1992. **192**(1): p. 65-70.

135. Jeftić, J. and A. Hauser, *The HS → LS relaxation under external pressure in the Fe(II) spin-crossover system [Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz = 1-propyltetrazole, x = 0.1)*. Chemical Physics Letters, 1996. **248**(5–6): p. 458-463.
136. Goujon, A., et al., *An optical microscope study of photo-switching and relaxation in single crystals of the spin transition solid [Fe(ptz)₆](BF₄)₂, with image processing*. Inorganica Chimica Acta, 2008. **361**(14-15): p. 4055-4064.
137. Hauser, A., J. Adler, and P. Gütllich, *Light-induced excited spin state trapping (LIESST) in [Fe(2-mephen)₃]₂⁺ embedded in polymer matrices*. Chemical Physics Letters, 1988. **152**(6): p. 468-472.
138. Marino, A., et al., *The role of ligand-field states in the ultrafast photophysical cycle of the prototypical iron(II) spin-crossover compound [Fe(ptz)₆](BF₄)₂*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(15): p. 3863-3867.
139. HALCROW, M.A., *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications in Spin-Crossover Materials*, M.A. HALCROW, Editor. 2013, John Wiley & Sons Ltd.
140. Hauser, A., *Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation*, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, T.C. Chem, Editor. 2004: Springer-Verlag. p. 155-198.
141. Chergui, M., *Ultrafast Studies of the Light-Induced Spin Change in Fe(II)-Polypyridine Complexes*, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, First Edition*, M.A. Halcrow, Editor. 2013, JohnWiley & Sons, Ltd.
142. Cannizzo, A., et al., *Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(21–22): p. 2677-2686.
143. Hauser, A., et al., *Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds*. Hyperfine Interactions, 1994. **90**(1): p. 77-87.
144. Hauser, A., et al., *Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds: The rule and exceptions to the rule*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(13-14): p. 1642-1652.
145. Brady, C., et al., *Time-Resolved Relaxation Studies of Spin Crossover Systems in Solution*. 2004. **235**: p. 1-22.
146. Létard, J.-F., et al., *Spin Crossover Properties of the [Fe(PM - BiA)₂ (NCS)₂] Complex – Phases I and II*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 2003. **134**(2): p. 165-182.
147. Jeftić, J. and A. Hauser, *Pressure Study of the Thermal Spin Transition and the High-Spin → Low-Spin Relaxation in the R3 and P1 Crystallographic Phases of [Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂ Single Crystals (x = 0.1, 0.32, and 1; ptz = 1-n-propyltetrazole)*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(49): p. 10262-10270.
148. Desaix, A., et al., *Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 1998. **6**(2): p. 183-193.
149. Varret, F., et al., *On the Competition Between Relaxation and Photoexcitations in Spin Crossover Solids under Continuous Irradiation*, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*. 2004, Springer Berlin Heidelberg. p. 199-229.
150. Mishra, V., et al., *Spin-transition in [Fe(II)(L5)₂][ClO₄]₂ [L5 = 2-[3-(2'-pyridyl)pyrazol-1-ylmethyl](1-methylimidazole)]: a further example of coexistence of features typical for disorder and cooperativity*. Dalton Trans, 2009(36): p. 7462-72.

151. Roubeau, O., et al., *Trapping of metastable high-spin species and weak cooperativity in a mononuclear Fe(II) spin-crossover system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**(6): p. 1003-1013.
152. Fouché, O., et al., *Laser induced spin state transition: Spectral and temporal evolution*. Chemical Physics Letters, 2009. **469**(4-6): p. 274-278.
153. Jeftic, J., et al., *Patterns During Photoexcitation and High-Spin → Low-Spin Relaxation in [Fe(ptz)6](BF4)2 Spin Transition Crystal*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1999. **335**(1): p. 511-520.
154. Enachescu, C., et al., *Photoexcitation and relaxation dynamics of catecholato-iron(III) spin-crossover complexes*. Chemphyschem, 2006. **7**(5): p. 1127-35.
155. Hauser, A., P. Guetlich, and H. Spiering, *High-spin ⇒ low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the [Fe(ptz)6](BF4)2 and [Zn1-xFex(ptz)6](BF4)2 (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems*. Inorganic Chemistry, 1986. **25**(23): p. 4245-4248.
156. Slimani, A., K. Boukheddaden, and K. Yamashita, *Effect of intermolecular interactions on the nucleation, growth, and propagation of like-spin domains in spin-crossover materials*. Physical Review B, 2015. **92**(1): p. 014111.
157. Itoi, M., et al., *When local deformations trigger lattice instability: Flow diagram investigations for photoinduced and quenched metastable states in a Prussian blue analog*. Physical Review B, 2013. **88**(9): p. 094104-094111.
158. Enachescu, C., et al., *Direct access to the photo-excitation and relaxation terms in photo-switchable solids: non-linear aspects*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001. **62**(8): p. 1409-1422.
159. Hôo, B., *Thèse: Modèles dynamiques dans les systèmes type Ising : effets des corrélations et application à la relaxation de l'état métastable de solides à transition de spin*, in Université Versailles-St Quentin en Yvelines . 2001, Université Versailles-St Quentin en Yvelines .
160. Capes, L., J.-F. Létard, and O. Kahn, *Photomagnetic Properties in a Series of Spin Crossover Compounds [Fe(PM-L)2(NCX)2] (X=S, Se) with Substituted 2'-Pyridylmethylene- 4-amino Ligands*. Chemistry – A European Journal, 2000. **6**(12): p. 2246-2255.
161. Paradis, N., et al., *Metal Dilution of Cooperative Spin-Crossover Compounds: When Stable and Metastable High-Spin States Meet*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2013. **2013**(5-6): p. 968-974.
162. Chastanet, G., *Thèse: Photomagnétisme de matériaux à transition de spin*. 2002, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I.
163. Létard, J.F., et al., *Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon*. Inorg Chem, 1998. **37**(17): p. 4432-4441.
164. Horváth, D., et al., *Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts*. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 1993. **98**(8): p. 6332.
165. Dulos, E., et al., *Reaction-diffusion patterns: From observations in halogene chemistry to a test for implication in mitosis*, in *Transport and Structure*, S. Müller, J. Parisi, and W. Zimmermann, Editors. 1999, Springer Berlin Heidelberg. p. 367-398.

166. Swinney, Q.O.a.H.L., *Spatial bistability of two-dimensional Turing patterns in a reaction-diffusion system*. Nature, 1991. **352**.
167. Epstein, V.K.V.a.I.R., *Design and control of patterns in reaction-diffusion systems*. CHAOS, 2008. **18**: p. 026107-026118.
168. Volpert, V. and S. Petrovskii, *Reaction-diffusion waves in biology*. Phys Life Rev, 2009. **6**(4): p. 267-310.
169. Chong, C., F. Varret, and K. Boukheddaden, *Evolution of self-organized spin domains under light in single-crystalline [Fe(ptz)₆](BF₄)₂*. Physical Review B, 2010. **81**(1).
170. Murray, J.D., *Why Are There No 3-Headed Monsters? Mathematical Modeling in Biology*. Notices of the American Mathematical Society, 2012. **59**(06): p. 785.
171. Murray, J.D., *Mathematical Biology II: Spatial Models and Biomedical applications*, S.S. Antman, et al., Editors. 1989, Springer-Verlag, New York: Springer-Verlag, New York. p. 839.
172. Murray, J.D., *Mathematical Biology: I. An Introduction*, S.S. Antman, et al., Editors. 1989, Springer-Verlag, New York: Springer-Verlag, New York.
173. H, S.S., *Nonlinear Dynamics And Chaos*. 1994.
174. Sandnes, B., et al., *Patterns and flow in frictional fluid dynamics*. Nat Commun, 2011. **2**: p. 288.
175. Jeffrey, M., *Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015. **48**(33): p. 333001.
176. Korpusov, O.M., et al., *Simultaneous magneto-optic observation and thermomagnetic analysis of phase transitions in shape-memory Ni–Mn–Ga alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **272–276, Part 3**: p. 2035-2037.
177. Alam, M.S., et al., *Spin-state patterns in surface-grafted beads of iron(II) complexes*. Angew Chem Int Ed Engl, 2010. **49**(6): p. 1159-63.
178. Tortarolo, M., et al., *Magnetic reorientation and thermal stability in MnAs/GaAs (100) micro patterns driven by size effects*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(1): p. 013915.
179. Tortarolo, M., et al., *Size effects on the phase coexistence in MnAs/GaAs(001) ribbons*. Physical Review B, 2010. **81**(22).
180. Breitwieser, R., et al., *Phase transition and surface morphology of MnAs/GaAs(001) studied with in situ variable-temperature scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 2009. **80**(4).