



**HAL**  
open science

# Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin

Miguel Angel Paez Espejo

► **To cite this version:**

Miguel Angel Paez Espejo. Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV034 . tel-01394718

**HAL Id: tel-01394718**

**<https://theses.hal.science/tel-01394718v1>**

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 : 2016SACLV034

THÈSE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
PRÉPARÉE À  
L'UNIVERSITÉ VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ÉCOLE DOCTORALE N° 573

Approches interdisciplinaires : fondements, applications et innovations

Spécialité de doctorat : Physique

Par

**M. Miguel Ángel Páez Espejo**

Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin.

**Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 23 juin 2016 :**

**Composition du Jury :**

M. J.-C. S. LÉVY	Université Paris-Diderot	Président
M. H.T. DIEP	Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
M. B. BARBARA	Université Grenoble-Alpes	Rapporteur
M. S. PILLET	Université de Lorraine	Examineur
M. J. LINARES	UVSQ	Examineur
M. K. BOUKHEDDADEN	UVSQ	Directeur
M. F. VARRET	UVSQ	Invité



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Kamel Boukheddaden, pour la confiance déposée en moi, pour l'encadrement, pour ses conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche.

Je veux remercier tous les membres du laboratoire GEMAC qui m'ont chaleureusement accueilli pendant ces années lors de mes travaux de thèse.

J'aimerais remercier mon cher collègue, Mouhamadou Sy. Nous avons réalisé nos thèses simultanément et on s'est accompagnés pendant toutes ces années. Nos liens d'amitié se sont noués très rapidement.

Je veux remercier à Guillaume Bouchez pour son support et surtout pour ses corrections d'orthographe, de grammaire et du style apportés à cette thèse.

Enfin je veux transmettre ma reconnaissance envers toutes les personnes, les organismes publics et aussi les entreprises privées qui très généreusement partagent leurs connaissances avec la communauté globale *Open Source*. Grâce à cela, j'ai pu utiliser python, matplotlib, gnuplot,  $\text{\LaTeX}$ , SageMath, FiPy, emacs, gcc, hdf5 et CUDA parmi beaucoup d'autres outils informatiques pour réaliser ces travaux de thèse.

*A mis padres y hermanas*

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Généralités</b>	<b>11</b>
I	Théorie du champ cristallin . . . . .	12
II	Diagramme de configuration . . . . .	14
III	Coopérativité . . . . .	16
IV	Modèle d'Ising : Wajnflasz et Pick . . . . .	18
V	Modèle de Chesnut : Bari et Sivardière . . . . .	20
VI	Modèle de solution : Slichter et Drickamer . . . . .	21
VII	Modèle des domaines : Sorai et Seki . . . . .	22
VIII	Modèle de Kambara . . . . .	24
IX	Modèles élastiques . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Dynamique spatio-temporelle de la transition de spin</b>	<b>37</b>
I	Propriétés hors équilibre : Établissement de l'équation de réaction diffusion . .	38
I.1	Choix de la dynamique . . . . .	45
II	Propriétés spatio-temporelles et formation de l'interface dans le cycle d'hystérésis thermique . . . . .	47
II.1	Structure de l'interface HS/LS . . . . .	48
II.2	Étude du régime d'écoulement . . . . .	48
II.3	Les effets de bord et les régimes transitoires . . . . .	51
III	Bords et forme de l'interface . . . . .	55
III.1	La force motrice de la propagation de l'interface . . . . .	58

IV	Comparaison à l'expérience . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Effet photothermique et régime autocatalytique</b>	<b>81</b>
I	Système homogène . . . . .	84
II	Analyse de la stabilité linéaire . . . . .	88
III	Points singuliers et comportement temporel du système . . . . .	94
III.1	Les deux racines sont réelles . . . . .	94
III.2	Les deux racines sont négatives . . . . .	94
III.3	Les deux racines sont positives . . . . .	96
III.4	Les deux racines réelles de signes opposés . . . . .	97
III.5	Les deux racines sont complexes . . . . .	98
III.6	Valeurs critiques et cycles limites . . . . .	99
IV	Contribution de l'enthalpie de réaction . . . . .	103
V	Système biphasé . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Frustration élastique et transition de spin</b>	<b>117</b>
I	Interaction élastique entre les diagonales en fonction de l'angle . . . . .	119
II	Interaction élastique le long des diagonales : effet de la frustration . . . . .	125
II.1	Évolution du paramètre de maille en fonction $\xi$ . . . . .	133
II.2	Effet de la frustration élastique sur les températures de transition . . .	140
II.3	Transition en deux étapes $HS \leftrightarrow HL \leftrightarrow LS$ . . . . .	143
III	Transition incomplète et émergence de structures complexes . . . . .	150
III.1	Transition multi-étapes en fonction de la frustration . . . . .	154
IV	Description alternative de la frustration . . . . .	158
	<b>Conclusion</b>	<b>171</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>172</b>
	<b>Annexes</b>	<b>175</b>

<b>A</b>	<b>Méthode Monte-Carlo Metropolis parallèle</b>	<b>175</b>
I	Méthode Monte-Carlo Metropolis séquentielle . . . . .	176
II	Méthode Monte-Carlo Metropolis parallèle . . . . .	179
III	Gain de performance . . . . .	183



# Introduction Générale

Ce manuscrit de thèse est dédié à l'étude théorique des modèles macroscopiques et microscopiques de la transition du premier ordre dans les monocristaux à transition de spin. Ce phénomène a intéressé les physiciens et les chimistes depuis sa découverte en 1931 et ce pour ses propriétés thermiques et optiques, et pour sa bistabilité au niveau moléculaire.

Le premier chapitre de la thèse, à nature bibliographique, présente la transition de spin ainsi que ses caractéristiques et expose brièvement quelques exemples de modèles développés pour le décrire.

Le deuxième chapitre est consacré au développement et à l'étude d'un modèle macroscopique pour la transition de spin en utilisant une dynamique d'énergie libre. Ce modèle est décrit par une équation de réaction diffusion (une équation aux dérivées partielles) qui rend compte des effets spatiotemporels de la transition de phase du premier ordre dont la formation des interfaces haut-spin bas-spin et leur propagation. Les simulations numériques réalisées dans ce chapitre sont en partie comparées aux résultats d'expérience de microscopie optique.

Le troisième chapitre analyse une description macroscopique des effets photothermiques dans un monocristal à transition de spin bistable en utilisant un modèle à deux équations différentielles couplées. Une étude analytique de la stabilité des solutions est développée dans le chapitre et une prédiction d'un phénomène d'oscillations autocatalytiques est introduite dans les matériaux bistables, présentant une transition de phase du premier ordre. Celui-ci apparaît comme conséquence du couplage entre l'intensité lumineuse et la variation de la population de l'état haut spin via la température.

Le quatrième chapitre est dédié à une extension du modèle électro-élastique de nature microscopique centré sur le rôle des seconds voisins et de leurs distances d'équilibre en compétition avec celles des premiers voisins. La conséquence de cette frustration est l'apparition de phases intermédiaires ordonnées, conséquence de cette compétition, à l'origine de transition de phases en deux étapes et incomplètes. Les résultats des simulations numériques Monte-Carlo Metropolis sont discutés à l'aide d'une étude analytique développée dans le chapitre.

Enfin, une conclusion générale des travaux est exposée, ainsi qu'une annexe expliquant les questions techniques liées aux codes numériques développés.

# Chapitre 1

## Généralités

Le phénomène de la transition de spin a été observé expérimentalement pour la première fois en 1931 par Cambi *et al.* [1, 2, 3] dans des composés du Fe(III) en solution. Le premier composé à transition de spin à l'état solide a été reporté en 1964 par Baker et Bobonich [4] sur des composés du Fe(II) sous forme de poudre. La recherche dans ce domaine s'est fortement développée et maintenant des centaines de composés à base d'autres métaux de transition avec entre 4 et 7 électrons sur l'orbitale  $d$  sont aussi concernés par cette transition et se synthétisent avec comme centres métalliques le Mn(II), Mn(III), Cr(II), Co(II), Co(III), mais les composés à base de Fe(II) et Fe(III) sont majoritaires.

L'intérêt de ces matériaux est multiple dû à leurs propriétés thermodynamiques, mécaniques et leur bistabilité thermique mais aussi optique. Ils ont, en particulier, des applications en tant que senseurs de température ou de pression [5, 6, 7], et leur changement de couleur permet la création de peintures et d'encres thermochromiques [8]. Des applications comme composants électroniques pour le traitement du signal et en nanophotonique [9, 10], ou comme commutateurs mécaniques de courant [11], en micro et nanoelectromécanique, [12, 13, 14] capables de transformer l'énergie électrique ou lumineuse en mouvement au niveau micro ou nanoscopique. Une autre application aussi longtemps recherchée est "le stockage de l'information au niveau moléculaire" [15].

## I Théorie du champ cristallin

La structure électronique de l'ion métallique à l'intérieur d'un environnement octaédrique (comme dans la figure 1.1) est à l'origine de la bistabilité des molécules dans les composés à transition de spin.

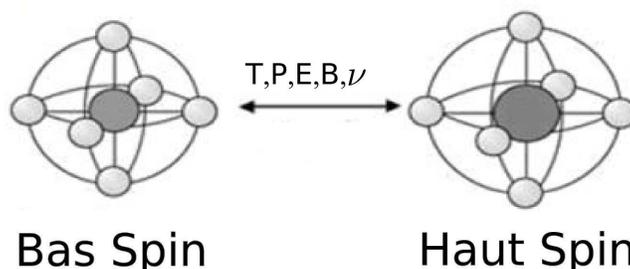


FIGURE 1.1 – Centre métallique entouré des ligands dans un environnement octaédrique dans les deux états possibles. Adapté de la référence [16]

En l'absence de ligands (atome de métal isolé), les cinq orbitales  $d$  (représentées dans la figure 1.2) ont la même énergie. Les ligands autour de l'atome métallique forment un octaèdre

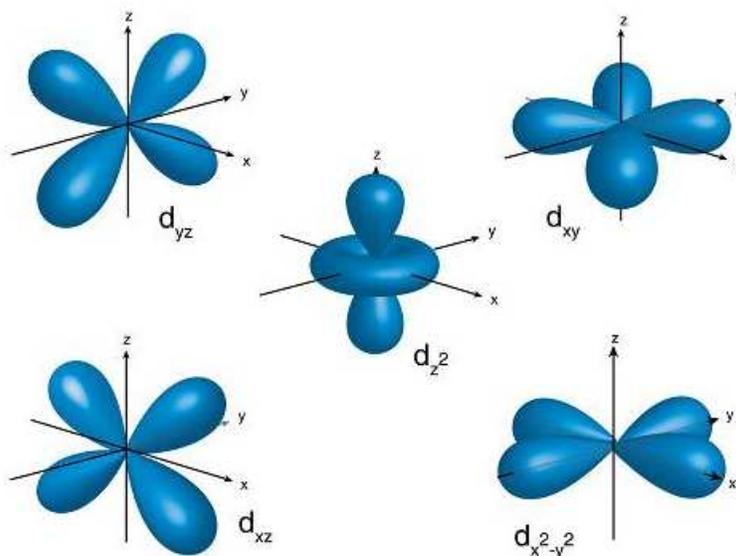


FIGURE 1.2 – Nuages électroniques des orbitales  $d$

aligné sur les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  ce qui induit une levée de dégénérescence partielle des orbitales  $d$  en deux niveaux énergétiques. Les cinq orbitales se regroupent selon leur symétrie dans deux bases de représentation irréductible correspondant à la levée de dégénérescence :  $t_{2g}$

pour les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ , et  $e_g$  pour les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  schématisées dans la figure 1.3.

L'écart d'énergie entre les deux niveaux  $\delta = E(e_g) - E(t_{2g})$  est le paramètre du champ cristallin, il dépend de la nature de l'ion métallique et des ligands. Il est aussi référencé dans la littérature [17] comme  $\delta = 10Dq$  où  $Dq$  est le paramètre de force du champ de ligand, avec  $Dq = \frac{\mu}{r^6}$  où  $\mu$  est le moment dipolaire et  $r$  est la distance métal-ligand.

La répartition des électrons  $d$  de l'ion métallique dans les sous-niveaux des orbitales électroniques répond au principe de Pauli et à la règle de Hund. Au-delà du troisième électron de l'orbitale  $d$ , deux possibilités de peuplement se présentent en fonction de la répulsion électronique  $\pi$  :

- Sous l'effet d'un champ de ligands faible  $\delta \ll \pi$ , la règle de Hund est respectée dans l'ensemble des orbitales  $d$ . Le spin total de cet état est  $S = 2$  et il est nommé haut spin (HS) noté aussi  ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ .

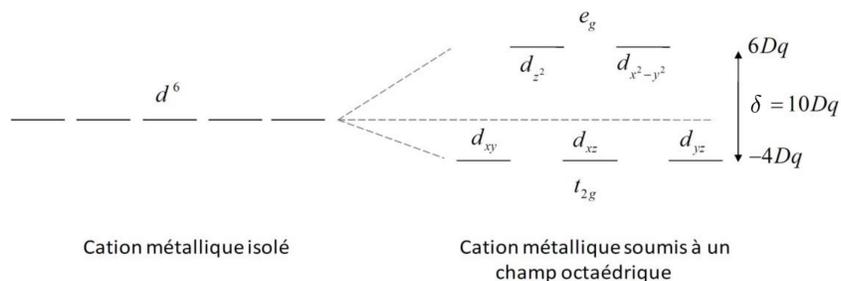


FIGURE 1.3 – Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales  $d$  en présence d'un champ octaédrique.

- Sous l'effet d'un champ de ligands fort  $\delta \gg \pi$ , la règle de Hund n'est pas respectée dans l'ensemble des orbitales  $d$  mais pour les orbitales  $t_{2g}$ . Le spin total de cet état est  $S = 0$  et il est nommé bas spin (LS selon son sigle en anglais) noté aussi  ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6 e_g^0)$ .

Ces deux états électroniques sont représentés dans la figure 1.4

Dans les composés à transition de spin on se retrouve le plus souvent dans la situation critique dans laquelle  $\delta \sim \pi$  : l'occupation des deux états devient donc possible et le passage entre eux peut être réalisé par une perturbation extérieure comme la température, la pression, la lumière, un champ électrique, un champ magnétique, etc. . .

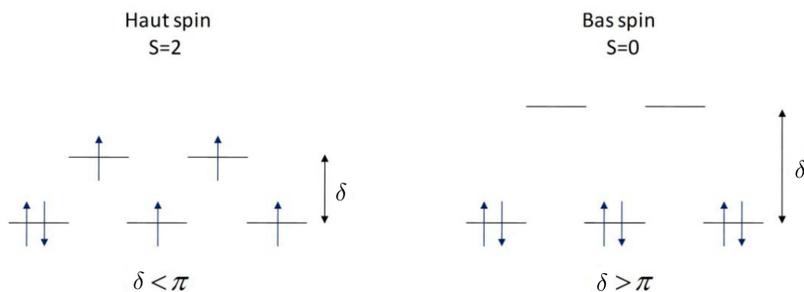


FIGURE 1.4 – États électroniques de l'ion de fer (II) sous l'effet d'un champ de ligands de symétrie octaédrique.

## II Diagramme de configuration

Nous avons tenu compte de l'apport des électrons et de la levée de dégénérescence de l'énergie des orbitales par les ligands. Mais nous n'avons pas intégré la contribution des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer considère que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que le mouvement des noyaux, ce qui permet de découpler ces deux parties dans l'Hamiltonien total. La présence des électrons dans les niveaux  $e_g$  repousse les ligands, diminuant ainsi la valeur du champ de ligand  $\delta$  en augmentant la distance métal-ligand et par conséquent le volume de la molécule. Les deux configurations nucléaires différentes LS et HS entraînent donc des distances intramoléculaires différentes par conséquent une variation importante des propriétés vibrationnelles.

La partie relative à l'Hamiltonien des noyaux est traitée sous la forme d'un ensemble d'oscillateurs. Cela peut être résolu soit par la mécanique classique, soit par la mécanique quantique, soit semi-classique [18, 19, 20, 21] conduisant au diagramme de configuration, de la figure 1.5, qui combine le traitement classique (courbe continue = « énergie adiabatique ») et le traitement quantique des noyaux (niveaux d'énergie) au voisinage des minima de l'énergie adiabatique.

Bien que soulevée ici, cette partie a fait l'objet de traitements théoriques conséquents par plusieurs auteurs car elle est centrale pour la compréhension des propriétés intramoléculaires des composés à transition de spin, notamment celles qui sont liées à leur absorption de la lumière et leur relaxation ultrarapide dans les états excités [23, 24].

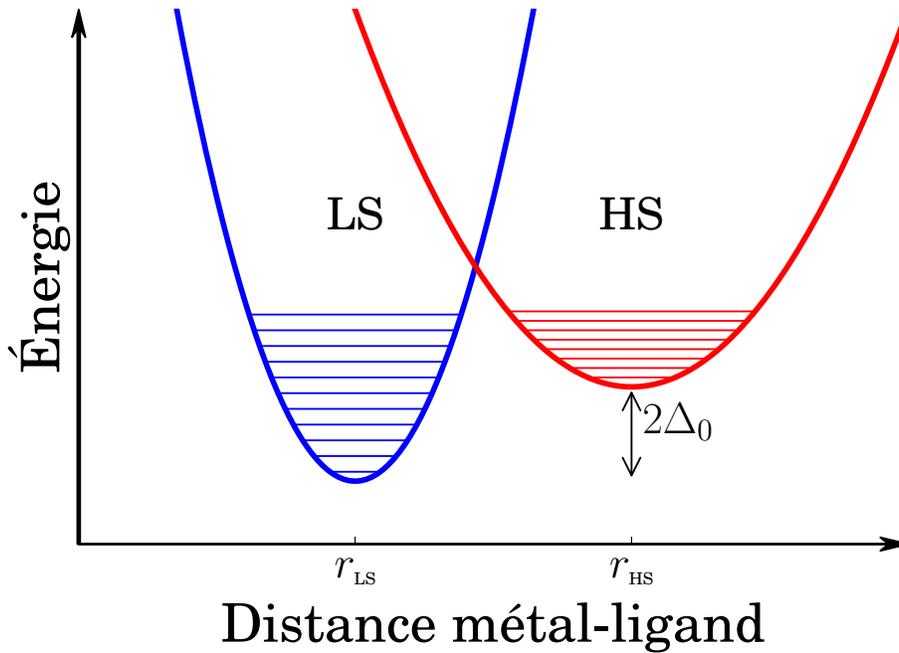


FIGURE 1.5 – Représentation schématique du diagramme de configuration des deux états moléculaires, HS et LS, dans l'approximation adiabatique. Adapté de la référence [22].

L'énergie adiabatique dans l'état HS génère une parabole de moindre courbure que celle de l'état LS. Les fréquences de vibration sont plus basses et l'écart entre deux niveaux successifs est plus petit dans l'état HS que dans l'état LS, dans lequel le système est plus rigide.

Ceci va renforcer la différence de dégénérescence entre les états LS et HS. Le premier modèle tenant compte des vibrations de façon explicite a été introduit par Zimmerman et König [25] et finalement inclus par Bousseksou *et al.* [26] dans le modèle d'Ising. Cependant, ces deux premiers modèles ne tiennent pas compte des forces de couplage vibronique ni de l'interaction spin-orbite entre les états HS et LS. Des modèles vibroniques plus réalistes ont été introduits plus tard [20, 21].

Les dégénérescences vibrationnelles introduites dans le modèle d'Ising conduisent à un rapport de dégénérescences effectives qui s'écrit

$$\frac{g_{HS}}{g_{LS}} = \frac{g_E^{HS}}{g_E^{LS}} \prod_i \frac{\omega_{LS}(i)}{\omega_{HS}(i)} \quad (1.1)$$

où  $g_E^{\text{HS}}$  et  $g_E^{\text{LS}}$  sont les dégénérescences électroniques  $\frac{g_E^{\text{HS}}}{g_E^{\text{LS}}} = 2S + 1 = 5$  et  $\omega$  est la fréquence de  $i$ -ème oscillateur harmonique. Dans ce calcul, la dégénérescence orbitale n'est pas prise en compte. De cette façon, la variation de l'entropie lors de la transition de phase est beaucoup plus importante que la seule contribution de la dégénérescence électronique entre les deux niveaux.

$$35 < \Delta S < 80 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad \text{pour} \quad 70 < \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{LS}}} < 15000$$

### III Coopérativité

À l'état solide, les molécules des composés à transition de spin interagissent fortement entre elles. Cette interaction d'origine élastique [27, 28, 29, 30, 31] entre molécules de type liaison d'hydrogène,  $\pi$  stacking ou van der Waals par exemple, induit des comportements coopératifs sous l'effet d'un paramètre extérieur.

La figure (1.6) résume les différents types de comportements thermiques observés pour les composés à transition de spin, où  $n_{\text{HS}} \in [0, 1]$  est la fraction HS, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules dans l'état HS et le nombre de molécules du composé à transition de spin.  $T_{1/2}$  est la température pour laquelle le système à transition de spin a converti 50% de sa population. La transformation est graduelle, figure (1.6a), pour les faibles interactions et devient du premier ordre lorsque les effets coopératifs sont dominants. La température de transition est notée dans la suite de ce manuscrit  $T_{eq}$  et parfois  $T_{1/2}$ .

Dans les systèmes en solution, ou présentant de faibles interactions, la conversion de spin se réalise indépendamment pour chaque molécule et son évolution thermique est une transformation graduelle montrée dans la figure (1.6a).

Lorsque la force des interactions augmente, un système plus coopératif, c'est-à-dire où la force des interactions plus importante, conduit à une transformation abrupte (voir figure (1.6b)). Le changement de l'état de spin des molécules est influencé par l'état des molécules voisines à courte et longue portée. Ce comportement critique est la limite entre une transformation graduelle et une transition de phase du premier ordre.

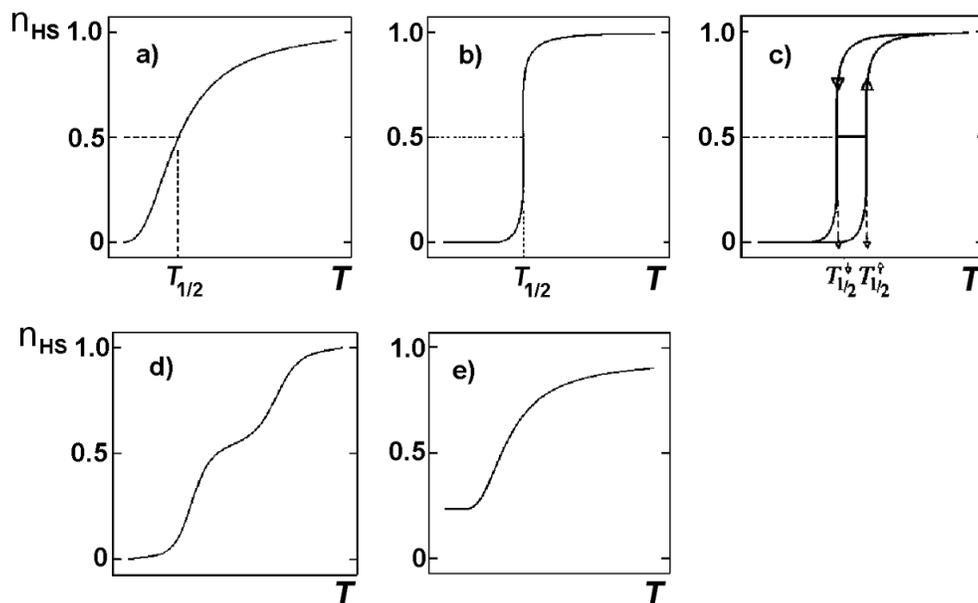


FIGURE 1.6 – Différents types de comportements thermiques de la fraction HS dans les composés à transition de spin. Adapté de la référence [22].

Pour des interactions plus fortes, le composé présente une transition de phase du premier ordre. La largeur du cycle d’hystérésis thermique, et donc de la “fenêtre” de bistabilité, est une lecture directe de la force des interactions. Une transition de phase isostructurale du cristal accompagne, le plus souvent, la transition de spin due à la différence entre les volumes des états LS et HS.

Les interactions entre molécules peuvent parfois faire émerger des phases intermédiaires comme on peut voir dans la figure 1.6 (d). Ce phénomène peut avoir plusieurs origines : présence d’une brisure de symétrie à la transition [32], compétition entre interactions ferro et antiferro ou des effets stériques [33].

Lorsqu’une phase intermédiaire est stable ou métastable à très basse température avec une très longue durée de vie, on parle de transition incomplète [34]. La cinétique de balayage peut être à l’origine de ce phénomène provoquant le gel de la phase intermédiaire métastable.

Il est important de comprendre que la transmission des interactions se fait via les ondes acoustiques dues au changement de volume de molécules. Ces ondes se réfléchissent en surface et viennent interférer avec celles émises en volume, c’est le principe de la pression image [35].

## IV Modèle d'Ising : Wajnflasz et Pick

Le modèle d'Ising a été suggéré pour la première fois par Wilhelm Lenz en 1920 [36] puis étudié par Ernst Ising [37] dans sa thèse consacrée à l'étude des systèmes magnétiques unidimensionnels dont les résultats ont été publiés en 1925 [38]. Développé initialement pour étudier des systèmes magnétiques sur un réseau régulier, sa simplicité l'a rendu très populaire, et on y trouve des adaptations dans tous les domaines de la physique statistique. Des développements importants dus en particulier aux travaux d'Onsager et Kaufman [39, 40, 41] et de Yang et Lee [42, 43] ont permis la simulation dans la description des transitions de phase. L'utilisation des théories variationnelles de type champ moyen [44] Bethe-Peierls [45], ou CVM (Cluster Variational Method) [46, 47] a aussi conduit à des développements importants qui ont structuré la physique statistique des systèmes interactifs. Pour les systèmes à transition de spin, l'Hamiltonien proposé par Wajnflasz et Pick (WP) s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Delta_0 \sum_i^N s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (1.2)$$

où  $s = \pm 1$  est l'état de spin fictif où  $s = +1$  et  $s = -1$  sont associés aux états HS et LS respectivement,  $\Delta_0$  est l'énergie du champ de ligand agissant sur la molécule isolée et  $J$  la force des interactions. La première somme parcourt les  $N$  molécules du système et la deuxième somme sur les couples  $\langle i, j \rangle$  parcourt toutes les paires de proches voisins dans le réseau. Cette somme se réécrit  $\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j^q$  où  $q$  est le nombre de voisins de la molécule  $i$ . Pour obtenir des expressions analytiques nous permettant d'étudier la thermodynamique de ce modèle, nous utilisons simplement l'approximation du champ moyen. Il est important de signaler ici que cette approximation, bien que grossière, permet de retrouver qualitativement l'essentiel des propriétés thermodynamiques. Elle est donc très souvent un préalable utile au Calcul Monte-Carlo, par exemple. On développe le produit des spins fictifs comme

$$s_i s_j = m^2 + m(\delta s_i + \delta s_j) + \delta s_i \delta s_j = -m^2 + m(s_i + s_j) + \delta s_i \delta s_j \quad (1.3)$$

où  $m = \langle s_i \rangle$ , les fluctuations  $\delta s_i \delta s_j$  sont négligées dans l'approximation du champ moyen, ce qui nous permet de réécrire l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_{CM} = \Delta_0 \sum_i^N s_i + Jm^2 Nq/2 - Jmq \sum_i s_i. \quad (1.4)$$

La fonction de partition dans l'ensemble canonique de cet Hamiltonien, en tenant compte des dégénérescences  $g_{HS}$  pour l'état  $s = +1$  et  $g_{LS}$  pour l'état  $s = -1$ , s'écrit,

$$\mathcal{Z}_{CM} = e^{-\beta Jm^2 Nq/2} \prod_i \left( g_{HS} e^{-\beta(\Delta_0 - Jmq)} + g_{LS} e^{\beta(\Delta_0 - Jmq)} \right) \quad (1.5)$$

$$= g_{LS}^{1/2} g_{HS}^{1/2} e^{-\beta Jm^2 Nq/2} (2 \cosh [\beta(\Delta_0 - k_B T \ln g/2 - Jmq)])^N \quad (1.6)$$

où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . L'énergie libre est alors donnée pour

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{CM} \quad (1.7)$$

La valeur moyenne de spin fictif est alors facilement obtenue en minimisant l'énergie libre  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = 0$ , ce qui conduit l'équation auto-consistante

$$m = \tanh [\beta (\Delta_0 - k_B T \ln g/2 - Jmq)]. \quad (1.8)$$

En réécrivant la température,  $T$ , en fonction de l'aimantation fictive  $m$ , on obtient,

$$T = \frac{2qJm - \Delta_0}{k_B \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right) - k_B \ln g/2}, \quad (1.9)$$

ce qui nous donne la valeur de la température de transition pour  $m = 0$  :

$$T_{eq} = 2\Delta_0/k_B \ln g \quad (1.10)$$

L'utilisation de ce modèle dans le domaine de recherche de la transition de spin est introduit pour la première fois par J. Wajnflass et R. Pick en 1970-71 [48, 49]. Dans ses premiers travaux théoriques Wajnflass prévient le lecteur que *l'interaction entre ions à transition de spin*

*n'est pas d'origine magnétique.* L'utilisation du modèle d'Ising est donc, comme il est dit dans l'article, une simplification et ceci explique les nombreux développements ultérieurs cherchant à modéliser les interactions entre les molécules de composés à transition de spin de manière plus réaliste.

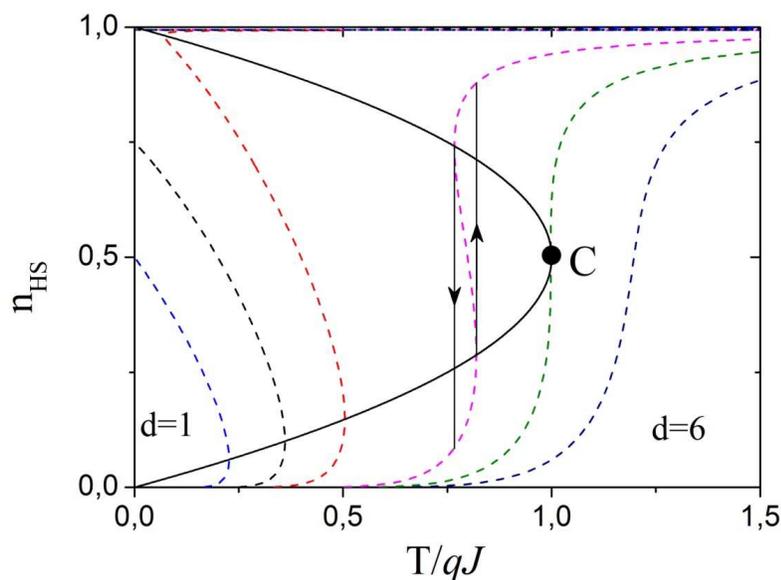


FIGURE 1.7 – Comportement thermique en coordonnées réduites calculé à partir de l'équation (1.9) pour  $g=150$  et des valeurs de  $d = \Delta_0/qJ = 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$  dans l'approximation du champ moyen. Le point  $C$  obtenu pour  $d_c = \Delta_0/qJ = \ln g \sim 5.01$  est le point critique. Pour  $d < d_c$  il n'y a plus de transition du premier ordre. La ligne continue est la courbe spinodale. Adaptée de la référence [50]

## V Modèle de Chesnut : Bari et Sivardière

Un an après Wajnflasz et Pick, Bari et Sivardière [51] présentent un modèle type gaz sur réseau développé par Chesnut [52]. Le modèle de Bari-Sivardière donne une interprétation physique à la nature de l'interaction entre les molécules à transition de spin. Ils remarquent que la distorsion du réseau provoquée par la différence entre les rayons des ions pour les deux états, bas spin (LS) et haut spin (HS), est la responsable du comportement coopératif des matériaux. Ils critiquent le résultat obtenu dans le modèle de WP car la température de transition (1.10) est indépendante de la valeur de l'interaction.

C'est tout à fait juste, dans le modèle type Ising de WP où la différence d'énergie entre les deux états HS et LS, est indépendante de la valeur d'interaction  $J$ . Dans le modèle de Chesnut, l'interaction entre molécules vient modifier le champ cristallin avec la distorsion de la maille ce qui rend la température de transition dépendante de l'interaction. Ils en présentent aussi dans leurs travaux une modèle à deux sous-réseaux pour expliquer les transitions à deux étapes

## VI Modèle de solution : Slichter et Drickamer

Le modèle de Slichter et Drickamer [53] est le premier à traiter le problème de la transition de phase pour les matériaux métalliques à transition de spin d'un point de vue macroscopique. Ils utilisent une approche thermodynamique dans laquelle, ils linéarisent l'énergie libre de Gibbs,

$$G = N (G_{\text{HS}}n_{\text{HS}} + G_{\text{LS}}(1 - n_{\text{HS}}) + \gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})) - TS_{\text{mix}} \quad (1.11)$$

où  $G_{\text{HS}}$  est la contribution des molécules dans l'état HS,  $G_{\text{LS}}$  est la contribution des molécules dans l'état LS,  $\gamma$  la contribution de l'interaction et  $S_{\text{mix}}$  est la contribution de l'entropie de mélange des populations HS et LS qui s'écrit :

$$S_{\text{mix}} = k_{\text{B}} \ln \frac{N!}{(n_{\text{HS}} N)! ([1 - n_{\text{HS}}] N)!} \quad (1.12)$$

$$\simeq -k_{\text{B}} N ((1 - n_{\text{HS}}) \ln (1 - n_{\text{HS}}) + n_{\text{HS}} \ln n_{\text{HS}}) \quad (1.13)$$

Une fois l'enthalpie libre du système connue en fonction de la fraction HS, nous pouvons déterminer les solutions stationnaires en minimisant  $G$  par rapport à  $n_{\text{HS}}$ , soit

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_{\text{HS}}} \right|_T = \Delta G + \gamma(1 - 2n_{\text{HS}}) - T \left. \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial n_{\text{HS}}} \right|_T = 0 \quad (1.14)$$

où  $\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}}$  et

$$\left. \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial n_{\text{HS}}} \right|_T = k_{\text{B}} N \ln \left( \frac{1 - n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}} \right). \quad (1.15)$$

En prenant  $G_{LS}$  l'origine des énergies,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , on obtient l'expression

$$T = \frac{\Delta H + \gamma(1 - 2n_{HS})}{k_B \ln \left( \frac{1-n_{HS}}{n_{HS}} \right) + \Delta S}. \quad (1.16)$$

Si on compare cette équation (1.16) avec celle qu'on a obtenu pour le modèle de Wajnflasz (1.9), on peut mettre en évidence l'isomorphisme de la dépendance fonctionnelle entre la température et l'aimantation ou fraction HS. Pour la température de transition, c'est-à-dire quand  $n_{HS} = \frac{1}{2}$  et  $m = 0$ ,

$$T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} \quad (1.17)$$

## VII Modèle des domaines : Sorai et Seki

Sorai et Seki [54] considèrent comme hypothèse de départ que la population des centres HS et LS ne se distribue pas de façon aléatoire mais concentrée en domaines, d'où le nom du *modèle des domaines* attribué à cette approche. Les auteurs utilisent là aussi une approche thermodynamique macroscopique dans laquelle ils linéarisent l'énergie libre de Gibbs :

$$G = N(G_{HS}n_{HS} + G_{LS}(1 - n_{HS})) - TS_{mix} \quad (1.18)$$

où l'entropie de mélange est  $S_{mix}$  pour les  $N_o$  domaines de taille  $n$  s'écrit :

$$S_{mix} = k_B \ln \frac{N_o!}{(n_{HS} N_o)! ([1 - n_{HS}] N_o)!} \quad (1.19)$$

$$= -k_B N_o ((1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS}) + n_{HS} \ln n_{HS}) \quad (1.20)$$

Comme dans le cas du modèle de Bari et Sivardière nous pouvons déterminer les états stationnaires en minimisant l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre, soit,  $\left. \frac{\partial G}{\partial n_{HS}} \right|_T = 0$  et

$N = nN_o$ , ce qui conduit à

$$n_{\text{HS}} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{n\Delta G}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (1.21)$$

Pour établir la valeur de  $N_o$ , la capacité calorifique est calculée, ce qui conduit à,

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} (n_{\text{HS}}H_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})H_{\text{LS}}) \quad (1.22)$$

$$= n_{\text{HS}}C_{p,\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})C_{p,\text{LS}} + \frac{(H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}})^2 \exp(\Delta G/N_o k_{\text{B}}T)}{N_o k_{\text{B}} T^2 (1 + \exp(\Delta G/N_o k_{\text{B}}T))^2}. \quad (1.23)$$

À la température de transition,  $T_{1/2}$ , l'énergie libre des deux phases HS et LS sont égales, est donc nous avons  $\Delta G = 0$ , qui permet de calculer

$$N_o = \frac{(H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}})^2}{4k_{\text{B}}T_{1/2}^2 [C_p(\text{max}) - 0.5(C_{p,\text{HS}} + C_{p,\text{LS}})]} \quad (1.24)$$

Un exemple de l'ajustement de la courbe expérimentale de la chaleur spécifique est montrée dans la figure 1.8

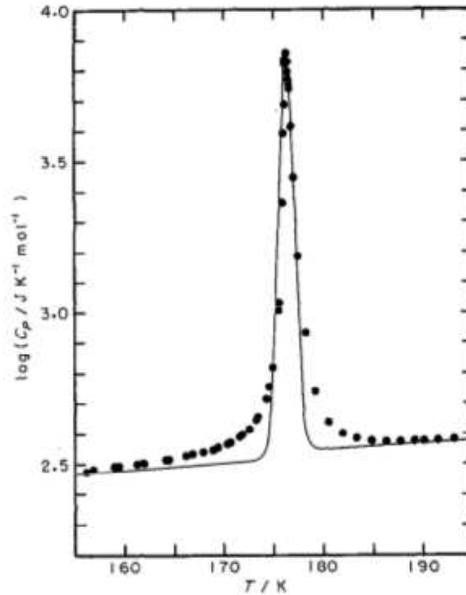


FIGURE 1.8 – Capacité calorifique pour un composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  Les cercles sont des données expérimentales et la ligne solide la résolution de l'équation 1.23. Adapté de la référence [54].

Il est important de signaler que les différents modèles présentés sont tous isomorphes au modèle type Ising dans sa version champ moyen, comme cela a été démontré par Nishino *et al.* [55]

## VIII Modèle de Kambara

Le modèle publié au 1979 par Takeshi Kambara [56, 57] est un modèle microscopique basé sur l'effet Jahn–Teller coopératif [58], le couplage entre les orbitales  $d$  du métal et la déformation locale du cristal. Il utilise quatre états de spin possibles.

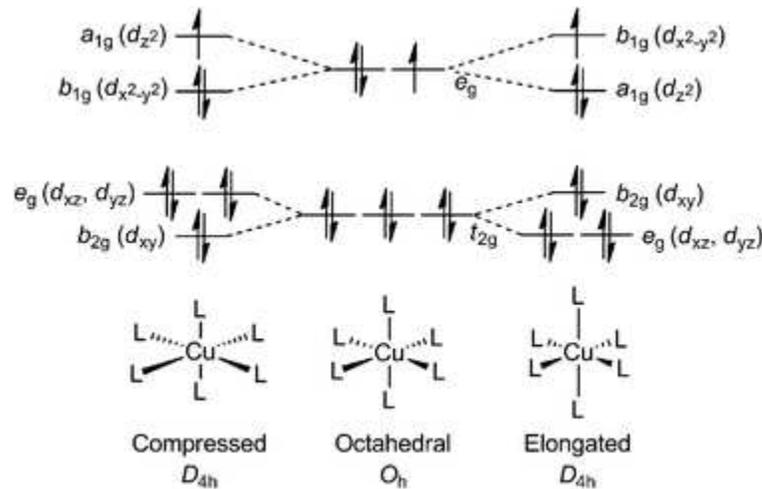


FIGURE 1.9 – L'effet Jahn Teller sur composé de Cu<sup>2+</sup>. Levée de dégénérescence des orbitales 3d en système octaédrique sous l'effet d'une compression ou élongation. Adapté de la référence [59]

L'Hamiltonien est du type de ceux utilisés dans la littérature des calculs vibroniques, et comprend la contribution des aspects électroniques et élastiques, à la fois intramoléculaire et intermoléculaire. Il s'écrit,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{eM} + \mathcal{H}_{eL} \quad (1.25)$$

où  $\mathcal{H}_e$  est l'Hamiltonien des électrons des orbitales  $d$  dans le champ octaédrique,  $\mathcal{H}_M$  est l'Hamiltonien lié au déplacement intramoléculaire des ligands,  $\mathcal{H}_L$  est l'énergie élastique du cristal,  $\mathcal{H}_{eM}$  est l'interaction entre les électrons du centre métallique et le déplacement intra-

moléculaire des ligands et le dernier terme  $\mathcal{H}_{eL}$  est l'interaction entre les électrons et la maille cristalline. Ce modèle conduit à des transitions du premier ordre et à transformation graduelle. En particulier, il met en évidence le fait que la coopérativité n'est pas une interaction directe entre les centres métalliques des composés mais que celle-ci est transférée par les déformations locales dans le milieu élastique.

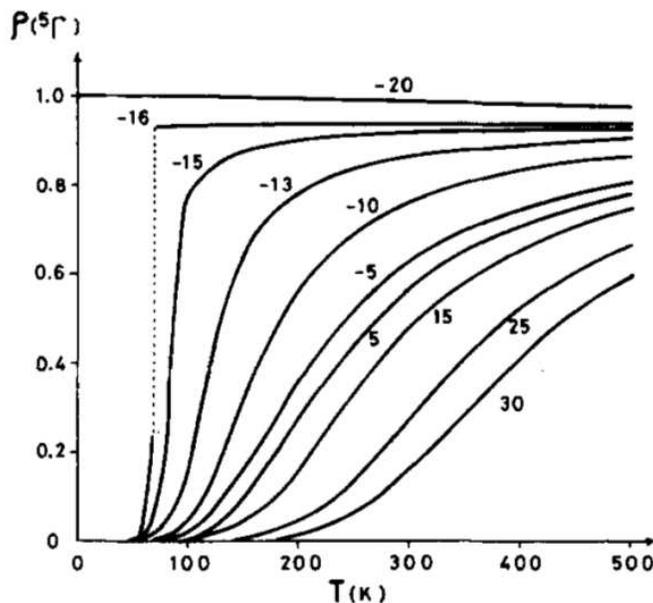


FIGURE 1.10 – Comportement thermique de la fraction HS notée comme  $\rho(^5\Gamma)$  pour les valeurs du paramètre  $b \in (-20, 30)$ . Où le paramètre  $b$  pour ce modèle est la déformation élastique du champ de ligand dû à l'élasticité de la maille dans l'état bas spin. Adapté de la référence [57].

## IX Modèles élastiques

Ces dernières années la puissance de calcul des ordinateurs pour l'utilisation des méthodes stochastiques comme Monte-Carlo Metropolis a permis aux chercheurs de résoudre les Hamiltoniens de modèles théoriques sans les linéariser. Des modèles microscopiques plus sophistiqués ont donc été développés en ajoutant la nature élastique des interactions réservée jusqu'à présent aux modèles macroscopiques ou mésoscopiques.

Ces modèles réutilisent en grande partie le modèle type Ising en changeant l'interaction par un potentiel élastique. Ils sont donc de ce point de vue semblables aux modèles d'Ising

compressibles. De manière générale, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Delta_{eff} \sum_i^N s_i + \sum_{\langle i,j \rangle} V(r_{ij}, s_i, s_j) \quad (1.26)$$

où  $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$  est la distance entre les molécules voisines et  $\Delta_{eff} = \Delta_0 - k_B T \ln g/2$ . Ici, le potentiel  $V(r_{ij}, s_i, s_j)$  peut avoir différents formes possibles. Le modèle de Nicolazzi *et al.* [60] suppose une interaction anharmonique de type Lennard-Jones, à l'origine de l'expansion thermique du cristal ; les autres modèles utilisent un potentiel harmonique [61] qui rend compte des effets élastiques également et du changement de volume abrupt du système à la transition de phase mais d'autres modèles traitent aussi la molécule comme un oscillateur élastique interagissant avec un réseau cristallin modélisé via des potentiels anharmoniques, Keating ou un autre. Le potentiel décrit l'interaction avec les voisins proches comme dépendant de l'état de spin. Cependant l'interaction élastique produit des effets à longue portée lors de la relaxation mécanique du réseau. Ceci donne une richesse et une complexité inexistante dans le modèle type Ising.

Les distances,  $r_{ij}$ , peuvent être traitées par la méthode de Monte-Carlo aussi [62] ou par dynamique moléculaire [63].

La méthode de Monte-Carlo Metropolis pour les positions est équivalente à la méthode de MC pour l'état de spin. On parcourt toutes les molécules et on propose une position différente, on calcule ensuite la probabilité des deux états (actuel et proposé) et on accepte ou on refuse la nouvelle position en conséquence. La plus grande différence est que la valeur de l'état de spin est une variable discrète avec deux valeurs propres possibles  $s = \pm 1$  et la position des molécules  $\vec{r}$  est une variable continue. Pour proposer une nouvelle position, on tire au sort une perturbation de la position entre  $\delta\vec{r} \in (-d\vec{r}, d\vec{r})$  où  $d\vec{r}$  est la plus grande perturbation possible pour un seul pas de la méthode MC. La probabilité de passage est alors,

$$P(s_i, s_j, \vec{r}_i, \vec{r}_j \rightarrow s_i, s_j, \vec{r}_i + \delta\vec{r}, \vec{r}_j) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(s_i, s_j, \vec{r}_i + \delta\vec{r}, \vec{r}_j)}}{e^{-\beta\mathcal{H}(s_i, s_j, \vec{r}_i, \vec{r}_j)}} \quad (1.27)$$

Ces modèles avec ce type de résolution numérique permet d’observer les aspects spatiotemporels et le changement de volume comme cela peut s’observer dans la figure 1.11

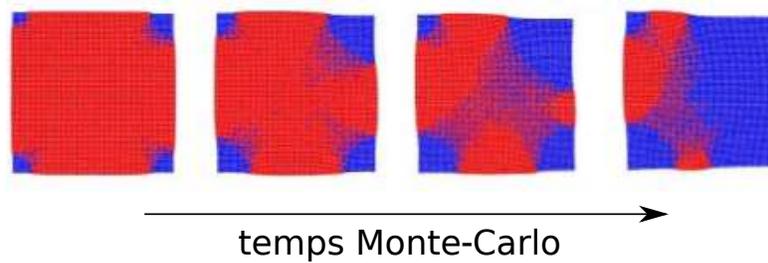


FIGURE 1.11 – Résultats montrant le comportement élastique d’un système à transition de spin lors de la transition (adapté de la référence [64])

Cette méthode stochastique a l’avantage de mettre en jeu la température du système et donc de tenir compte des fluctuations de position, pour déterminer l’état du réseau mais le calcul de la probabilité en utilisant l’exponentielle est très coûteux en temps de calcul, d’autant plus que la relaxation mécanique du réseau prend un grand nombre de pas MC.

La méthode déterministe pour le calcul des positions des molécules consiste à résoudre les équations de Newton pour un système soumis à un frottement visqueux. La force produite par le potentiel dû aux voisins est

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(s_i, s_j, \vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (1.28)$$

Les positions sont recalculées entre les pas MC pour l’état de spin afin de relaxer mécaniquement le réseau. L’avantage de cette méthode est un gain de performance significatif en temps calcul mais aussi la possibilité de connaître la vitesse des molécules. Ce qui donne accès à l’étude des ondes de choc et de phénomènes précurseurs de la transition de spin.

## Références

- [1] L. Cambi and A. Cagnasso, “Atti accad. naz. lincei, cl,” *Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, vol. 13, p. 809, 1931.
- [2] L. Cambi and L. Szegö, “Über die magnetische susceptibilität der komplexen verbindungen,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*,

- vol. 64, no. 10, pp. 2591–2598, 1931. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19310641002>
- [3] L. Cambi and L. Malatesta, “Magnetismus und polymorphie innerer komplexsalze : Eisensalze der dithiocarbamidsäuren,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 70, no. 10, pp. 2067–2078, 1937. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19370701006>
- [4] W. A. B. Jr. and H. M. Bobonich, “Magnetic properties of some high-spin complexes of iron(II),” *Inorganic Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 1184–1188, 1964. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/ic50018a027>
- [5] F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, and H. S. J. van der Zant, “Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 13, pp. 1545–1549, 2011. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821>
- [6] S. Pillet, J. Hubsch, and C. Lecomte, “Single crystal diffraction analysis of the thermal spin conversion in  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$  : evidence for spin-like domain formation,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 38, no. 4, pp. 541–552, 2004. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2004-00150-9>
- [7] C. M. Jureschi, J. Linares, A. Rotaru, M. H. Ritti, M. Parlier, M. M. Dîrtu, M. Wolff, and Y. Garcia, “Pressure sensor via optical detection based on a 1D spin transition coordination polymer,” *Sensors*, vol. 15, no. 2, p. 2388, 2015. [Online]. Available : <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/2/2388>
- [8] C. Chong, H. Mishra, K. Boukheddaden, S. Denise, G. Bouchez, E. Collet, J.-C. Ameline, A. D. Naik, Y. Garcia, and F. Varret, “Electronic and structural aspects of spin transitions observed by optical microscopy. The case of  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 5, pp. 1975–1984, 2010, PMID : 20088554. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/jp910999y>

- [9] Z. Arcis-Castillo, L. Pineiro-Lopez, M. C. Munoz, R. Ballesteros, B. Abarca, and J. A. Real, “Structural, magnetic and calorimetric studies of a crystalline phase of the spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ ,” *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 3455–3462, 2013. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/C3CE00003F>
- [10] E. D. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, P. R. Dahoo, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Eypert, J. F. Létard, J. M. Coanga, and K. Boukheddaden, “Thermal spin transition in  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{br}_2$  investigated by spectroscopic ellipsometry,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 184425, May 2007. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.184425>
- [11] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, and A. Bousseksou, “Electrical properties and non-volatile memory effect of the  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  spin crossover complex integrated in a microelectrode device,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 5, 2011. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/5/10.1063/1.3616147>
- [12] C. Lefter, I. A. Gural’skiy, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, and P. Demont, “Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ,” *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 191–193, 2014. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201308256>
- [13] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Boukheddaden, and A. Bousseksou, “Electric-field-induced charge-transfer phase transition : A promising approach toward electrically switchable devices,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 41, pp. 15 049–15 054, 2009, PMID : 19788300. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/ja9055855>
- [14] T. Q. Hung, F. Terki, S. Kamara, M. Dehbaoui, S. Charar, B. Sinha, C. Kim, P. Gandit, I. A. Gural’skiy, G. Molnar, L. Salmon, H. J. Shepherd, and A. Bousseksou, “Room temperature magnetic detection of spin switching in nanosized spin-crossover materials,”

- Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 4, pp. 1185–1188, 2013. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201205952>
- [15] O. Kahn and C. J. Martinez, “Spin-transition polymers : From molecular materials toward memory devices,” *Science*, vol. 279, no. 5347, pp. 44–48, 1998. [Online]. Available : <http://science.sciencemag.org/content/279/5347/44>
- [16] J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, ch. Towards Spin Crossover Applications, pp. 221–249. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1007/b95429>
- [17] H. L. Schäfer and G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*. John Wiley & Sons, 1969.
- [18] S. W. Biernacki and B. Clerjaud, “Thermally driven low-spin/high-spin phase transitions in solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 024406, Jul 2005. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.024406>
- [19] K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita, “Molecular dynamics and transfer integral investigations of an elastic anharmonic model for phonon-induced spin crossover,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 177206, May 2008. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.177206>
- [20] G. D’Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, “Vibronic model for spin crossover complexes,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 104119, Sep 2011. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.104119>
- [21] N. Klinduhov and K. Boukheddaden, “Vibronic theory of ultrafast intersystem crossing dynamics in a single spin-crossover molecule at finite temperature beyond the Born–Oppenheimer approximation,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 722–727, 2016, pMID : 26835869. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00014>

- [22] P. Gülich, A. Hauser, and H. Spiering, “Thermal and optical switching of iron(II) complexes,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no. 20, pp. 2024–2054, 1994. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199420241>
- [23] A. Cannizzo, C. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, and M. Chergui, “Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes : The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 21–22, pp. 2677 – 2686, 2010, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Sapporo, 2009. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854509003130>
- [24] R. Bertoni, M. Cammarata, M. Lorenc, S. F. Matar, J.-F. Létard, H. T. Lemke, and E. Collet, “Ultrafast light-induced spin-state trapping photophysics investigated in Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> spin-crossover crystal,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 3, pp. 774–781, 2015, PMID : 25705921. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/ar500444d>
- [25] R. Zimmermann 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*, vol. 38, no. 7, pp. 779 – 788, 1977. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369777900725>
- [26] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, and F. Varret, “A simple Ising-like model for spin conversion including molecular vibrations,” *J. Phys. I France*, vol. 5, no. 6, pp. 747–760, 1995. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1051/jp1:1995165>
- [27] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. Müller, and P. Gülich, “The effect of the lattice expansion on high spin ↔ low spin transitions,” *Chemical Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 65 – 71, 1982. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010482850805>
- [28] I. Sanner, E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, and P. Gülich, “The metal dilution effect on the high-spin (<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) ↔ low-spin (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) transition in [Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH,”

- Chemical Physics*, vol. 86, no. 3, pp. 227 – 233, 1984. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010484900364>
- [29] C. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, and P. Gütllich, “Nature of the phase transition in spin crossover compounds,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 51, no. 3, pp. 239 – 247, 1990. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002236979090052H>
- [30] N. Willenbacher and H. Spiering, “The elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 21, no. 8, p. 1423, 1988. [Online]. Available : <http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=8/a=017>
- [31] H. Spiering and N. Willenbacher, “Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds. II,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, no. 50, p. 10089, 1989. [Online]. Available : <http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=50/a=011>
- [32] A. Marino, M. Buron-Le Cointe, M. Lorenc, L. Toupet, R. Henning, A. D. DiChiara, K. Moffat, N. Brefuel, and E. Collet, “Out-of-equilibrium dynamics of photoexcited spin-state concentration waves,” *Faraday Discuss.*, vol. 177, pp. 363–379, 2015. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/C4FD00164H>
- [33] F. Setifi, C. Charles, S. Houille, F. Thétiot, S. Triki, C. J. Gómez-García, and S. Pillet, “Spin crossover (SCO) iron(II) coordination polymer chain : Synthesis, structural and magnetic characterizations of  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\mu - \text{M}(\text{CN})_4)]$  (M = PtII and NiII),” *Polyhedron*, vol. 61, pp. 242 – 247, 2013. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538713004592>
- [34] G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, and J. A. Real, “Spin-crossover behavior in cyanide-bridged iron(II)-gold(I) bimetallic 2D Hofmann-like metal-organic frameworks,” *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 7, pp. 2552–2561, 2008. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/ic701865k>

- [35] J. Jung, F. Bruchhäuser, R. Feile, H. Spiering, and P. Gütlich, “The cooperative spin transition in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  : I. Elastic properties — an oriented sample rotation study by Brillouin spectroscopy,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 100, no. 4, pp. 517–522, 1996. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1007/s002570050156>
- [36] W. Lenz, “Beitrag zum verständnis der magnetischen erscheinungen in festen körpern,” *Z. Phys.*, vol. 21, pp. 613–615, 1920.
- [37] S. G. BRUSH, “History of the Lenz-Ising model,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, pp. 883–893, Oct 1967. [Online]. Available : <https://link-aps-org.etna.bib.uvsq.fr/doi/10.1103/RevModPhys.39.883>
- [38] E. Ising, “Beitrag zur theorie des ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.
- [39] L. Onsager, “Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition,” *Phys. Rev.*, vol. 65, pp. 117–149, Feb 1944. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.65.117>
- [40] B. Kaufman, “Crystal statistics. II. Partition function evaluated by spinor analysis,” *Phys. Rev.*, vol. 76, pp. 1232–1243, Oct 1949. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.1232>
- [41] B. Kaufman and L. Onsager, “Crystal statistics. III. Short-range order in a binary Ising lattice,” *Phys. Rev.*, vol. 76, pp. 1244–1252, Oct 1949. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.1244>
- [42] C. N. Yang and T. D. Lee, “Statistical theory of equations of state and phase transitions. I. Theory of condensation,” *Phys. Rev.*, vol. 87, pp. 404–409, Aug 1952. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.404>
- [43] T. D. Lee and C. N. Yang, “Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model,” *Phys. Rev.*, vol. 87, pp. 410–419, Aug 1952. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.410>

- [44] P. Weiss, *J. Phys. Radium*, vol. 6, 1907.
- [45] H. A. Bethe, “Statistical theory of superlattices,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 150, no. 871, pp. 552–575, 1935. [Online]. Available : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/150/871/552>
- [46] R. Kikuchi, “Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 3, pp. 1071–1080, 1974. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/60/3/10.1063/1.1681115>
- [47] G. Rubin and A. Finel, “Calculation of phase diagrams of ternary systems with cluster-variation-method entropy,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 5, no. 49, p. 9105, 1993. [Online]. Available : <http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=49/a=013>
- [48] J. Wajnflasz, “Etude de la transition "low spin" -"high spin" dans les complexes octaédriques d'ion de transition,” *physica status solidi (b)*, vol. 40, no. 2, pp. 537–545, 1970.
- [49] J. Wajnflasz and R. Pick, “Transitions «low spin»-«high spin» dans les complexes de Fe<sup>2+</sup>,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 32, no. C1, pp. C1–91, 1971.
- [50] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 796–14 805, Dec 2000. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14796>
- [51] R. A. Bari and J. Sivardière, “Low-spin-high-spin transitions in transition-metal-ion compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4466–4471, Jun 1972. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4466>
- [52] D. B. Chesnut, “Simple model for some dense magnetic exciton systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 40, no. 2, pp. 405–411, 1964. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/40/2/10.1063/1.1725127>

- [53] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, “Pressure-induced electronic changes in compounds of iron,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, 1972. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/56/5/10.1063/1.1677511>
- [54] M. Sorai and S. Seki, “Phonon coupled cooperative low-spin  $^1A_1 \rightleftharpoons$  high-spin  $^5T_2$  transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  crystals,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, no. 4, pp. 555 – 570, 1974. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369774800107>
- [55] M. Nishino, S. Miyashita, and K. Boukheddaden, “Effective interaction range in the spin crossover phenomenon : Wajnflasz and domain models,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 10, pp. 4594–4597, 2003. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/118/10/10.1063/1.1545103>
- [56] T. Kambara, “Theory of high-spin $\rightleftharpoons$ low-spin transitions in transition metal compounds induced by the Jahn-Teller effect,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 9, pp. 4199–4206, 1979. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/70/9/10.1063/1.438044>
- [57] —, “Theory of high-spin $\rightleftharpoons$ low-spin transitions in transition metal compounds induced by cooperative molecular distortions and lattice strains,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 8, pp. 4557–4565, 1981. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/74/8/10.1063/1.441644>
- [58] M. Kataoka and J. Kanamori, “A theory of the cooperative Jahn-Teller effect –crystal distortions in  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 32, no. 1, pp. 113–134, 1972. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.32.113>
- [59] M. A. Halcrow, “Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 1784–1795, 2013. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35253B>

- 
- [60] W. Nicolazzi, S. Pillet, and C. Lecomte, “Two-variable anharmonic model for spin-crossover solids : A like-spin domains interpretation,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 174401, Nov 2008. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.174401>
- [61] K. Boukheddaden, S. Miyashita, and M. Nishino, “Elastic interaction among transition metals in one-dimensional spin-crossover solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 094112, Mar 2007. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.094112>
- [62] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, “Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids : Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 014111, Jan 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.014111>
- [63] M. Nishino, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, “Molecular dynamics study of thermal expansion and compression in spin-crossover solids using a microscopic model of elastic interactions,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 012409, Jan 2009. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.012409>
- [64] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Intrinsic effects of the boundary condition on switching processes in effective long-range interactions originating from local structural change,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 020409, Jul 2010. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.020409>

## Chapitre 2

# Dynamique spatio-temporelle de la transition de spin : Modèle de réaction diffusion

Adapté de l'article *Quantitative macroscopic treatment of the spatiotemporal properties of spin crossover solids based on a reaction diffusion equation* [1]

Les propriétés physiques et chimiques des composés à transition de spin où les molécules dans l'état bas spin (LS, selon son sigle en anglais *low spin*,  $e_g^0 t_{2g}^6$ ,  $S = 0$ ) ou dans l'état haut spin (HS,  $e_g^2 t_{2g}^4$ ,  $S = 2$ ) dépendent des propriétés de la molécule et de sa coopérativité à l'état solide. Dans les dernières années, les chimistes ont maîtrisé la croissance des cristaux pour ce type de composés moléculaires avec un centre métallique, majoritairement Fe(II) et Fe(III), à transition de spin produisant des monocristaux au-delà de  $10 \mu\text{m}$ . Ceci a permis l'étude par microscopie optique [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] où les derniers résultats expérimentaux montrent la propagation de domaines de phase et leur coexistence dans les monocristaux lors de la transition de phase.

Les simulations Monte-Carlo Metropolis pour les modèles microscopiques ont donné de très bons résultats et une compréhension du phénomène indispensable. Néanmoins, l'échelle des échantillons rend impossible la simulation d'un cristal par Monte-Carlo de plus que les pas Monte-Carlo ne sont pas linéairement proportionnels à l'échelle temporelle. Cette méthode

n'est donc pas idéale pour l'étude des propriétés spatiotemporelles. D'un autre côté, les modèles macroscopiques et les approximations de type champ moyen pour les modèles microscopiques pour les composés à transition de spin analysent la transition de phase d'un point de vue homogène.

Le comportement statique a été largement étudié pour ces modèles ainsi que son comportement dynamique sous forme de poudre. Dans la thermodynamique des systèmes hors équilibre nous pouvons trouver différentes méthodes pour déterminer le comportement temporel d'un système physique tel que l'équation maîtresse ou la dynamique de l'énergie libre.

Le développement analytique des méthodes finit normalement par une équation, ou un système d'équations, différentielle ordinaire en fonction du temps. Dans le domaine de la transition de spin on trouve des exemples comme le modèle d'Arrhenius [10] ou le modèle à deux grandeurs physiques proposé par Hôo *et al* [11].

Pour tenir compte des effets spatio-temporels lors de la transition de phase, nous allons considérer les inhomogénéités spatiales de l'énergie libre lors du développement du modèle. Pour déduire finalement l'équation de réaction diffusion (RD) permettant d'étudier les propriétés spatio-temporelles de solides à transition de spin lors de la transition de phase du premier ordre.

## I Propriétés hors équilibre : Établissement de l'équation de réaction diffusion

Nous allons d'abord rappeler brièvement les aspects fondamentaux du modèle à partir duquel nous avons construit l'approche actuelle. Comme, il a été discuté dans chapitre 1 pour le modèle de Wajnflasz et Pick, la transition de spin peut être décrite d'une manière simple en utilisant des modèles de type Ising [12, 13] pour lesquels nous rappelons l'Hamiltonien

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{k_B T}{2} \ln g \right) s_i. \quad (2.1)$$

Où  $J > 0$  est le couplage intermoléculaire de “type ferromagnétique” entre molécules à transition de spin, et  $s$  est un spin fictif ayant deux valeurs propres  $\pm 1$  associées aux deux états, HS et LS respectivement.  $\Delta_0$  est le champ de ligand, à savoir, la différence d’énergie  $E(\text{HS}) - E(\text{LS}) = 2\Delta_0$  des molécules isolées,  $g$  est le rapport de dégénérescence entre les états HS et LS,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. En utilisant l’approximation du champ moyen on déduit l’énergie libre homogène correspondante pour un modèle type Ising comme,

$$\mathcal{F}^{hom} = \frac{1}{2}Jm^2 - k_B T \ln \left[ 2 \cosh \beta \left( Jm - \Delta_0 + \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right], \quad (2.2)$$

où  $m = \langle s \rangle$  est la valeur moyenne de l’aimantation.

La minimisation de l’énergie libre  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = 0$  conduit à l’équation auto-consistante. Ceci permet d’obtenir une expression de l’aimantation (ou la fraction HS), avec l’approximation du champ moyen,

$$m = \tanh \left[ \beta \left( Jm - \Delta_{\text{eff}} \right) \right], \quad (2.3)$$

où

$$\Delta_{\text{eff}} = \Delta_0 - k_B T \ln g/2 \quad (2.4)$$

joue le rôle de “champ effectif ” dépendant de la température. Cette équation conduit à un cycle d’hystérésis thermique présenté dans la figure 2.1, avec une température de transition,  $T_{eq}$ , donnée par

$$T_{eq} = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g}. \quad (2.5)$$

Les propriétés hors équilibre de l’Hamiltonien (2.1) ont été étudiées principalement dans le cas homogène [13] dans le cadre du formalisme de l’équation maîtresse [14, 15] résolue dans l’approximation de champ moyen. Trois dynamiques ont été étudiées, sur la base des taux de transition d’Arrhenius, de Glauber et de Metropolis.

Alors que le premier cas conduit à une représentation du type potentiel dynamique [13] (une sorte de fonction de Lyapounov), les deux derniers choix des taux de transition conduisent à un système hors équilibre dont la dynamique suit le paysage de l’énergie libre. À très basse

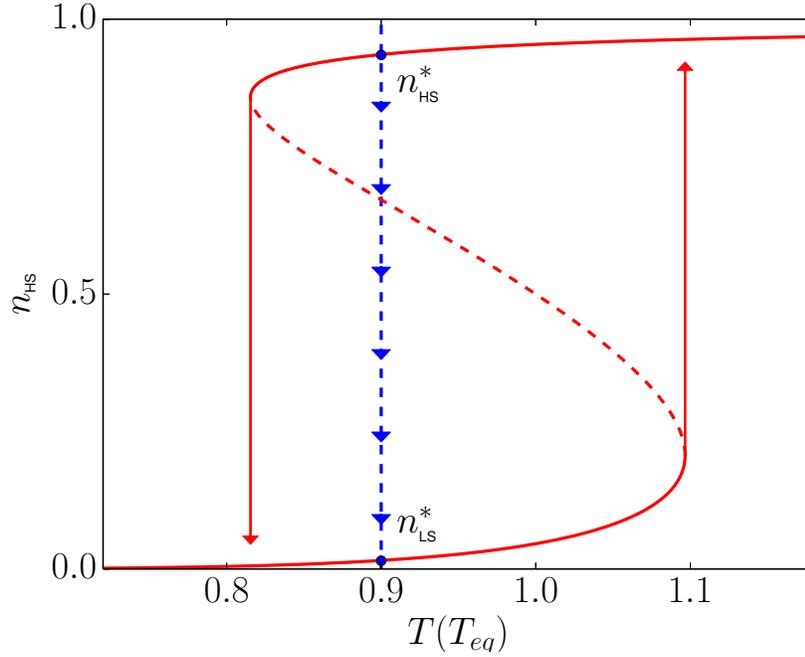


FIGURE 2.1 – Évolution de la fraction HS en fonction de la température réduite,  $T/T_{eq}$  montrant une hystérésis thermique dans l’approximation du champ moyen. La ligne verticale en pointillés bleue représente la simulation réalisée dans la section II.  $n_{HS}^*$  et  $n_{LS}^*$  sont les solutions de l’équation (2.3). Les deux flèches représentent les températures limites,  $T_{\downarrow}$  et  $T_{\uparrow}$ , de l’hystérésis thermique.

température, il a été prouvé que la dynamique d’Arrhenius était la plus adéquate pour décrire les non-linéarités des courbes de relaxation de l’état de HS photo-induit. En revanche, à haute température, la dynamique de l’énergie libre devient également pertinente. Ici, nous sommes intéressés par la région interne du cycle d’hystérésis thermiquement induit, nous avons pour cela choisi d’utiliser la dynamique de l’énergie libre. Cependant, les développements qui suivent peuvent aussi l’être pour une dynamique d’énergie libre, mené sans aucune difficulté en se basant sur le concept du potentiel dynamique. L’équation de mouvement macroscopique de la fraction HS s’écrit,

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{F}^{hom}}{\partial m} = -\Gamma J (m - \tanh[\beta (Jm - \Delta_{eff})]), \quad (2.6)$$

où  $\Gamma$  est un facteur de fréquence fixant l’échelle de temps qui peut être dépendante de la température et  $\mathcal{F}^{hom}$  est l’énergie libre homogène, dont l’expression est donnée par l’équation

2.6 et à partir de laquelle nous avons obtenu l'expression du membre de droite de l'équation (2.6). Au temps infini,  $\frac{\partial m}{\partial t} = 0$ , et l'état stationnaire de (2.6) mène à l'équation auto-consistante d'équilibre (2.3).

Il est intéressant de remarquer que, contrairement à l'équation maîtresse macroscopique, basée sur l'approche du potentiel dynamique [13], qui utilise un taux de transition réaliste, obtenue à partir du calcul de la fréquence des modes de vibration du couplage métal-ligand [16], le facteur de fréquence  $\Gamma$  est ici clairement un paramètre phénoménologique, bien que sa valeur puisse être déterminée à partir des courbes de relaxation expérimentales de la fraction HS à haute température. En outre, il faut mentionner que dans l'équation (2.6), la coordinence (ici,  $q = 4$  système à 2D) est absorbée dans le paramètre d'interaction  $J$ .

Dans la suite, nous proposons d'élargir le concept de l'approximation du champ moyen dynamique et homogène présentée précédemment pour tenir compte de la dépendance spatiale de la fraction HS.

Soit  $n_{\text{HS}}(\vec{r}, t)$  la dépendance spatio-temporelle de la fraction HS, qui est liée à l'aimantation par

$$n_{\text{HS}} = (1 + m)/2. \quad (2.7)$$

La densité ( $\mathcal{F}$  / volume) de l'énergie libre  $\mathcal{F}$  à la position,  $\vec{r}$ , s'écrit

$$f(\vec{r}) = f\left(n_{\text{HS}}(\vec{r}), \vec{\nabla} n_{\text{HS}}(\vec{r})\right), \quad (2.8)$$

et la densité homogène,

$$f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}) = f\left(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla} n_{\text{HS}} = 0\right), \quad (2.9)$$

est la densité d'énergie libre en absence de gradients. Elle est liée à l'énergie libre homogène déjà calculée en (2.2), par l'expression

$$\mathcal{F}^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}) = V \cdot f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}), \quad (2.10)$$

où  $V$  est le volume (ici, la surface en 2D) du système. Suite à une procédure standard [17, 18, 19] permettant de dériver l'équation de diffusion réaction, nous développons  $f(n(\vec{r}))$  en puissances successives des gradients de  $n_{\text{HS}}$  [20] et en supposant notre système isotrope, ce qui donne

$$f(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla}n_{\text{HS}}) = f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}, 0) + \vec{L} \cdot \vec{\nabla}n_{\text{HS}} + \vec{\nabla}n_{\text{HS}} \cdot \frac{D_{ij}}{2} \cdot \vec{\nabla}n_{\text{HS}} + \dots \quad (2.11)$$

où

$$\vec{L} = \left( \frac{\partial f}{\partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_1} \right)}, \frac{\partial f}{\partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_2} \right)}, \frac{\partial f}{\partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_3} \right)} \right)_0 \quad (2.12)$$

est un vecteur évalué à gradient nul, et  $D_{ij}$  est un tenseur ayant pour composantes

$$D_{ij} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_i} \right) \partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_j} \right)} \right|_0, \quad (2.13)$$

aussi évalué à gradient nul. La densité d'énergie libre  $f$  ne devrait pas dépendre du choix du système de coordonnées ( $f(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla}n_{\text{HS}})$  ne devrait pas dépendre non plus de la direction du gradient). On a donc  $L = 0$  et  $D$  sera un tenseur symétrique. En outre, si nous supposons le matériau isotrope ou ayant une symétrie cubique,  $D$  sera un tenseur diagonal de composantes égales. La densité d'énergie libre s'écrit alors au second ordre,

$$f(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla}n_{\text{HS}}) = f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}) + \frac{D}{2} \left| \vec{\nabla}n_{\text{HS}} \right|^2. \quad (2.14)$$

La densité d'énergie libre est ainsi approchée par la somme de deux premiers termes dans un développement en série en fonction du gradient du paramètre d'ordre : le premier terme est lié à l'énergie libre homogène par mole (ou au potentiel dynamique) et le second est proportionnel au carré du gradient. Dans les deux contributions de l'équation (2.14), le terme de gradient tend à étaler la région d'interface et à réduire ainsi le gradient de la fraction HS entre ses valeurs stables dans les phases adjacentes (HS/LS). Cette contribution pénalise l'interface sur le plan énergétique. La première contribution dérive de la densité d'énergie libre homogène associée et a tendance à réduire la région d'interface.

La dépendance temporelle de la fraction HS, comprenant les variations spatiales s'écrit,

$$\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial n_{\text{HS}}}. \quad (2.15)$$

Le potentiel de diffusion locale  $f(\vec{r})$  à l'instant  $t = t_0$  peut être déterminé à partir de la variation du taux de l'énergie potentielle totale,  $\mathcal{F}$ , par rapport à son domaine spatial et pour  $n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0)$ .

À l'instant  $t = t_0$ , l'énergie libre totale est

$$\mathcal{F}(t_0) = \int_V \left[ f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0)) + \frac{D}{2} \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \cdot \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \right] dV, \quad (2.16)$$

ce qui définit  $\mathcal{F}$  comme fonctionnelle de  $n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0)$ . Si le paramètre d'ordre varie avec la vitesse locale,  $\dot{n}_{\text{HS}}$ , de sorte que

$$n_{\text{HS}}(\vec{r}, t) = n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0) + \dot{n}_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0)t, \quad (2.17)$$

le taux de variation de  $\mathcal{F}$  peut être estimé à partir de toutes les contributions à  $f(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla} n_{\text{HS}})$  en raison des changements dans le paramètre d'ordre et son gradient comme,

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dt} \right|_{t_0} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0))}{\partial n_{\text{HS}}} \dot{n}_{\text{HS}} + D \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \cdot \vec{\nabla} \dot{n}_{\text{HS}} \right] dV. \quad (2.18)$$

En utilisant la relation,

$$\vec{\nabla} \left( \dot{p} \vec{\nabla} p \right) = \dot{p} \vec{\nabla}^2 p + \vec{\nabla} p \cdot \vec{\nabla} \dot{p}, \quad (2.19)$$

l'équation (2.18) peut se réécrire

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dt} \right|_{t_0} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0))}{\partial n_{\text{HS}}} - D \vec{\nabla}^2 n_{\text{HS}} \right] \dot{n}_{\text{HS}} dV + D \int_V \vec{\nabla} \cdot \left( \dot{n}_{\text{HS}} \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \right) dV. \quad (2.20)$$

En appliquant le théorème de la divergence à la deuxième intégrale de l'équation (2.20), on obtient

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dt} \right|_{t_0} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{\text{hom}}(n_{\text{HS}}(\vec{r}, t_0))}{\partial n_{\text{HS}}} - D \vec{\nabla}^2 n_{\text{HS}} \right] \dot{n}_{\text{HS}} dV + D \int_{\partial V} \dot{n}_{\text{HS}} \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \cdot \vec{dS}, \quad (2.21)$$

où  $\partial V$  est orientée selon la surface délimitant le volume  $V$  et  $d\vec{S}$  est le vecteur de surface infinitésimal orienté. L'intégrale de la frontière ; dernier terme du second membre de l'équation (2.21) est généralement négligeable devant l'intégrale de volume qui est juste avant. Il devient exactement égal à zéro lorsque

$$\dot{n}_{\text{HS}}(\partial V) = 0, \quad (2.22)$$

ce qui correspond à de valeurs de bords fixes (condition aux limites de Dirichlet) ou dans le cas où

$$d\vec{S} \cdot \vec{\nabla} n_{\text{HS}} = 0 \quad (2.23)$$

sur  $\partial V$  lorsque les projections des gradients sur le bord s'annulent (condition aux limites de Neumann), qui sont adoptées dans cette étude. Par conséquent, si le paramètre d'ordre varie d'une petite quantité

$$\delta n_{\text{HS}} = \dot{n}_{\text{HS}} \delta t, \quad (2.24)$$

le changement dans le potentiel total (soit l'énergie libre ou potentiel dynamique), est la somme des variations locales :

$$\delta \mathcal{F} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{\text{hom}}}{\partial n_{\text{HS}}} - D\vec{\nabla}^2 n_{\text{HS}} \right] \delta n_{\text{HS}}(\vec{r}) dV. \quad (2.25)$$

La quantité

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{\partial f^{\text{hom}}}{\partial n_{\text{HS}}} - D\vec{\nabla}^2 n_{\text{HS}} \quad (2.26)$$

est alors la densité localisée du changement d'énergie libre résultant d'une variation du champ du paramètre d'ordre. De l'équation du mouvement de la fraction HS, qui écrit

$$\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial t} = - \frac{\delta \left( \frac{d\mathcal{F}}{dV} \right)}{\delta n_{\text{HS}}}. \quad (2.27)$$

La dépendance spatio-temporelle de la fraction HS peut être dérivée de la variation du taux de l'énergie potentielle totale,  $\mathcal{F}$ , par rapport à  $n_{\text{HS}}$ . Après quelques développements et en supposant de faibles changements de paramètre d'ordre, nous arrivons à l'équation de

réaction diffusion suivante,

$$\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial t} = -\Gamma_n \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{hom}}}{\partial n_{\text{HS}}} + D \nabla^2 n_{\text{HS}}, \quad (2.28)$$

où  $\Gamma_n = \Gamma/4$  à cause du changement de variable  $m = 2n_{\text{HS}} - 1$ . Lorsque nous utilisons l'expression de  $\frac{\partial \mathcal{F}^{\text{hom}}}{\partial n_{\text{HS}}}$  donnée dans l'équation 2.6 cette formule devient,

$$\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial t} = -\frac{\Gamma J}{2} \left[ (2n_{\text{HS}} - 1) - \tanh(\beta [J(2n_{\text{HS}} - 1) - \Delta_{\text{eff}}]) \right] + D \nabla^2 n_{\text{HS}}. \quad (2.29)$$

Ici, le terme de “ réaction ”, provient bien évidemment de l'énergie libre homogène, et joue un rôle local pour chaque point du cristal. Quant au coefficient de diffusion, il joue le rôle d'une rigidité reliant la cellule locale à ses voisines. Il convient de noter ici que l'équation de réaction diffusion (2.28) peut également être obtenue directement à partir d'un principe variationnel, comme il est indiqué dans le travail de Chaikin et Lubensky [21].

## I.1 Choix de la dynamique

Nous avons choisi la dynamique de l'énergie libre par simplicité et parce qu'elle nous offre la possibilité d'échanger son expression avec l'énergie libre d'autres modèles d'où on peut déduire cette grandeur physique. Il faut cependant être prudent car cette dynamique d'énergie libre de même que celle de Glauber d'ailleurs, ne sont pas valables à très basse température [13], où, il faut utiliser une dynamique de type Arrhenius qui reproduit bien mieux les courbes expérimentales de relaxation de la fraction HS [22]. L'évolution locale de l'aimantation est obtenue à partir de,

$$\frac{d \langle s_i \rangle}{dt} = -2 \langle s_i W_i(s_i) \rangle, \quad (2.30)$$

où  $W_i(s_i)$  est la probabilité de transition de la configuration  $\{s_1, \dots, s_i, \dots, s_N\}$  vers  $\{s_1, \dots, -s_i, \dots, s_N\}$  qui s'écrit dans l'ensemble canonique

$$W_i(s_i) = \frac{1}{2\tau} \exp \left[ -\beta \left( s_i \Delta_{\text{eff}} - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right) \right]. \quad (2.31)$$

L'approximation du champ moyen linéarise les inhomogénéités spatiales de la somme des paires de voisins dans  $W_i(s_i)$ . Mais on peut utiliser le même traitement que pour l'énergie libre, si on établit l'intégrale de la probabilité de transition

$$I_W(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla} n_{\text{HS}}) = \int dn_{\text{HS}} \langle s_i W_i(s_i) \rangle \quad (2.32)$$

et on considère le développement de

$$I_W(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla} n_{\text{HS}}) = I_W(n_{\text{HS}}, 0) + \vec{L} \cdot \vec{\nabla} n_{\text{HS}} + \vec{\nabla} n_{\text{HS}} \cdot \frac{D_{ij}}{2} \cdot \vec{\nabla} n_{\text{HS}} + \dots \quad (2.33)$$

où le tenseur de diffusion est donné par

$$D_{ij} = \left. \frac{\partial^2 I_W(n_{\text{HS}}, \vec{\nabla} n_{\text{HS}})}{\partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_i} \right) \partial \left( \frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial x_j} \right)} \right|_0. \quad (2.34)$$

Pour un milieu isotrope, le tenseur symétrique peut être simplifié par un scalaire. Enfin, on obtient une équation aux dérivées partielles qui exprime l'équation du mouvement de la fraction HS pour un taux transition de type Arrhenius

$$\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial t} = \frac{2(1 - n_{\text{HS}})}{\tau_0} e^{-\beta(\Delta E_{LH} - 2qJn_{\text{HS}})} - \frac{2n_{\text{HS}}}{\tau_0} e^{-\beta(\Delta E_{HL} + 2qJn_{\text{HS}})} + D \nabla^2 n_{\text{HS}} \quad (2.35)$$

où

$$\Delta E_{LH} = E_a + \Delta + qJ - k_B T \ln g/2, \quad (2.36)$$

$$\Delta E_{HL} = E_a - \Delta - qJ + k_B T \ln g/2. \quad (2.37)$$

$E_a$  est l'énergie de barrière, qui fait partie de la dépendance en température du facteur de fréquence  $\Gamma \sim \frac{1}{\tau_0} e^{-\beta E_a}$ . Cette énergie est d'origine élastique.

Cette expression de l'équation de réaction diffusion est équivalente à celle de l'énergie libre (2.29) à haute température et en particulier, à l'équation (2.28), elle mène à la même

équation auto-consistante (2.3). Par contre, à basse température, seule l'équation (2.35) décrit correctement la dynamique du système à transition de spin.

## II Propriétés spatio-temporelles et formation de l'interface dans le cycle d'hystérésis thermique

Nous étudions maintenant la croissance de domaine d'une phase stable injecté au sein d'une phase métastable dans le cycle d'hystérésis thermique de la figure 2.1, en utilisant l'équation de réaction diffusion (2.28). La maille 2D considérée a une symétrie carrée et le système est de forme rectangulaire (voir figure 2.2.), de taille  $L_x \times L_y = 20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Les valeurs des paramètres utilisés dans le modèle, sont choisies aussi réalistes que possible :  $\Delta_0 = 450\text{K}$ ,  $J = 300\text{K}$ ,  $\Gamma = 1/300\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $\ln(g) \simeq 5$ . La température de transition correspondante est alors  $T_{eq} = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} \approx 180 \text{ K}$ .

Le paramètre de diffusion,  $D$ , est inconnu mais comme nous allons le présenter dans un développement analytique ultérieur, celui-ci est relié à deux paramètres macroscopiques qui peuvent être observés à l'aide de la microscopie optique : vitesse et largeur de l'interface HS/LS. Pour cette étude on fait varier  $D$  sur un grand intervalle,  $D(\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}) \in [0 : 5]$ , de manière à atteindre des valeurs expérimentales typiques de la vitesse du front, qui sont de quelques  $\mu\text{ms}^{-1}$  [3, 5].

Pour résoudre l'équation de réaction diffusion (2.28), le système est discrétisé spatialement ( $dx = dy = 0.1 \mu\text{m}$ ) et temporellement ( $dt = 10^{-3} \text{ s}$ ). La distance entre les cellules,  $1 \mu\text{m}$  correspond plus ou moins à la résolution spatiale de la microscopie optique. Les calculs sont effectués à température constante  $T = 0.9T_{eq} = 161.65\text{K}$  (voir figure 2.1), dans le cycle d'hystérésis, pour laquelle l'état LS est stable et l'état HS est métastable. Nous plaçons d'abord le système dans l'état HS métastable (zone rouge), dans lequel un petit domaine de la phase stable LS (zone bleue) de forme carrée est inséré dans le coin inférieur gauche, pour déclencher la réaction (voir l'image supérieur gauche de la figure 2.2).

## II.1 Structure de l'interface HS/LS

La résolution des  $L_x \times L_y / (dx \times dy)$  équations différentielles couplées résultant de la discrétisation du réseau est effectuée par la méthode des différences finies. Nous illustrons dans la figure 2.2 quelques images sélectionnées de la simulation temporelle. La configuration du système montre la répartition spatiale de la fraction HS lors du processus de relaxation aux instants  $t = 3.8, 63.6, 93.6, 120.0$  et  $200.0$  s. On peut voir que très rapidement après l'injection du domaine LS de forme carrée, celui-ci devient circulaire, et cette forme est maintenue aussi longtemps que son rayon,  $\rho$ , est plus petit que la largeur,  $L_y$ , du réseau. La forme circulaire de l'interface dans cette région résulte de la minimisation de sa longueur (le coût de l'énergie d'interface) sous la contrainte d'un angle de contact de  $\pi/2$ , imposé par les conditions aux limites ouvertes (ou de Neumann). Lorsque  $\rho$  dépasse la valeur  $L_y$ , la région transformée atteint la frontière du réseau et la forme et l'orientation d'interface commencent à changer en conséquence. Après d'un certain temps,  $t \simeq 15$  s, l'interface tend vers une forme stable, droite et perpendiculaire aux bords latéraux de la maille ( $\rho \rightarrow \infty$ ).

## II.2 Étude du régime d'écoulement

Nous nous concentrons maintenant sur le régime d'écoulement ou de croisière, qui est défini par la présence d'une interface de forme stable et se déplaçant à vitesse constante. La propagation de la transformation de la fraction HS le long de l'axe  $x$  peut être suivie par le tracé du profil de  $n_{\text{HS}}(x)$  à différents instants  $t$  pour des valeurs de  $y$  bien choisies. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure 2.3, et sont les solutions "progressives" de l'équation dite de Kolmogorov [23] :

$$n_{\text{HS}}(x, t) \simeq \frac{n_{\text{HS}}^* + n_{\text{LS}}^*}{2} + \frac{n_{\text{HS}}^* - n_{\text{LS}}^*}{2} \tanh\left(\frac{x - x_0}{\omega}\right) \quad (2.38)$$

où  $x_0 = vt$  est la position du centre de l'interface,  $\omega$  la largeur de l'interface et  $n_{\text{HS}}^*$  et  $n_{\text{LS}}^*$  sont les solutions stationnaires (à l'équilibre) de l'équation auto-consistante de champ moyen (2.3). Il est important de remarquer que  $n_{\text{HS}}^*$  et  $n_{\text{LS}}^*$  dépendent de la température (voir figure 2.1) et que par conséquent l'équation (2.38) intègre implicitement cette dépendance.

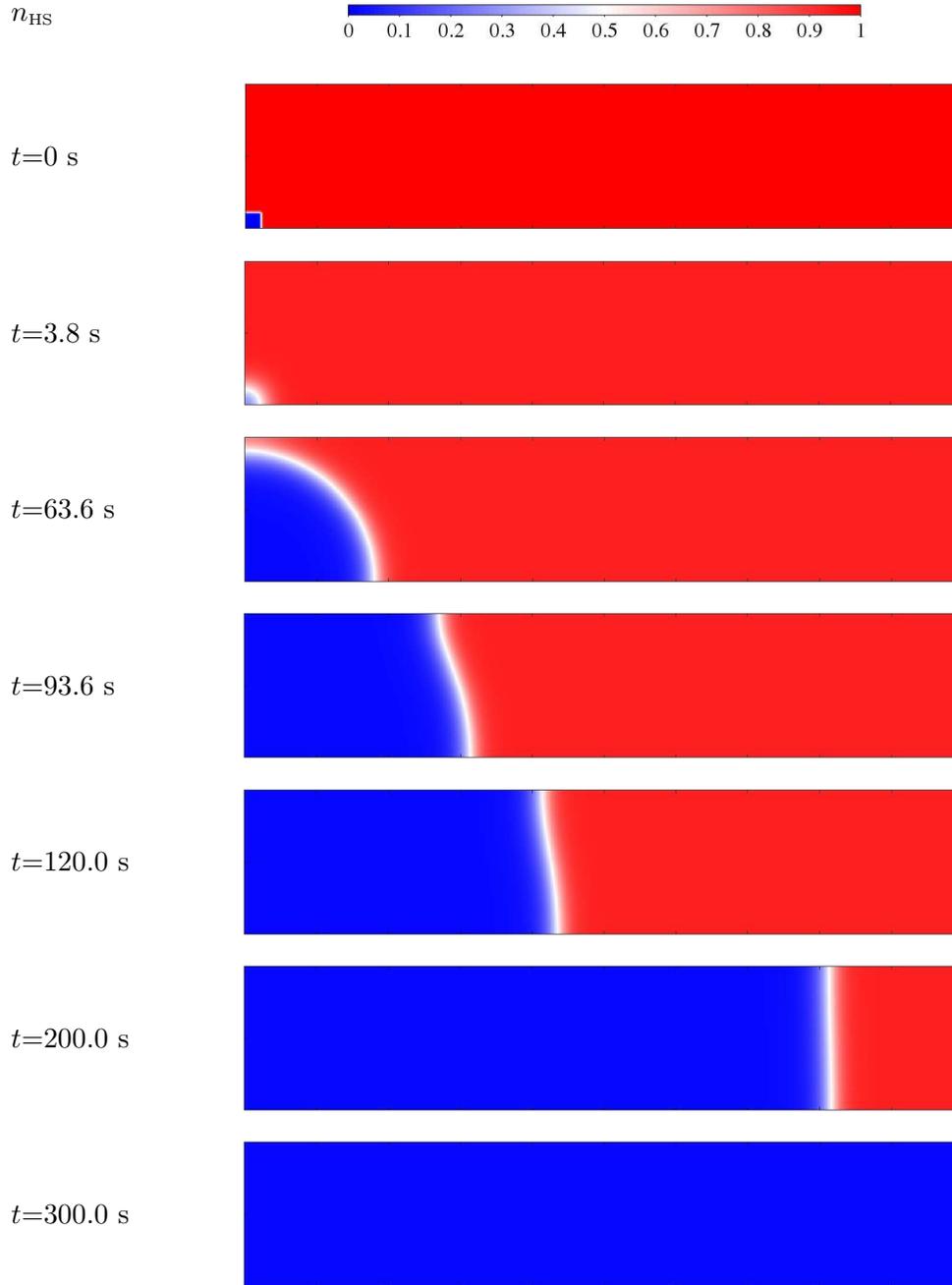


FIGURE 2.2 – Images des configurations spatio-temporelles du réseau lors de la nucléation et croissance du domaine LS stable (en bleu) à l'intérieur d'un cristal à l'état HS métastable (en rouge) pour une température  $T = 0.9 T_{eq}$  (à l'intérieur de l'hystérésis thermique). Les valeurs des paramètres sont  $L_x \times L_y = 20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ,  $\Delta_0 = 450\text{K}$ ,  $J = 300\text{K}$ ,  $\ln(g) \simeq 5$ ,  $\Gamma = 1/300\text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$  et  $D = 1.0 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

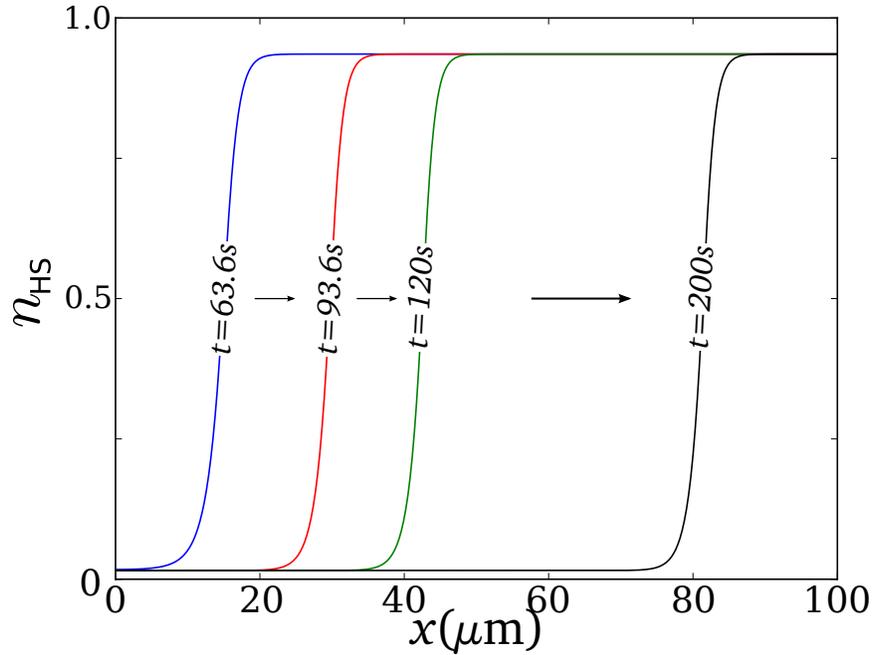


FIGURE 2.3 – Profils de l’interface simulés à partir de l’équation au cours de la propagation pour différents instants. Les courbes sont des coupes de la figure 2.2 selon la direction de propagation pour une valeur de  $y = N_y/2$ . Les résultats des simulations réalisées avec l’équation (2.28) suivent parfaitement l’équation (2.38).

Nous avons suivi la position de l’interface en fonction du temps pendant le processus de propagation de la figure 2.2. Les résultats sont présentés dans la figure 2.4 a, pour trois valeurs sélectionnées de  $y = 1, N_y/2$ , et  $N_y$ , correspondant au bas, au centre et au haut du réseau, respectivement. Dans tous les cas, la valeur utilisée pour la constante de diffusion,  $D = 1.0 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  conduit aux temps longs, à une vitesse de propagation constante,  $v \simeq 4.5 \mu\text{m}/\text{s}$  de l’interface HS/LS. De plus, une inspection minutieuse des profils de l’interface obtenus numériquement de la figure 2.3, conduit à une valeur de la largeur de l’interface de l’ordre de,  $\omega \simeq 10 \mu\text{m}$ , ces résultats sont cohérents avec les observations de microscopie optique [3, 4, 5, 24]. Une comparaison détaillée des données expérimentales sera présentée dans la section IV.

Nous avons également étudié la dépendance de la vitesse de l’interface et de sa largeur en fonction de la constante de diffusion,  $D$ . Dans les deux cas on a trouvé que  $v$  et  $\omega$  suivent une loi en  $\sqrt{D}$  (voir figure 2.5), un résultat qui a déjà été rapporté dans la littérature dans un autre domaine [21].

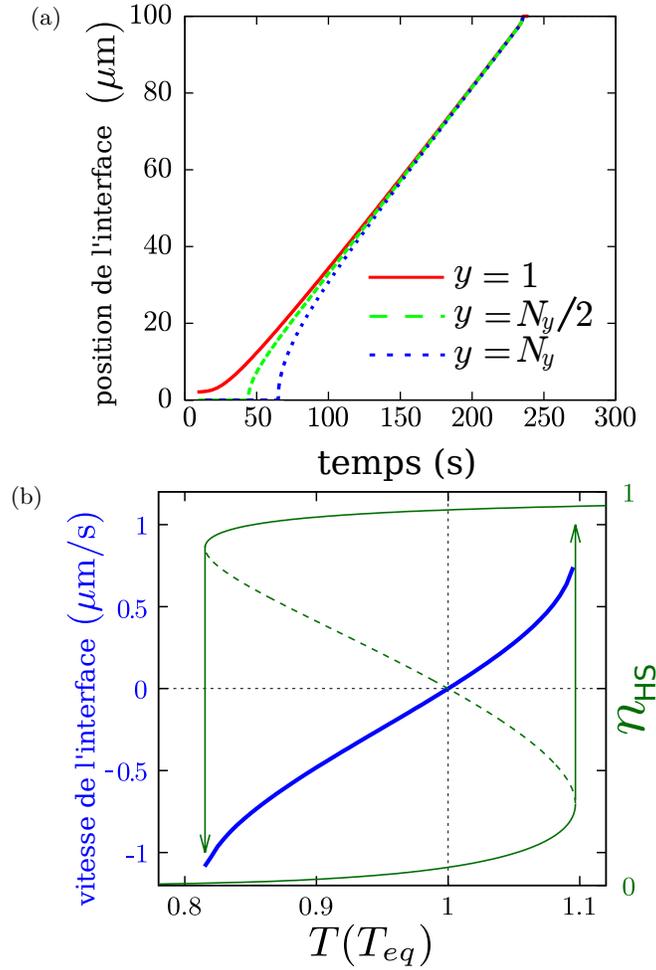


FIGURE 2.4 – (a) Dépendance temporelle de la position de l’interface HS/LS dans la direction de propagation (l’axe  $x$ ) pour différentes valeurs de  $y$ . (b) La vitesse moyenne de l’interface HS/LS en fonction de la température  $T/T_{eq}$  (bleu) dans le domaine de validité de l’hystérésis thermique de la figure 2.1 (vert).

### II.3 Les effets de bord et les régimes transitoires

Les bords du système jouent un rôle important au cours du processus de propagation. Tout d’abord, ils gouvernent l’orientation de l’interface dans le régime d’écoulement, à travers la condition géométrique d’un angle de raccordement droit entre l’interface et les bords, dans le cas présent, à cause des conditions aux limites libres et de la symétrie du réseau. Cette condition ne serait pas obéie dans le cas de systèmes à faible symétrie. Cependant dans ce cas les choses se compliquent car il faut réécrire le Laplacien en coordonnées généralisées.

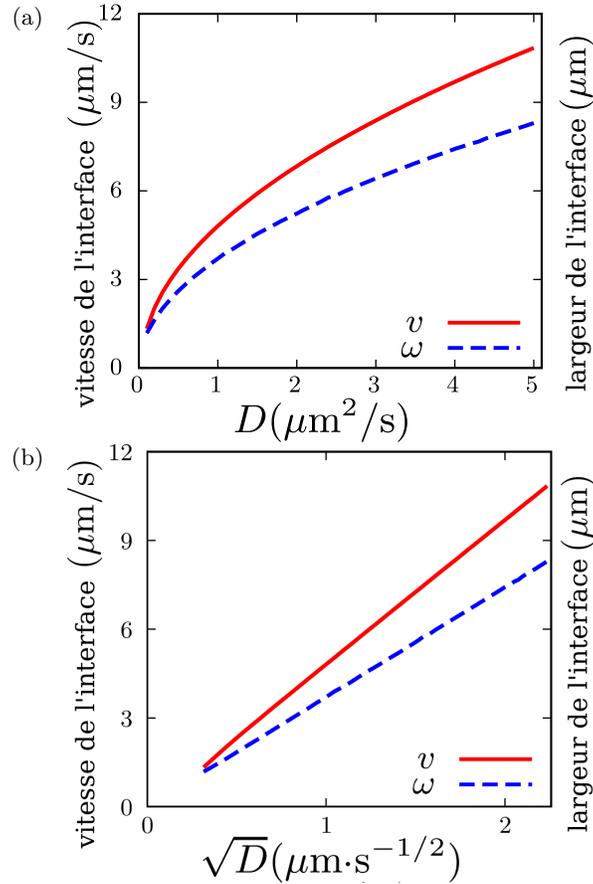


FIGURE 2.5 – ( a ) La vitesse de propagation de l'interface HS/LS  $v$  (ligne continue rouge) et la largeur de l'interface  $\omega$  (ligne pointillée bleue) en fonction de la constante de diffusion  $D$ . ( b )  $v$  et  $\omega$  en fonction de  $\sqrt{D}$  (ce qui met en évidence sa relation fonctionnelle). Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles utilisées dans la section II.

En outre, le début et la fin du processus sont évidemment influencés par les effets de bord. Ceci est commodément visualisé en traçant la moyenne spatiale de la fraction HS en fonction du temps dans le cas des images de la figure 2.2, voir la figure 2.6a.

Cinq régimes successifs sont facilement identifiables :

(o) relaxation homogène du domaine HS (métastable) initialement établi à  $n_{\text{HS}} = 1$  vers la solution stationnaire  $n_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}^*$  et respectivement pour le petit domaine LS dans le coin inférieur. Ce régime pourrait s'éviter facilement en fixant  $n_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}^*$  et  $n_{\text{HS}} = n_{\text{LS}}^*$  respectivement pour chaque domaine à l'instant initial  $t = 0$ .

(i) passage de la forme carrée imposée à l'instant initial à une forme circulaire accompagné d'un élargissement de la largeur de l'interface, établie initialement à  $\omega = 0$ , vers sa valeur dépendant

de la température et la constante de diffusion (2.49)

(ii) la propagation d'un front circulaire jusqu'à ce qu'il atteigne le bord supérieur

(iii) l'interface prend une forme sigmoïdale et devient rectiligne. Lorsque l'interface n'a pas atteint sa forme optimale minimisant l'énergie du système, la vitesse de propagation du front n'est pas la même dans tous les points de l'interface. Ceci se déduit du fait que l'interface devient rectiligne, dans le cas contraire l'interface garderait une forme sigmoïdale.

(iv) Enfin, le régime d'écoulement où la vitesse de propagation est constante. Dans cette dernière phase, la moyenne de fraction HS se comporte de façon linéaire dans le temps. En effet, dans cette région où l'orientation de l'interface est stable, on peut facilement comprendre que la fraction HS écrit,

$$n_{\text{HS}} \propto (1 - x_0/L_x), \quad (2.39)$$

où  $x_0 = vt$  est la position de l'interface et  $L_x$  est la longueur du réseau (voir la figure 2.6a)

D'autre part, les cinq régimes sont à peine visibles dans la courbe de relaxation de la fraction HS moyenne (figure 2.6a), alors qu'ils apparaissent très clairement dans la figure 2.6 b, où nous représentons la dépendance temporelle du carré du gradient de la fraction HS,  $|\vec{\nabla} n_{\text{HS}}|^2$ , et la dérivée temporelle de la fraction HS moyenne,  $\frac{\partial \bar{n}_{\text{HS}}}{\partial t}$ , qui sont très sensibles aux changements des régions et à l'évolution de la longueur de l'interface.

Une inspection minutieuse des courbes de la figure 2.6 b permet de conclure que : le premier régime (i), caractérisé par une variation très rapide du  $|\vec{\nabla} n_{\text{HS}}|^2$  en raison du changement de la forme carrée du domaine initialement injecté avec une forme circulaire, est situé dans l'intervalle de temps  $[0 - 20]$  s, tandis que la deuxième étape située dans l'intervalle  $[20 - 70]$  s correspond à la propagation circulaire de l'interface qui est la plus courte distance. Au cours de ce processus, le rayon augmente jusqu'à atteindre la valeur de la largeur du réseau  $L_y$ , ce qui entraîne une augmentation de la longueur de l'interface et par conséquent de celle du gradient de la fraction HS associé. Dans la troisième étape comprise dans l'intervalle  $[70 - 100]$  s, la forme du front se transforme de circulaire à linéaire en raison des effets de bords, ce qui diminue la longueur de l'interface.

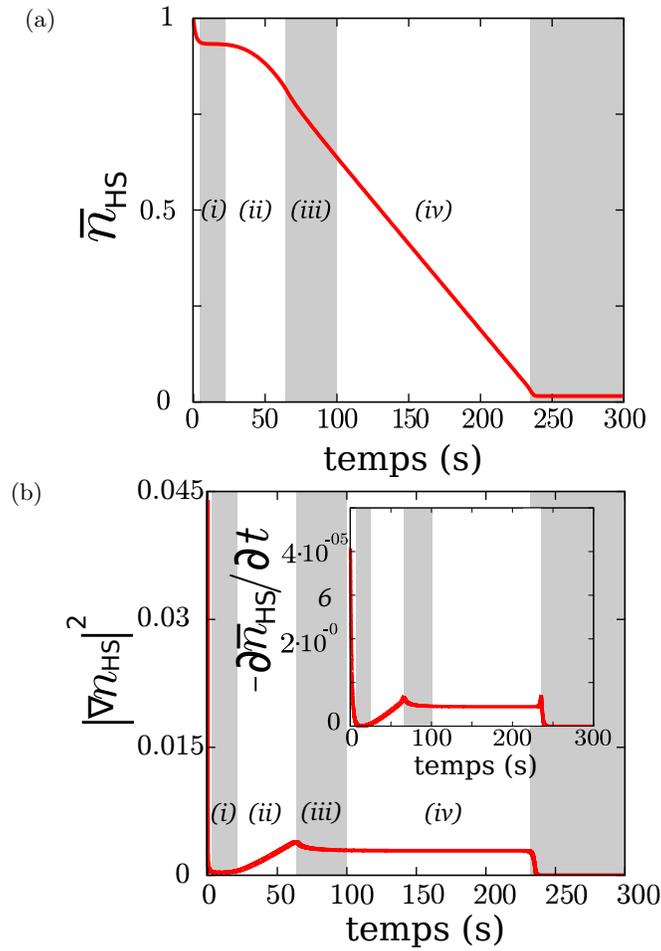


FIGURE 2.6 – (a) Évolution temporelle de la valeur moyenne de la fraction HS lors de la propagation de l’interface HS/LS montrée dans la figure 2.2. (b) Évolution temporelle de la racine carré de la valeur moyenne du gradient de la fraction HS. On peut observer les différents régimes lors de la propagation de l’interface. À l’intérieur la dérivée temporelle de la fraction HS,  $-\frac{\partial \bar{n}_{\text{HS}}}{\partial t}$  en fonction du temps. Les paramètres sont les mêmes que celles de la figure 2.2.

Le quatrième régime a lieu entre  $[100 - 240]$  s correspond à une orientation stable ayant une longueur constante, ce qui conduit à un plateau dans le comportement de  $\|\vec{\nabla}n_{\text{HS}}\|$  et  $-\frac{\partial \bar{n}_{\text{HS}}}{\partial t}$ .

Dans cette région, les changements dans les propriétés de propagation apparaissent lorsque la distance entre l’interface et le bord du réseau devient du même ordre de grandeur que la largeur de l’interface.

### III Bords et forme de l'interface

Dans les simulations pour des cristaux rectangulaires suffisamment longs,  $L_x \gg L_y$ , comme celle que nous avons observée dans l'image 2.2 la forme de l'interface évolue d'une forme sigmoïdale (qu'on peut voir aux instants  $t = 93.6\text{s}$  et  $t = 120.0\text{s}$ ) jusqu'à former une droite ( $t = 200.0\text{s}$ ). L'interface garde sa forme rectiligne en tout moment lors de sa disparition.

Pour les cristaux carrés, le système ne rentre pas dans les régimes (*iii*) et (*iv*), l'interface arrive simultanément aux coins haut-gauche et bas-droit, la symétrie du cristal fait que l'interface reste symétrique par rapport à la direction (1,1), sa forme devient semblable à un double puits (voir  $t = 37.6\text{s}$ ,  $t = 39.2\text{s}$  et  $t = 42.3\text{s}$  de la figure 2.7) pour enfin, redevenir de nouveau circulaire,  $t = 46.6\text{s}$ , à la fin du processus. Le rapport  $L_x/L_y$  dans un cristal de forme rectangulaire joue un rôle important dans la forme de l'interface et des situations intermédiaires entre celle du carré et du rectangle ( $L_x \gg L_y$ ) peuvent être obtenues : le cas pour un cristal rectangulaire qui n'est pas suffisamment long pour lequel l'interface arrive au coin bas-droit avant d'attendre le régime (*iv*). L'angle de contact avec la nouvelle frontière oblige alors l'interface à chercher une nouvelle forme qui minimise son énergie. L'interface prend alors une forme similaire au double puits mais non symétrique, pour ensuite, redevenir circulaire avant de disparaître.

À l'équilibre pour un système isotrope, l'interface minimise sa largeur ce qui correspond à une ligne droite si les bords du cristal sont parallèles en utilisant les conditions aux limites de Neumann (angle de contact de  $90^\circ$ ). Les régimes de propagation de l'interface où sa forme peut être circulaire, sigmoïdale, en double puits ou rectiligne dépendent ainsi de la forme du cristal. Lors de la transition de phase à température constante le système se trouve hors équilibre, ce qui explique que les interfaces qu'on observe n'ont pas la longueur minimale (compte tenu des conditions aux limites) comme on peut le voir aux instants  $t = 37.6\text{s}$ ,  $t = 39.2\text{s}$  et  $t = 42.3\text{s}$  de la figure 2.7. Ce caractère hors équilibre est d'autant plus fort lorsqu'on s'éloigne de  $T_{eq}$ .

Les bords du cristal ont un effet très important sur la forme de l'interface. Dans la figure 2.8, on compare les résultats des simulations du modèle élastique et du modèle de réaction diffusion pour une forme circulaire. Pour le modèle élastique à l'instant de la simulation noté **D** ( $n_{HS} \sim 0.5$ ), l'interface est pratiquement droite mais les résultats obtenus pour l'équation

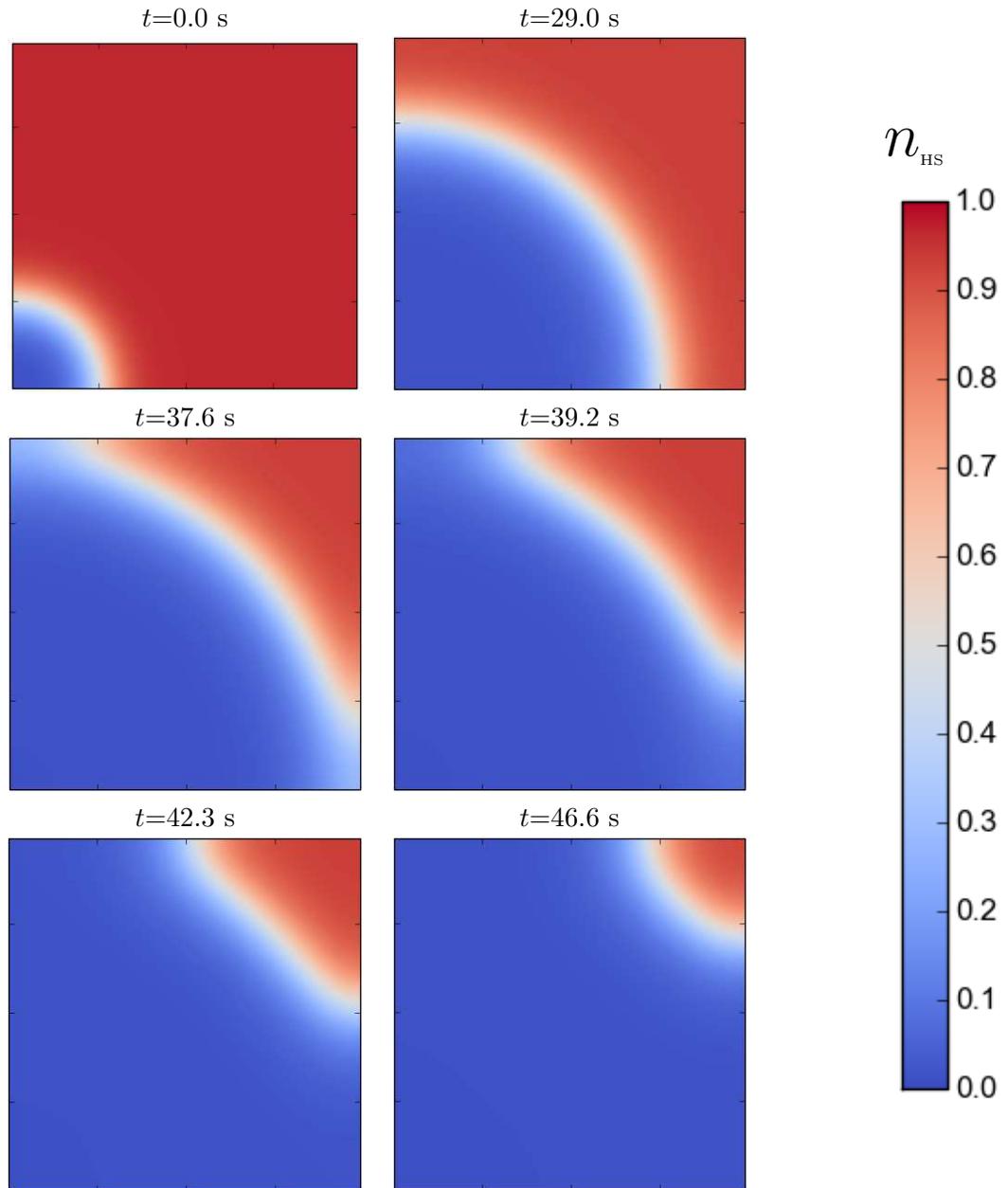


FIGURE 2.7 – Images des configurations spatio-temporelles du réseau lors de la nucléation et croissance du domaine LS stable (en bleu) à l’intérieur d’un cristal à l’état HS métastable (en rouge) pour une température  $T = 0.9 T_{eq}$  (à l’intérieur de l’hystérésis thermique). Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles de la figure 2.2 sauf  $N_x = N_y = 10 \mu\text{m}$ .

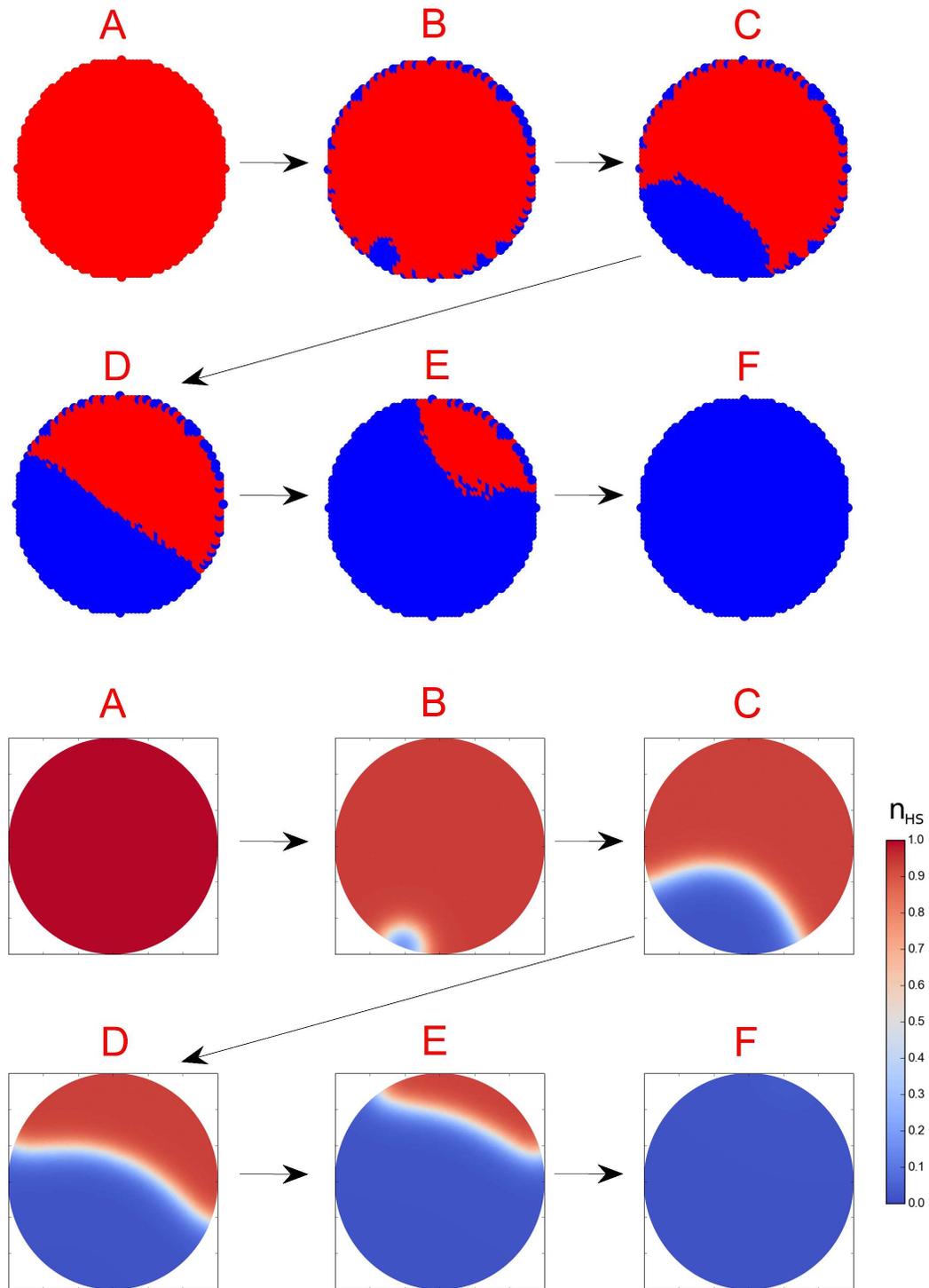


FIGURE 2.8 – En haut, une simulation pour le modèle élastique résolu avec la méthode de Monte-Carlo Metropolis adapté de la référence [24] et en bas, une résolution numérique de l'équation de réaction diffusion utilisant les mêmes valeurs que pour la simulation de la figure 2.7 avec une forme circulaire.

de RD gardent encore une courbure au centre, (figure 2.8 **D**) car l'interface est hors équilibre. Un modèle de RD tenant compte du changement de volume entre les phases HS et LS devrait permettre d'établir une relation entre les dynamiques de propagation de l'état de spin et la relaxation du réseau où l'interface a toujours une forme qui minimise l'énergie totale du système. Il est intéressant de remarquer ici que les simulations avec la méthode de MC sont réalisées à  $T = 10$  K et pour le modèle de RD à  $T = 0.9T_{eq}$  dans le cycle d'hystérésis. Si on réalise une simulation à une température plus proche de  $T_{eq}$ , la courbure au centre est moins importante mais l'interface n'est pas rectiligne. Lors qu'on s'approche de  $T_{eq}$ , le domaine injecté doit être de plus en plus grand pour que la transition ait lieu.

### III.1 La force motrice de la propagation de l'interface

Nous souhaitons obtenir des expressions reliant les paramètres inconnus,  $\Gamma$  et  $D$ , de l'équation de réaction diffusion d'origine spatio-temporelle avec des grandeurs physiques mesurables par microscopie optique, comme la largeur du front,  $\omega$ , et sa vitesse de propagation,  $v$ . Les autres paramètres du modèle ( $J$ ,  $\Delta$  et  $\ln g$ ) sont obtenus à partir de la courbe d'hystérésis dans le comportement de l'aimantation en fonction de la température.

À la température d'équilibre la dérivée de l'énergie libre conduit à

$$\frac{\partial \mathcal{F}(m)}{\partial m} = Jm - J \tanh(\beta Jm) \quad (2.40)$$

où le développement de Taylor autour de  $m \sim 0$  donne

$$J^{-1} \frac{\partial \mathcal{F}(m)}{\partial m} \simeq (1 - \beta_{eq} J) m + \frac{1}{3} \beta_{eq}^3 J^3 m^3. \quad (2.41)$$

Les racines de cette approximation de la dérivée de l'énergie libre sont

$$m^* = 0 \quad \text{et} \quad m_{\pm}^* = \pm \sqrt{\frac{3(\beta_{eq} J - 1)}{\beta_{eq}^3 J^3}}. \quad (2.42)$$

On suppose une solution propagative en tangente hyperbolique comme (2.38)

$$m(x) = \sqrt{\frac{3(\beta_{eq}J - 1)}{\beta_{eq}^3 J^3}} \tanh\left(\frac{x - x_o}{\omega}\right) \quad (2.43)$$

où  $x_o$  est la position de l'interface et  $v_o = \frac{\partial x_o}{\partial t}$  la vitesse. On obtient alors la dérivée de l'aimantation en fonction du temps,

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{v_o^2}{\omega} \left( m^2 \sqrt{\frac{\beta_{eq}^3 J^3}{3(\beta_{eq}J - 1)}} - \sqrt{\frac{3(\beta_{eq}J - 1)}{\beta_{eq}^3 J^3}} \right), \quad (2.44)$$

et son Laplacien,

$$\frac{\partial^2 m}{\partial x^2} = \frac{2}{\omega^2} \left( \frac{\beta_{eq}^3 J^3}{3(\beta_{eq}J - 1)} m^3 - m \right). \quad (2.45)$$

En injectant (2.41), (2.44) et (2.45) dans l'équation de RD, on peut réécrire

$$\sum_{i=0}^3 c_i m^i = 0 \quad (2.46)$$

où

$$c_0 = \frac{v_o^2}{\omega} \sqrt{\frac{3(\beta_{eq}J - 1)}{\beta_{eq}^3 J^3}}, \quad c_1 = \Gamma J (\beta_{eq}J - 1) - \frac{2D}{\omega^2}, \quad (2.47)$$

$$c_2 = -\frac{v_o^2}{\omega} \sqrt{\frac{\beta_{eq}^3 J^3}{3(\beta_{eq}J - 1)}} \quad \text{et} \quad c_3 = -\frac{\Gamma J}{3} \beta_{eq}^3 J^3 + \frac{2D}{\omega^2} \frac{\beta_{eq}^3 J^3}{3(\beta_{eq}J - 1)}. \quad (2.48)$$

Afin de s'assurer que l'équation soit respectée  $\forall x$  dans  $m(x)$ , il faut imposer  $c_i = 0$  ce qui donne

$$v_o = 0 \quad \text{et} \quad \omega = \sqrt{\frac{2D}{\Gamma J (\beta_{eq}J - 1)}} \quad (2.49)$$

La vitesse du front est nulle comme cela était prévisible à la température d'équilibre et  $\omega \propto \sqrt{D}$ ; résultat obtenu numériquement (voir figure 2.5).

Ensuite, réalisons le même développement à toute température, c'est-à-dire pour  $\Delta_{eff} \neq 0$ .

La dérivée de l'énergie libre est alors,

$$\frac{\partial \mathcal{F}(m)}{\partial m} = Jm - J \tanh \chi \quad (2.50)$$

où

$$\chi = \beta Jm - \beta \Delta_{eff}. \quad (2.51)$$

Nous procédons en réalisant un développement de Taylor de l'énergie libre autour de  $m \sim 0$  et  $T \sim T_{eq}$ , ce qui revient à effectuer un développement linéaire autour de  $\chi \sim 0$ . On a alors

$$J^{-1} \frac{\partial \mathcal{F}(m)}{\partial m} \simeq m - \chi + \frac{1}{3} \chi^3 + \dots \quad (2.52)$$

$$J^{-1} \frac{\partial \mathcal{F}(m)}{\partial m} \simeq (1 - \beta J)m + \beta \Delta_{eff} + \frac{1}{3} \beta^3 (Jm - \Delta_{eff})^3. \quad (2.53)$$

Pour pouvoir imposer une solution spatiale avec un profil de type tangente hyperbolique, il nous faut d'abord obtenir les racines du polynôme,

$$\chi^3 - 3 \frac{\beta J - 1}{\beta J} \chi + 3 \frac{\Delta_{eff}}{J} = 0. \quad (2.54)$$

On pourrait éventuellement utiliser la méthode de Cardan pour obtenir les racines, mais elle n'est pas nécessaire si l'on se place près de  $T_{eq}$ . En effet, autour de la température d'équilibre on a  $\Delta_{eff} \ll J$  ce qui permet de négliger le dernier terme dans (2.54), ce qui donne,

$$m^* = \frac{\Delta_{eff}}{J} \quad \text{et} \quad m_{\pm}^* = \frac{\Delta_{eff}}{J} \pm \sqrt{\frac{3(\beta J - 1)}{\beta^3 J^3}}. \quad (2.55)$$

La solution de type tangente hyperbolique du profil  $m(x)$  est de la forme :

$$m(x) = m_o + m_1 \tanh \left( \frac{x - x_o}{\omega} \right) \quad (2.56)$$

où

$$m_o = \frac{\Delta_{eff}}{J} \quad \text{et} \quad m_1 = \sqrt{\frac{3(\beta J - 1)}{\beta^3 J^3}}. \quad (2.57)$$

La dérivée par rapport au temps et le Laplacien sont alors

$$\frac{\partial m(x)}{\partial t} = \frac{v_o}{m_1 \omega} (m^2 - 2m_o m + m_o^2 - m_1^2) \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial^2 m(x)}{\partial x^2} = \frac{2}{m_1^2 \omega^2} [m^3 - 3m_o m^2 + (3m_o^2 - m_1^2) m - m_o^3 + m_1^2 m_o] \quad (2.59)$$

En injectant (2.53), (2.58) et (2.59) dans l'équation de RD, on obtient à nouveau une équation de type (2.46). En utilisant  $c_0 = 0$  et  $c_3 = 0$ , on obtient

$$v_o = \Gamma \Delta_{eff} \omega \frac{m_1}{m_1^2 - m_o^2} \quad \text{et} \quad \omega = \sqrt{\frac{2D}{\Gamma J (\beta J - 1)}}. \quad (2.60)$$

Si on utilise  $c_1 = 0$  ou  $c_2 = 0$ , on obtient  $v_o = 0$ . Ce résultat vient probablement du fait d'avoir négligé le dernier terme dans (2.54) pour obtenir (2.55), ce qui revient à se placer à  $T \simeq T_{eq}$ .

Ainsi, nous avons établi une expression de la vitesse de l'interface en fonction de la température  $T$  autour de  $T_{eq}$ . Cette vitesse est constante comme on peut l'observer dans les figures 2.4a et 2.6b au régime (iv). Avant le régime de croisière, la vitesse n'est pas constante à cause des effets de bords qui déterminent la forme de l'interface.

### Interface HS/LS circulaire

Nous avons résolu l'équation de réaction diffusion à 1D pour obtenir l'équation (2.60). C'est équivalent au cas à 2D pour une interface rectiligne comme on peut le constater sur l'image de la figure 2.6a à  $t = 200$ s. Dans cette même figure, on peut aussi observer à  $t = 63.6$ s une interface circulaire. Il est donc intéressant, pour mieux comprendre la dynamique de l'interface, d'étudier son comportement dans ce régime. Pour cela, nous utiliserons les coordonnées polaires, ce qui change le laplacien qui devient de la forme

$$\nabla^2 m = \partial_r^2 m + (1/r) \partial_r m. \quad (2.61)$$

Le terme avec la dérivée seconde est déjà présent dans les équations précédentes. Il faut juste analyser les changements introduits par le terme avec la dérivée première dans l'équation (2.60).

$$\frac{\partial m(x)}{\partial x} = -\frac{1}{m_1 \omega_r} (m^2 - 2m_o m + m_o^2 - m_1^2). \quad (2.62)$$

En utilisant la même approximation de l'énergie libre (2.53) et les mêmes racines (2.55), et suivant la même procédure que pour (2.60), on obtient les expressions suivantes pour la vitesse et la largeur de l'interface :

$$v_r = v_o - \frac{D}{r_o} \quad \text{et} \quad \omega_r = \omega. \quad (2.63)$$

Cela nous permet d'en déduire deux résultats supplémentaires pour  $T = T_{eq}$  et  $v_c = 0$ .

À la température de transition,  $T = T_{eq}$ , nous avons donc  $\Delta_{\text{eff}} = 0$ , et la vitesse est simplement

$$v_r = \frac{\partial r_o}{\partial t} = -\frac{D}{r_o}. \quad (2.64)$$

On voit immédiatement que la vitesse est négative, c'est-à-dire le domaine circulaire diminue, et que celle-ci est d'autant plus rapide que  $r_o$  est petit. On peut intégrer pour trouver le rayon du domaine circulaire,

$$\int_{R_{ini}}^{r_o(t)} r dr = -D \int_0^t dt' \quad (2.65)$$

qui s'écrit sous la forme

$$r_o(t) = \sqrt{R_{ini}^2 - 2Dt} \quad (2.66)$$

où  $R_{ini}$  est le rayon du domaine introduit initialement pour amorcer la réaction. Pour tout instant  $t > 0$ , le rayon de notre domaine est inférieur au rayon initial  $r_o(t) < R_{ini}$ . Cela est évident avec le signe négatif résultant de la vitesse de l'interface,

$$v_r(t) = -\frac{D}{\sqrt{R_{ini}^2 - 2Dt}}. \quad (2.67)$$

La vitesse tend vers l'infini pour  $t \rightarrow \frac{R_{ini}^2}{2D}$ , mais avant d'y arriver, le domaine aura disparu car

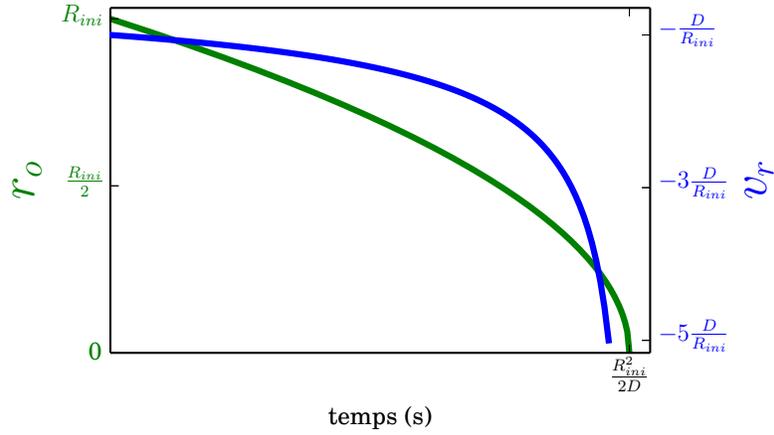


FIGURE 2.9 – Position (en vert) et vitesse (en bleu) de l'interface pour un domaine circulaire à la température de transition.

le rayon tend vers  $r_o(t) \rightarrow 0$  et la solution supposée du profil en tangente hyperbolique n'est plus valable car  $r_o < \frac{\omega}{2}$ .

Nous pouvons donc déduire qu'à la température de transition  $T = T_{eq}$ , tout domaine circulaire a tendance à disparaître sauf si son interface est droite ce qui correspond à  $R_{ini} \rightarrow \infty$ . De même, toute interface courbe aura une vitesse de propagation orientée vers son côté concave.

Pour une température donnée différente de la température de transition  $T \neq T_{eq}$ , le système présente une force motrice due au champ de ligand effectif et à la courbure de l'interface. Cette deuxième force motrice est responsable de l'évolution du front vers une forme rectiligne comme on peut l'apprécier entre les instants  $t = 93.6s$  et  $t = 200.0s$  de la figure 2.2.

Lorsqu'on injecte un domaine circulaire stable à l'intérieur d'une phase métastable ces deux forces motrices s'opposent. On peut définir un rayon critique  $R_c$  pour une température donnée dans le cas où la vitesse de l'interface circulaire (2.63) est nulle ( $v_r = 0$ ). En utilisant les équations (2.63), (2.60) et (2.57), le rayon critique  $R_c = r_o(v_r = 0)$  s'écrit

$$R_c = \frac{D}{v_o} = \frac{m_1 D}{\Gamma \Delta_{\text{eff}} \omega} = \frac{\beta J - 1}{k_B \ln g |T_{eq} - T|} \sqrt{\frac{2D}{\Gamma \beta^3 J}}, \quad (2.68)$$

si on considère  $m_o^2/m_1$  négligeable par rapport à  $m_1$ .

Les domaines dont le rayon initial est plus grand que  $R_c$  croissent et ceux qui ont un rayon initial plus petit, disparaissent. L'écart de la température de transition avec la température du système (en valeur absolue) fait que  $R_c$  devient plus petit lorsqu'on s'éloigne de la température de transition, car  $(T - T_{eq})$  augmente. Cela implique donc, que loin de  $T_{eq}$ , tout en étant dans le cycle, des petits domaines qui apparaissent spontanément par agitation thermique lors de la nucléation, peuvent donner lieu à une croissance rapide et puis à une transition de phase.

## IV Comparaison à l'expérience

Nous présentons maintenant une comparaison entre les résultats de la résolution numérique de l'équation de réaction diffusion (2.28) et des résultats expérimentaux de microscopie optique sur le monocristal du composé à transition de spin de formule  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$ , où Py désigne la pyridine et bpypz désigne le 3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazolate [5, 25], fourni par le Pr. Sumio Kaizaki de l'Université d'Osaka. Ce matériau présente une transition de phase du premier ordre induite thermiquement entre les états LS et HS accompagnée d'un cycle d'hystérésis de 10K, centré autour de  $\sim 112.6\text{K}$ , tel que représenté dans la figure 2.10 qui montre le résultat de mesures magnétiques d'un échantillon en poudre du même composé. Des images de microscopie optique du cristal dans les états LS, HS et à l'intérieur de la zone bistable, où une interface HS/LS peut être facilement identifiée sont insérées. La courbe bleue rend compte du meilleur affinement obtenu pour une approximation du champ moyen basé sur le modèle d'Ising.

En raison de transformations structurales anisotropes de la maille cristalline de ce composé [27] spécifiques sur la transition de spin, l'interface HS/LS de ce système est orientée avec un angle de  $\sim 60^\circ$  ou  $\sim 120^\circ$  [28] par rapport à la direction de grande longueur du cristal. Le présent modèle de réaction diffusion n'inclue pas les effets mécaniques. Il ne permet donc pas de reproduire cette orientation.

Nous avons suivi le mouvement de l'interface à l'intérieur du cycle d'hystérésis à température  $T = 115.04\text{ K}$  où on a introduit un petit domaine à l'état HS stable dans un cristal à l'état LS métastable, au-dessus de la température de transition expérimentale,  $T_{eq} = \frac{T_\downarrow + T_\uparrow}{2} = 112.6\text{K}$

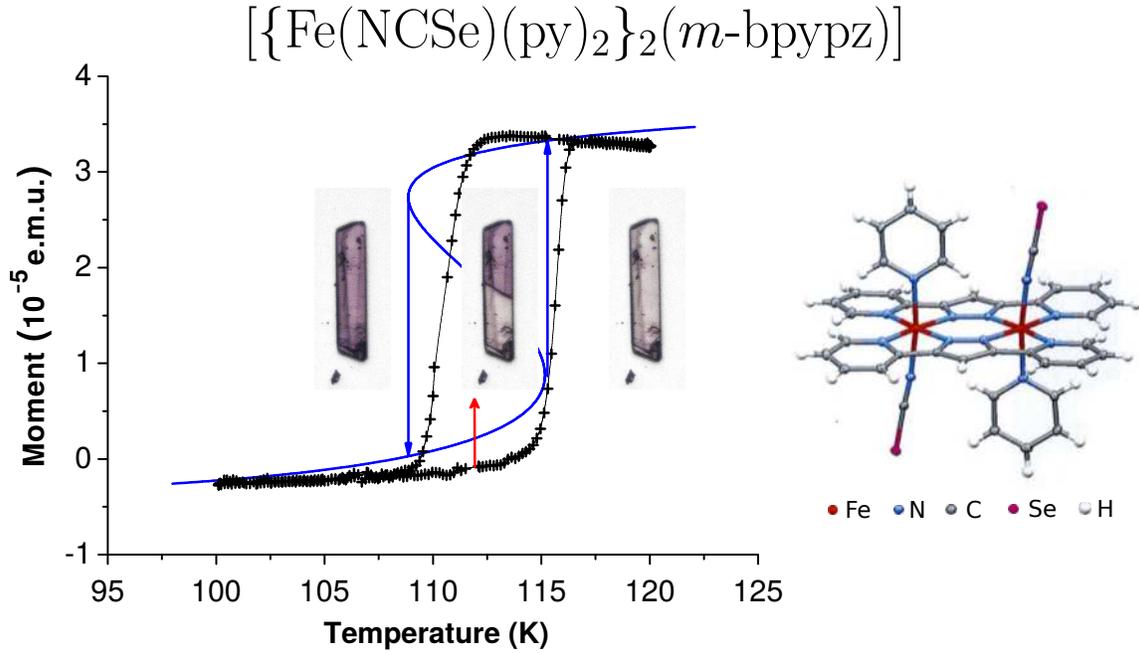


FIGURE 2.10 – Cycle d’hystérésis expérimental du composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$  sur poudre avec croix noires. Photos d’un échantillon éclairé à la température signalée par la flèche rouge pour obtenir un biphasé avec une interface HS :LS. Approximation du champ moyen du modèle d’Ising représenté par une ligne solide bleue réalisée avec les valeurs de paramètres  $T_{eq} = 112.6\text{K}$ ,  $J = 138\text{K}$ ,  $\ln(g) \simeq 5.01$  et  $\Delta_0 = 282.1\text{K}$ . Adapté des références [25, 26, 27]

de l’échantillon. Pour élaborer une comparaison pertinente avec les expériences, nous avons considéré un réseau 2D comme dans la partie théorique, à savoir présentant une symétrie carrée et une forme rectangulaire de la taille  $L_x \times L_y = 20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Les valeurs des paramètres qui permettent de reproduire le cycle d’hystérésis thermique expérimental de la figure 2.11 sont :  $J = 138\text{K}$ ,  $\ln(g) = \ln(150) \simeq 5.01$  et  $\Delta_0 = 282.1\text{K}$ . Le paramètre de diffusion et le facteur de fréquence sont fixés à  $D = 16.6 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  et  $\Gamma \simeq 0.36 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Les pas d’espace et de temps utilisés pour discrétiser le système sont  $dx = dy = 0.1 \mu\text{m}$  et  $dt = 10^{-4} \text{s}$ , respectivement. La distance entre les pixels vaut  $0.357 \mu\text{m}$  et correspond à la résolution spatiale des données de notre dispositif de microscopie optique.

Dans la figure 2.11, nous présentons simultanément les résultats expérimentaux (croix) et théoriques (courbe discontinue) sur la fraction HS moyenne en fonction du temps pendant le processus de nucléation et de propagation de la transformation du front LS/HS à l’intérieur du

cycle d'hystérésis de la figure 2.10. Les résultats obtenus montrent un très bon accord entre la théorie et les expériences sur tout l'ensemble de l'intervalle de temps.

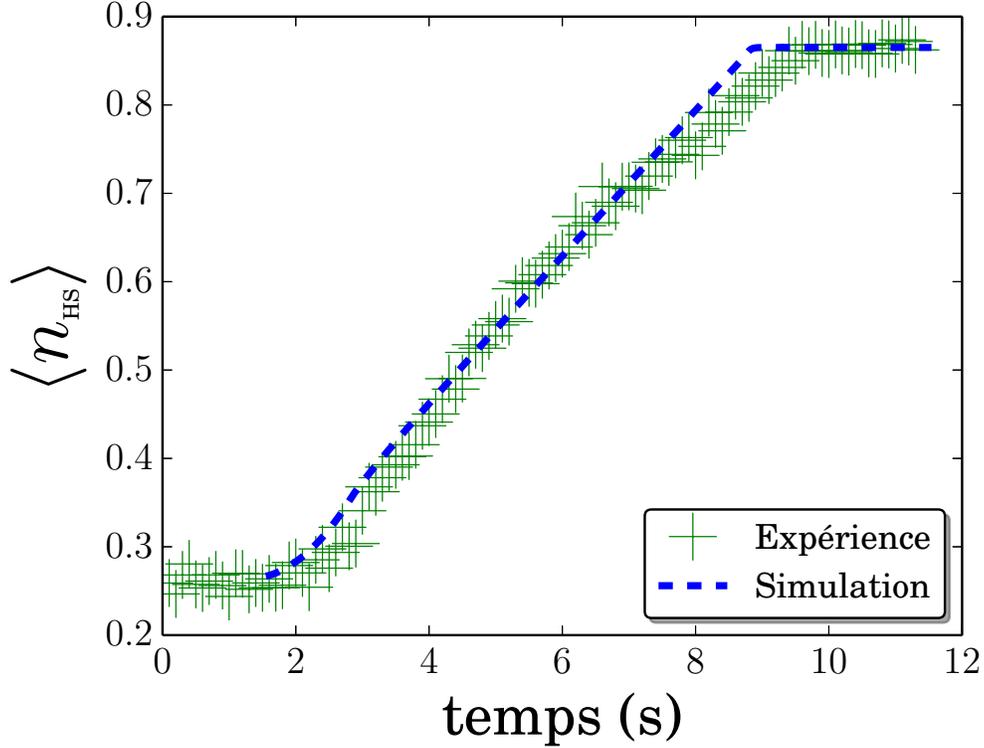


FIGURE 2.11 – Évolution temporelle de la fraction HS moyenne de la transformation LS vers HS d'un cristal  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpy pz})]$ . Croix vertes et la ligne pointillée bleue représentent respectivement les données expérimentales et la simulation numérique de l'équation de réaction diffusion. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 2.10, à  $T = 115.04\text{K} \simeq 1.02T_{eq}$ , pour  $D = 16.6\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  et  $\Gamma \simeq 0.36\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Pour vérifier la cohérence globale de notre modèle, nous avons comparé le profil de l'interface expérimentale (déduite de la dépendance spatiale de la densité optique le long de la direction de propagation du front au temps  $t = 6$  s) avec les prédictions théoriques, obtenues en utilisant le même ensemble de valeurs de paramètres que ceux qui conduisent à la courbe théorique de la fraction HS en fonction de la température représentée en bleu dans la figure 2.10. Les résultats montrés dans la figure 2.12 confirment là aussi le bon accord quantitatif entre la théorie et l'expérience, ainsi que la pertinence du modèle pour décrire ces aspects spatio-temporels.

Enfin, nous avons également analysé la cinétique locale de la fraction HS en une zone à l'intérieur du cristal. Ici, l'idée est de suivre la dépendance temporelle de la fraction HS dans

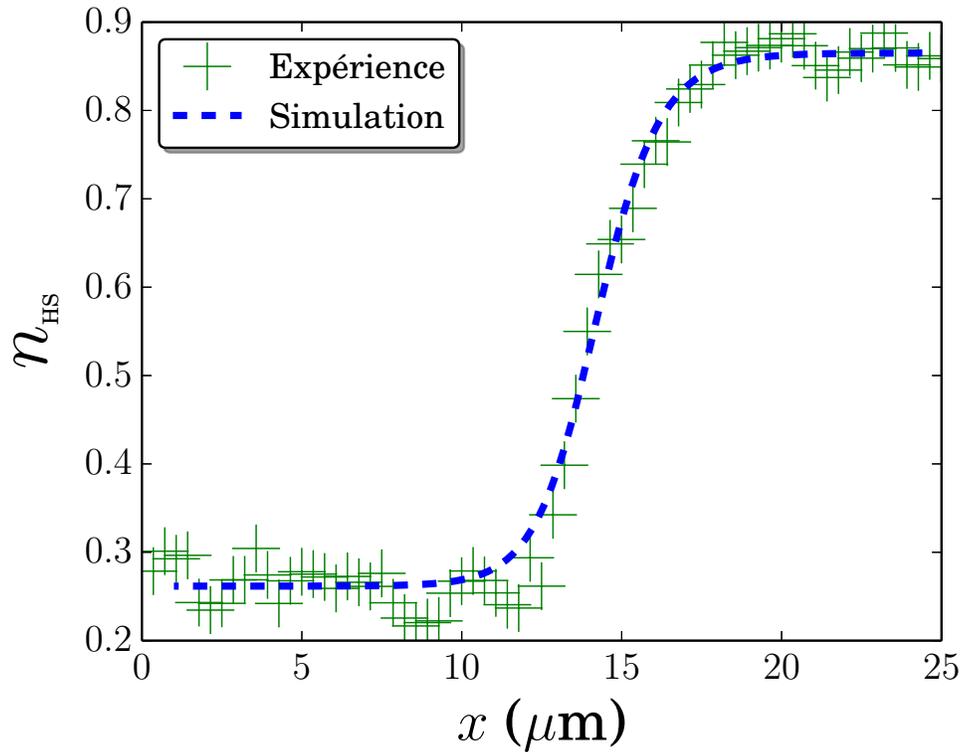


FIGURE 2.12 – Comportement spatial selon la direction de propagation du profil de la fraction HS à l’instant  $t = 6$ s. Les données expérimentales (représentés avec des croix vertes) de la transformation de l’état LS vers l’état HS du composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$ . La ligne pointillée bleue représente le résultat de la simulation numérique de l’équation de réaction diffusion, pour les mêmes valeurs des paramètres de la figure 2.11.

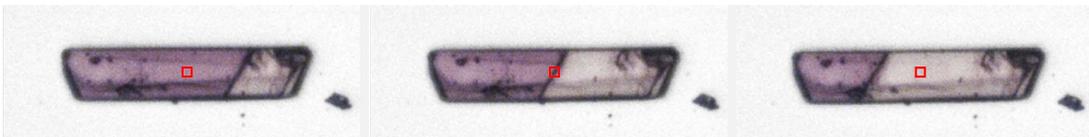


FIGURE 2.13 – Visualisation à trois instants donnés du cristal lors de la transition de phase. Dans la figure 2.14 la fraction HS est calculée à l’intérieur du carré rouge, représenté au milieu du cristal, en fonction du temps.

une petite région fixée du cristal (un pixel à l’échelle des mesures de microscopie optique, soit environ  $1 \mu\text{m}^2$ ) lors de la propagation du front. Cette région est représentée par un carré rouge dans la figure 2.13 où trois instants sont montrés : avant le passage du front de transformation, lors du passage et après. Nous observons que tant que le front est loin de ce point, la fraction HS est celle de l’état stationnaire métastable LS avec  $n_{\text{HS}} = n_{\text{LS}}^* \simeq 0.3$ . Lorsque le front arrive autour du point considéré, la fraction HS augmente dans le temps jusqu’à atteindre la valeur

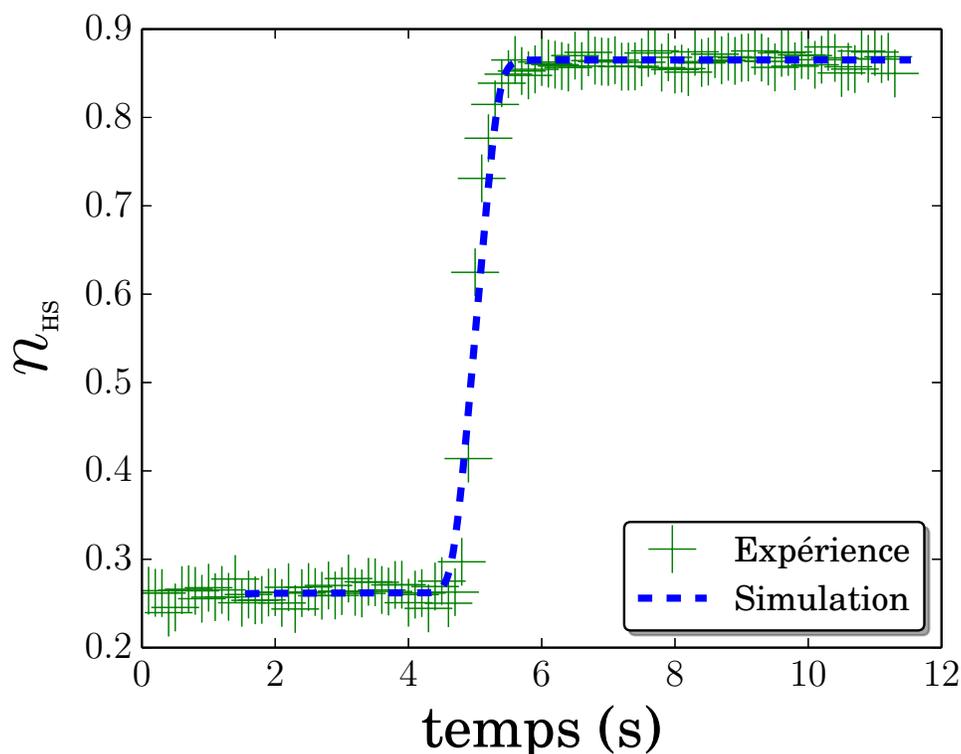


FIGURE 2.14 – Évolution temporelle de la fraction HS d'un point lors de la transformation LS vers HS au centre d'un cristal  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$  comme il est montré dans le schéma 2.13. Croix vertes et la ligne pointillée bleue représentent les données expérimentales et la simulation numérique de l'équation de réaction diffusion respectivement. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 2.11.

de l'état stationnaire stable HS ( $n_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}^* \simeq 0.9$ ). Les résultats expérimentaux et théoriques sont représentés sur la figure 2.14 et sont en très bon accord. L'information intéressante résultant de cette analyse de la cinétique locale est relative au temps  $\Delta t$  de nucléation local de la fraction HS, obtenu à partir de la largeur de la courbe de la figure 2.14, ici  $\Delta t \simeq 1\text{s}$ . Cette valeur est aussi en excellent accord avec les autres valeurs des temps de vie expérimentaux obtenus sur différents composés à transition de spin utilisant des mesures pompe sonde de réflectivité optique permettant d'accéder aux courbes de relaxation de la fraction HS à différentes températures [29] dans la zone du cycle thermique.

Pour le présent échantillon, on voit clairement que la loi en tangente hyperbolique, donnée dans l'équation (2.38) conduit à un excellent accord avec les résultats expérimentaux (figure 2.14). En outre ce bon accord avec les données expérimentales est obtenu avec les mêmes valeurs

Composé	phases	$\frac{\Delta a}{a_{\text{HS}}} (\%)$	$\frac{\Delta b}{b_{\text{HS}}} (\%)$	$\frac{\Delta c}{c_{\text{HS}}} (\%)$	$\Delta\beta(^{\circ})$
$[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$	HS - LS	0.636	2.5088	0.38229	-2.33
$\{\text{Fe}(2\text{py-trz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$	HS - HL	0.92337	2.00097	0.25434	-0.165

TABLE 2.3 – Différence entre les paramètres de maille élémentaire entre les deux phases pour les deux composés. Données obtenues par diffraction des rayons X.

de paramètres que celles utilisées pour les figures 2.11, 2.12 et 2.14, ce qui démontre bien la cohérence du modèle de réaction diffusion dans la description des propriétés spatio-temporelles de solides moléculaires commutables à transition de spin. Malgré ces bons résultats, la forme de l'interface et les angles de contact n'ont pas pu être bien reproduits (figure 2.15).

L'origine de l'orientation de l'interface dans les monocristaux du composé du Pr. Kaizaki est le désaccord entre les mailles élémentaires des phases HS et LS. La transformation entre les deux phases comporte un changement de volume assez important et une anisotropie dans les directions des axes cristallographiques (table 2.3). Ce changement de volume ne peut pas être introduit dans l'état actuel du modèle.

Dans le cadre du sujet de stage de H. Fourati, nous avons réalisé des expériences de microscopie optique sur le composé  $\{\text{Fe}(2\text{py-trz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  [30] à transition incomplète, fourni par le Pr. Smail Triki de l'Université de Bretagne Occidentale. La variation de l'angle de la maille cristalline est moins importante et les effets élastiques, même s'ils sont toujours à l'origine de la coopérativité du composé à transition de spin, sont moins prédominants.

Le modèle présenté ici de réaction diffusion, développé à partir de l'Hamiltonien d'Ising, ne tient pas compte des effets élastiques ni du changement de volume à la transition. Pour s'affranchir des effets élastiques et mieux comparer les effets de forme de l'interface dans notre modèle, on travaille sur le composé  $\{\text{Fe}(2\text{py-trz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  où le désaccord des paramètres de mailles entre les deux phases HS et LS est moins important que pour celui du Pr. Kaizaki (figure 2.10). La transition de spin a lieu en effet entre une phase HS est une phase HS-LS (HL) qui a lieu autour de  $\sim 155\text{K}$  comme cela est montré dans la figure 2.16.

Nous sommes intéressés ici essentiellement à la forme de l'interface entre les deux phases HS et HL en présence, lors de la transition de phase à  $T = 155\text{K}$ , bien que les modèles développés ici, pourraient facilement inclure les effets de la lumière. On aurait pu utiliser simplement une

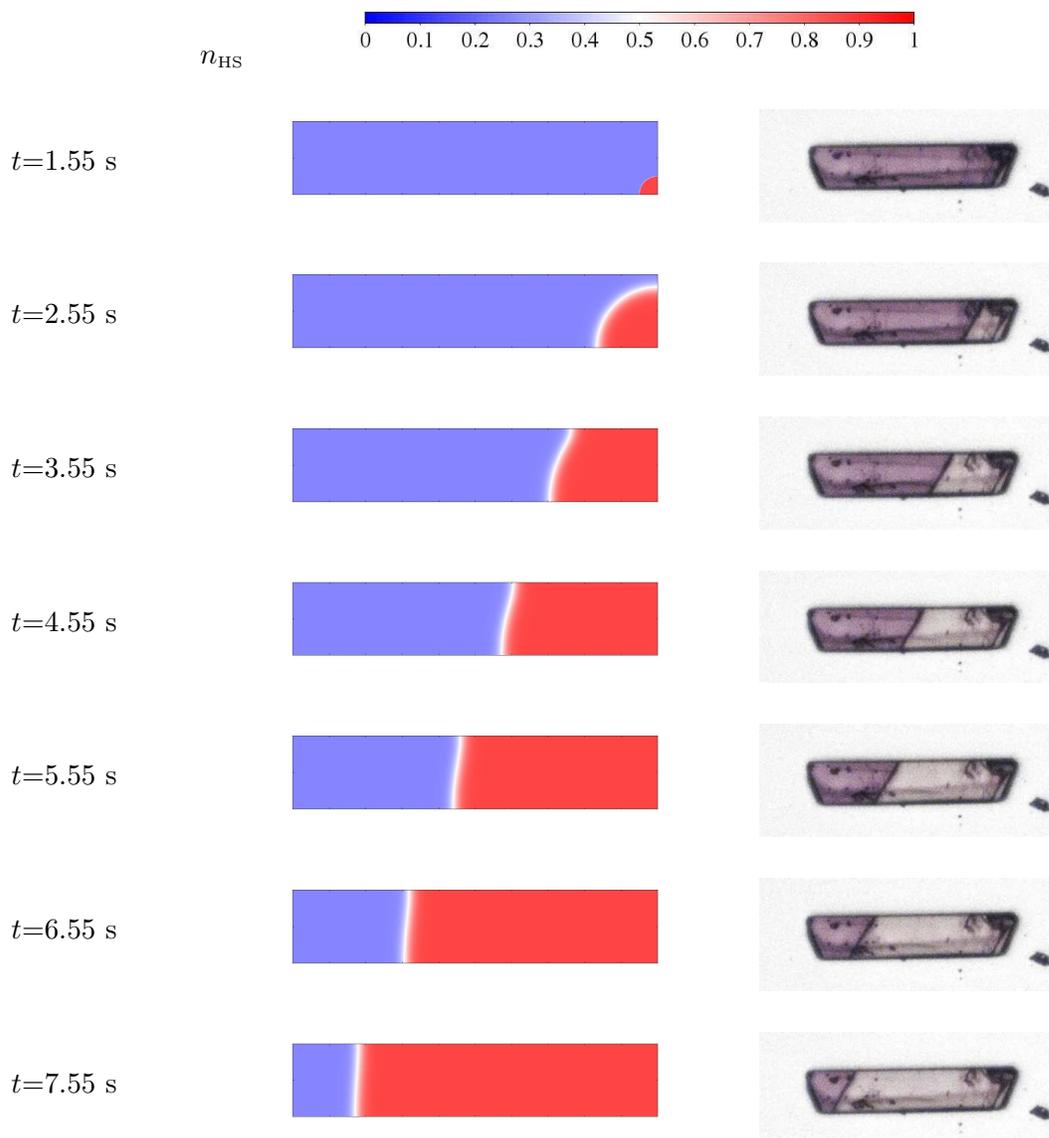


FIGURE 2.15 – Images des configurations spatio-temporelles du réseau lors de la nucléation et croissance du domaine HS (en rouge) lors de la montée en température. Les zones en bleu représentent l'état LS. Et les images des expériences en microscopie optique pour un cristal du composé de  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$ . Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 2.11.

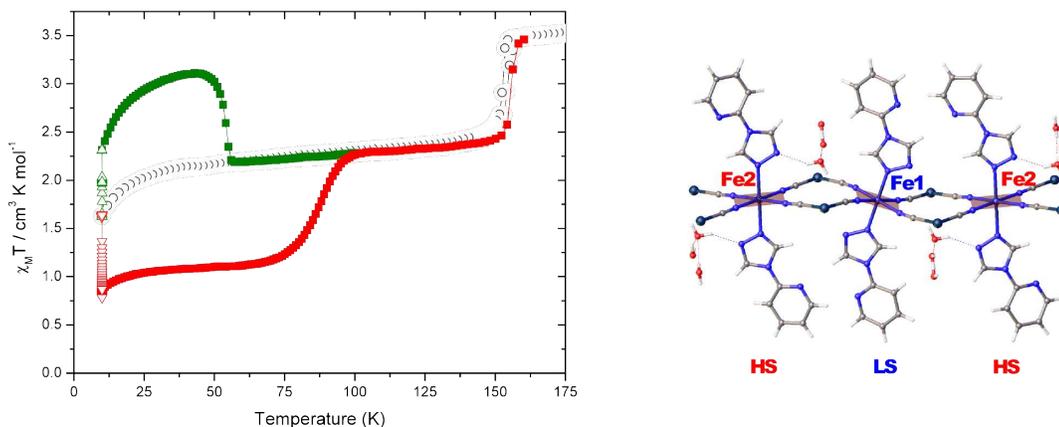
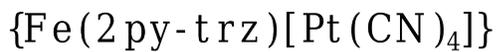


FIGURE 2.16 – Comportement thermique du composé  $\{\text{Fe}(2\text{py-trz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  adapté de l'article [30]. Les cercles noirs représentent le comportement à l'obscurité ; les carrés rouges sont obtenus sous une lumière rouge ( $\lambda = 808\text{nm}$ ) et les carrés verts, sous une lumière verte ( $\lambda = 532\text{nm}$ ) qui produisant les cycles LITH et LITH-inverse.

énergie libre avec deux puits avec centrés autour de  $n_{\text{HS}} = 0.5$  et  $n_{\text{HS}} = 1.0$ , mais ceci ne change pas la forme de l'interface à deux dimensions et nous avons donc utilisé les mêmes valeurs de  $J$ ,  $\Delta$  et  $\ln g$  que pour les simulations précédentes. Par contre, la forme du cristal joue un rôle très important, par conséquent, nous avons réalisé la simulation avec une forme de bords la plus proche de celle du cristal étudié par microscopie.

Lors de la transition de phase du premier ordre de la phase HS vers la phase intermédiaire HS-LS, le domaine commence dans le coin inférieur gauche et se propage jusqu'à toucher le coin supérieur gauche. A partir de ce moment, on peut observer une interface en forme de "S" (régulière) semblable à celle que nous avons obtenue dans la simulation numérique.

Pour les images aux instants b) et c) de la figure 2.17, on peut observer un front curviligne non circulaire et perpendiculaire aux bords, ce qui est assuré par les conditions de bord de Neumann imposées dans la simulation. À l'instant d), l'interface prend une forme sigmoïdale du régime (iii) de la section . Lorsque le front de transformation arrive au coin bas-droit, la forme de l'interface devient pratiquement circulaire concave vers le coin haut-droit dans la direction de propagation en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

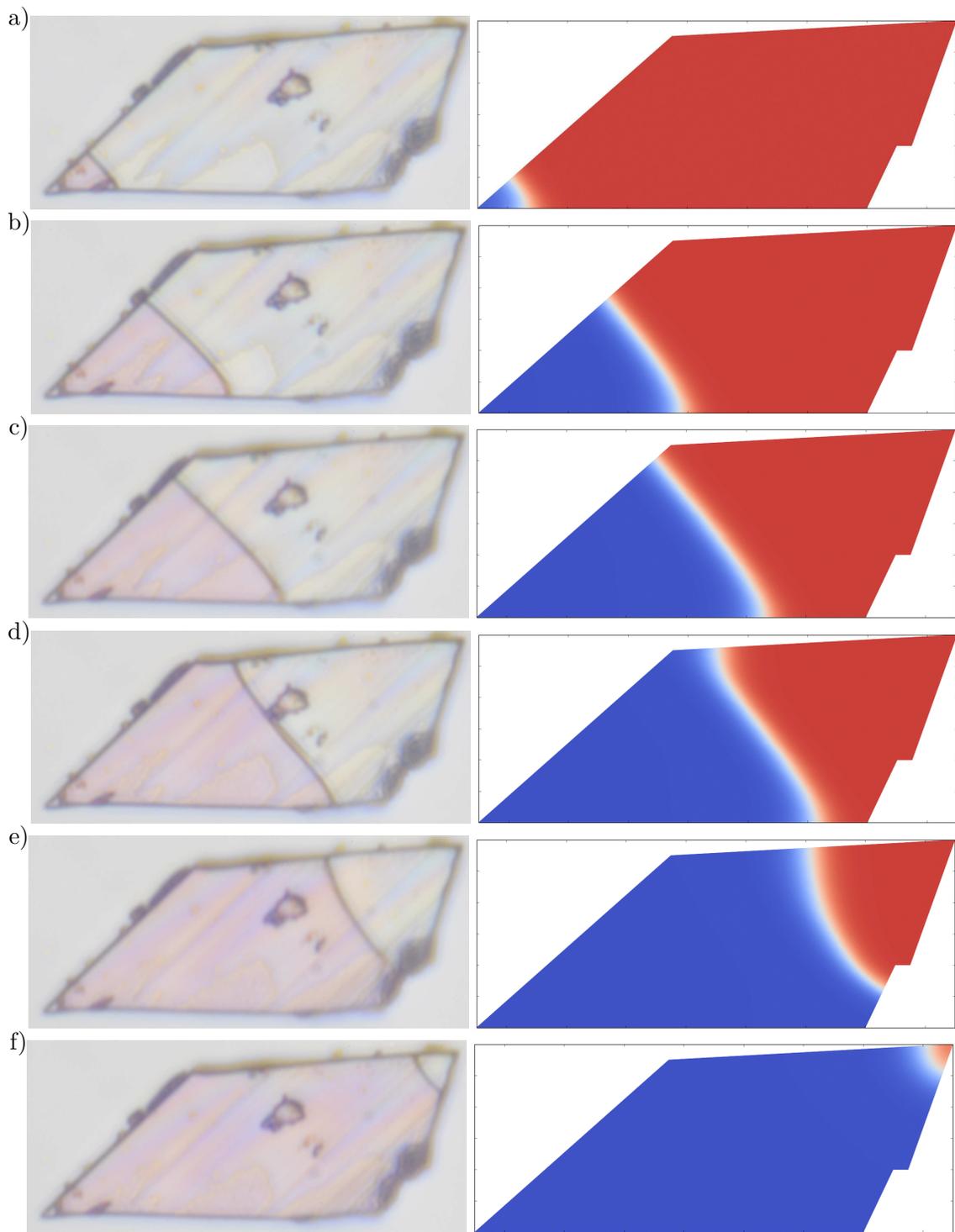


FIGURE 2.17 – Images des configurations spatio-temporelles du réseau lors de la nucléation et croissance du domaine HS (en rouge) lors de la montée en température. Les zones en bleu représentent l'état LS. Et les images des expériences en microscopie optique pour un cristal du composé de  $\{\text{Fe}(\text{2py-trz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ . Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 2.2 pour une diffusion anisotrope (2.74) avec les valeurs  $D_1 = 2.0\mu\text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_2 = 15.0\mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $\theta = 30^\circ$ .

Pour la simulation montrée dans la figure 2.17 nous avons utilisé une diffusion anisotrope. Dans le développement précédent de l'équation de réaction diffusion, nous avons supposé le tenseur  $D_{ij}$ , comme diagonal et de composantes égales dans l'équation (2.13) avec  $L=0$ . Dans le cas d'une diffusion anisotrope, ces conditions ne sont plus remplies, ce qui fait varier l'expression de l'énergie libre totale, qui devient

$$\mathcal{F}(t_0) = \int_V \left[ f^{hom}(n_{HS}(\vec{r}, t_0)) + \vec{L} \cdot \vec{\nabla} n_{HS} + \frac{1}{2} \vec{\nabla}^T n_{HS} D_{ij} \vec{\nabla} n_{HS} \right] dV, \quad (2.69)$$

en tenant compte du fait que  $D_{ij}$  est symétrique, la dérivée temporelle de l'énergie libre s'écrit

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dt} \right|_{t_0} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{hom}(n_{HS}(\vec{r}, t_0))}{\partial n_{HS}} \dot{n}_{HS} + \vec{L} \cdot \vec{\nabla} \dot{n}_{HS} + \vec{\nabla}^T \dot{n}_{HS} D_{ij} \vec{\nabla} n_{HS} \right] dV. \quad (2.70)$$

En utilisant l'identité

$$\vec{\nabla}^T (\dot{p} D_{ij} \vec{\nabla} p) = \dot{p} \vec{\nabla}^T D_{ij} \vec{\nabla} p + \vec{\nabla}^T \dot{p} D_{ij} \vec{\nabla} p, \quad (2.71)$$

puis le théorème de la divergence, il s'ensuit :

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dt} \right|_{t_0} = \int_V \left[ \frac{\partial f^{hom}(n_{HS}(\vec{r}, t_0))}{\partial n_{HS}} - \vec{\nabla}^T D_{ij} \vec{\nabla} n_{HS} \right] \dot{n}_{HS} dV + \int_{\partial V} \dot{n}_{HS} (\vec{L} + D_{ij} \vec{\nabla} n_{HS}) \cdot d\vec{S}, \quad (2.72)$$

Les conditions aux limites annulent le second terme du second membre et on obtient l'équation de RD suivante,

$$\frac{\partial n_{HS}}{\partial t} = -\Gamma_n \frac{\partial \mathcal{F}^{hom}}{\partial n_{HS}} + \vec{\nabla}^T D_{ij} \vec{\nabla} n_{HS}, \quad (2.73)$$

où l'on écrit  $D_{ij} = R_\theta^T D_{ij}^{diag} R_\theta$  avec  $R_\theta$  la matrice de passage. Ces matrices ont pour expressions :

$$D_{ij}^{diag} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad R_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.74)$$

Les valeurs utilisées dans la simulation de la figure 2.17,  $D_1 = 2.0 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_2 = 15.0 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $\theta = 30^\circ$ , permettent de bien reproduire le profil en diagonale de la propagation de l'interface.

## Conclusion

Nous avons présenté un modèle macroscopique capable de décrire le comportement spatio-temporel des monocristaux à transition de spin. Dans ce chapitre nous avons testé le modèle pour deux composés différents, et nous avons obtenu un bon accord entre l'expérience et la simulation numérique.

Nous avons développé des équations aux dérivées partielles de réaction diffusion à partir d'un modèle microscopique basé sur un Hamiltonien de type Ising utilisant l'approximation de champ moyen. Mais la démarche est générale et un autre modèle macroscopique pourrait être utilisé, un autre Hamiltonien, ou une autre dynamique donnant lieu à d'autres termes de réaction dans l'équation de RD comme cela a été montré brièvement pour l'équation maîtresse. Ainsi, un Hamiltonien plus complet, tenant compte du changement de volume entre les deux phases et des effets élastiques, devrait permettre de reproduire l'orientation de l'interface du composé du Pr. Kaizaki comme cela a été réalisé par l'Hamiltonien élastique en utilisant des simulations Monte-Carlo Metropolis. D'un autre côté, la forme de l'interface dans les composés du Pr. Smail Triki bien qu'en excellent accord avec les résolutions numériques de l'équation de réaction diffusion, nécessite aussi une prise en compte des comportements élastiques.

Une orientation de l'interface qui sépare les domaines HS et LS dans un cristal peut être obtenue de manière *ad-hoc* par le modèle de RD dans l'état actuel avec la matrice de diffusion anisotrope et des conditions aux limites appropriées. Néanmoins, dans les observations par microscopie optique, et pour la résolution Monte-Carlo de l'Hamiltonien élastique, deux angles sont possibles pour les échantillons du composé du Pr. Kaizaki  $\sim 60^\circ$  et  $\sim 120^\circ$ . Avec le modèle présenté dans ce chapitre, on ne peut malheureusement pas obtenir un système où deux orientations sont possibles.

En conclusion, nous avons identifié et analysé les différents régimes de croissance et propagation d'une phase stable injectée dans une phase métastable. Ces régimes dépendent de la forme du cristal qui a un rôle très important dans la géométrie de l'interface. Nous avons développé analytiquement des approximations pour discuter et mieux comprendre les différents régimes de forme de l'interface. Des expressions de la vitesse et de la largeur ont été

trouvées pour une interface droite. On a supposé pour la résolution de l'équation aux dérivées partielles, des solutions en tangente hyperbolique, ce qui nous a conduit à une interface dont la vitesse et la largeur sont proportionnelles au  $\sqrt{D}$  (un résultat déjà connu dans la littérature et confirmé par la simulation numérique). Dans les autres régimes, la forme de l'interface n'est pas rectiligne et sa dynamique est fonction de sa courbure. Les résultats du calcul analytique ont montré que la vitesse de propagation est fonction du rayon du domaine ; on peut déduire que pour des géométries plus complexes la vitesse de propagation en chaque point de l'interface est fonction de sa courbure locale. Ceci permet au front de propagation de minimiser l'énergie de l'interface ce qui est équivalent à minimiser sa surface toujours en respectant les conditions imposées. Nous avons aussi établi une valeur critique pour la taille d'un domaine stable injecté à l'intérieur d'une phase métastable au-dessus de laquelle il va croître indéfiniment pour produire une transition de phase.

Il faut remarquer que, bien que ces résultats soient nouveaux dans le sujet de la transition de spin, des comportements similaires de la nucléation et la propagation d'interface ont déjà été rapportés dans la littérature des matériaux magnétiques [31, 32], où la propagation de la paroi de domaine magnétique est entraînée par un champ magnétique appliqué. Cependant, la situation présentée dans ce chapitre est beaucoup plus proche de la nucléation et la propagation de domaines ferroélectriques dans des systèmes au voisinage des instabilités thermiques provoquées par la présence de transition de phase du premier ordre. La similitude entre le comportement de l'interface étudiée ici et la propagation de la paroi de domaine dans les systèmes magnétiques, cache des différences fondamentales entre ces deux phénomènes. Ici les effets entropiques et les effets thermiques jouent un rôle important et la force motrice est de nature thermique.

Les résultats des simulations montrent que l'interface dans les résolutions numériques de l'équation de RD est hors équilibre et ne minimise pas l'énergie libre du système à tout instant car sa longueur n'est pas minimale à extrémités fixées. Contrairement aux simulations Monte-Carlo du modèle élastique, nous n'avons pas deux dynamiques indépendantes pour la vitesse de propagation et pour le redressement de la forme de l'interface. Ces deux dynamiques sont fonction des mêmes paramètres, notamment de la constante de diffusion.

Les travaux présentés dans ce chapitre ouvrent la voie aux traitements d'Hamiltoniens plus complets pour obtenir un système d'équations aux dérivées partielles capable de décrire de manière plus réaliste la dynamique et l'orientation de l'interface délimitant les différentes phases des matériaux à transition de spin.

## Références

- [1] M. Paez-Espejo, M. Sy, F. Varret, and K. Boukheddaden, "Quantitative macroscopic treatment of the spatiotemporal properties of spin crossover solids based on a reaction diffusion equation," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 024306, Jan 2014. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.024306>
- [2] F. Varret, A. Slimani, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, E. Collet, J. Haasnoot, and S. Pillet, "The propagation of the thermal spin transition of  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  single crystals, observed by optical microscopy," *New J. Chem.*, vol. 35, pp. 2333–2340, 2011. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/C1NJ20332K>
- [3] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, J. Haasnoot, and S. Pillet, "Visualization and quantitative analysis of spatiotemporal behavior in a first-order thermal spin transition : A stress-driven multiscale process," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 094442, Sep 2011. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.094442>
- [4] C. Chong, A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Collet, J.-C. Ameline, R. Bronisz, and A. Hauser, "The kinetics features of a thermal spin transition characterized by optical microscopy on the example of  $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$  single crystals : Size effect and mechanical instability," *Chemical Physics Letters*, vol. 504, no. 1–3, pp. 29 – 33, 2011. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261411000662>
- [5] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, "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.*, vol. 110, p. 087208, Feb 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.087208>
- [6] F. Varret, C. Chong, A. Slimani, D. Garrot, Y. Garcia, and D. N. Anil, *Real-Time Observation of Spin-Transitions by Optical Microscopy*. John Wiley & Sons, 2013, ch. 16. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/9781118519301.ch16>
- [7] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, and A. Bousseksou, “Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in a spin crossover complex,” *Chemical Physics Letters*, vol. 499, no. 1–3, pp. 94 – 99, 2010. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261410012546>
- [8] S. Bedoui, M. Lopes, W. Nicolazzi, S. Bonnet, S. Zheng, G. Molnár, and A. Bousseksou, “Triggering a phase transition by a spatially localized laser pulse : Role of strain,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 135702, Sep 2012. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.135702>
- [9] S. Bonnet, G. Molnár, J. Sanchez Costa, M. A. Siegler, A. L. Spek, A. Bousseksou, W.-T. Fu, P. Gamez, and J. Reedijk, “Influence of sample preparation, temperature, light, and pressure on the two-step spin crossover mononuclear compound [Fe(bapbpy)(NCS)<sub>2</sub>],” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1123–1136, 2009. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/cm803414q>
- [10] S. Arrhenius, *Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte*. Wilhelm Engelmann, 1889.
- [11] B. Hôo, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Two-variable macroscopic model for spin-crossover solids : Static and dynamic effects of the correlations,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 17, no. 3, pp. 449–457, 2000. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1007/s100510070124>

- [12] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, and F. Varret, “A simple Ising-like model for spin conversion including molecular vibrations,” *J. Phys. I France*, vol. 5, pp. 747–760, 1995. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1051/jp1:1995165>
- [13] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 796–14 805, Dec 2000. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14796>
- [14] R. J. Glauber, “Time dependent statistics of the Ising model,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 4, no. 2, pp. 294–307, 1963. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jmp/4/2/10.1063/1.1703954>
- [15] M. Suzuki and R. Kubo, “Dynamics of the ising model near the critical point. i,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 24, no. 1, pp. 51–60, 1968. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.24.51>
- [16] A. Hauser, “Intersystem crossing in iron(II) coordination compounds : A model process between classical and quantum mechanical behaviour,” *Comments on Inorganic Chemistry*, vol. 17, no. 1, pp. 17–40, 1995. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1080/02603599508035780>
- [17] J. Hilliard, “Phase transformations,” *American Society for Metals, Metals Park, Ohio*, p. 497, 1970.
- [18] J. W. Cahn, “On spinodal decomposition,” *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 9, pp. 795 – 801, 1961. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616061901821>
- [19] J. A. Warren, R. Kobayashi, A. E. Lobkovsky, and W. C. Carter, “Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 20, pp. 6035 – 6058, 2003. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645403003884>

- [20] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*. Newnes, 2002.
- [21] P. M. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [22] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering, “Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(II) spin-crossover compounds,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190–192, pp. 471 – 491, 1999. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854599001113>
- [23] A. Kolmogorov, I. Petrovsky, and N. Piskunov, “Investigation of the equation of diffusion combined with increasing of the substance and its application to a biology problem,” *Bull. Moscow State Univ. Ser. A : Math. Mech*, vol. 1, no. 6, pp. 1–25, 1937.
- [24] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, M. Nishino, and S. Miyashita, “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*, vol. 139, no. 19, 2013. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/139/19/10.1063/1.4829462>
- [25] K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, and S. Kaizaki, “Magnetic behavior and mossbauer spectra of spin-crossover pyrazolate bridged dinuclear diiron(ii) complexes : X-ray structures of high-spin and low-spin [Fe(NCBH<sub>3</sub>)(py)<sub>2</sub>( $\mu$ -bpypz)<sub>2</sub>],” *Dalton Trans.*, pp. 982–988, 2004. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/B314211F>
- [26] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, “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.*, vol. 110, p. 087208, Feb 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.087208>

- [27] A. Slimani, “Aspects spatio-temporels de la transition de spin : Étude par microscopie optique et modèle électro-élastique,” Ph.D. dissertation, Université de Versailles, 2012.
- [28] M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, “Structure-driven orientation of the high-spin–low-spin interface in a spin-crossover single crystal,” *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 29, pp. 7669–7672, 2014. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403971>
- [29] J. Degert, N. Lascoux, S. Montant, S. Létard, E. Freysz, G. Chastanet, and J.-F. Létard, “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*, vol. 415, no. 4–6, pp. 206 – 210, 2005. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261405013588>
- [30] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, and K. Boukheddaden, “Hidden hysteresis revealed by photo-switching in a multistable two-dimensional hoffman-like spin-crossover metal-organic framework,” *Dalton Transition (in revision)*.
- [31] M.-Y. Im, L. Bocklage, G. Meier, and P. Fischer, “Magnetic soft X-ray microscopy of the domain wall depinning process in permalloy magnetic nanowires,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 2, p. 024203, 2012. [Online]. Available : <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=2/a=024203>
- [32] S. Lemerle, J. Ferré, C. Chappert, V. Mathet, T. Giamarchi, and P. Le Doussal, “Domain wall creep in an Ising ultrathin magnetic film,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 849–852, Jan 1998. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.849>

## Chapitre 3

# Effet photothermique et régime autocatalytique

Adapté de l'article *Autocatalytic spin-crossover transition :  
Nonlinear dynamics induced by a photothermal instability* [1]

Après la découverte du phénomène de transition induite par la lumière (connu par ses sigles en anglais LIESST : *Light-induced excited spin state trapping*) [2], les hystérésis thermique [3], optique [4] et sous pression [5] induits par la lumière (LITH, LIOH et LIPH respectivement), la plupart des ouvrages consacrés aux effets induits par la lumière dans les solides à transition de spin ont été centrés sur la nature quantique de la lumière, son rôle direct dans le changement de l'état de spin des molécules à très basse température, typiquement inférieure à 90 K. L'intérêt des effets thermiques de la lumière aux températures autour de la température de transition est montré dans des travaux théoriques [6] et expérimentaux [7, 8, 9] très récents. Les cristaux sous lumière sont à une température supérieure, due aux effets photothermiques, à la température de son environnement (le bain thermique). L'humidité de l'air ambiant ou l'huile dans laquelle on dépose l'échantillon lors des expériences peut provoquer une variation de l'efficacité de l'échange d'énergie entre le système cryogénique où se trouve le porte échantillon et le cristal. La différence de température entre l'échantillon et le cryostat provoque une dissipation de la chaleur vers ce dernier, considéré comme réservoir thermique, et une conduc-

tion quasi-instantanée de la température assurant ainsi une stabilité thermique et la validité de l'approximation d'une valeur spatialement homogène de la température sur tout l'échantillon. Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, dans le cas d'un échange faible de chaleur avec le milieu, la cinétique non-linéaire prévoit que la lumière peut jouer un rôle majeur en tant que source d'oscillations de la température et de la fraction haut spin (HS). Lorsque le système libère ou absorbe de la chaleur, par une réaction exothermique ou endothermique, plus rapidement qu'elle ne peut être échangée avec son réservoir ceci provoque une variation de la température dans le système. Les réactions réversibles présentent un comportement oscillatoire dans le temps de la concentration de ses réactifs si le sens de la réaction favorisée par l'augmentation de la température est endothermique et si l'autre sens de la réaction, favorisé donc par une diminution de la température, est exothermique. Dans notre cas d'étude, la réaction réversible est remplacée par une transition de phase du composé moléculaire à transition de spin et le comportement exothermique ou endothermique est déterminé par l'absorption thermique de l'intensité lumineuse dans les différentes phases.

Dans ce qui suit, nous discutons la prédiction théorique d'oscillations amorties et entretenues dans un système bistable en fonction de la température. Les oscillations amorties ont été observées expérimentalement [7] dans les solides à transition de spin mais le cas des oscillations entretenues n'a pas été encore révélé. Notons que dans un travail expérimental récent [8, 9], nous avons démontré l'efficacité de la lumière comme agent du contrôle de la transition (de l'interface HS/LS) des solides à transition de spin.

Le comportement des matériaux à transition de spin peut être décrit par le modèle d'Ising [10, 11, 12]. L'Hamiltonien du modèle s'écrit,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \sum_i \Delta_{\text{eff}} s_i. \quad (3.1)$$

où  $J$  l'interaction entre les voisins, le champ de ligand effectif  $\Delta_{\text{eff}}$  est une fonction de la température,

$$\Delta_{\text{eff}} = \Delta_0 - \frac{k_B T}{2} \ln g, \quad (3.2)$$

$\Delta_0$  est le champ de ligand à la différence d'énergie  $E(\text{HS}) - E(\text{LS})$  des molécules isolées,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température, et  $g$  le rapport entre les dégénérescences de HS et LS,

$$g = \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{LS}}}. \quad (3.3)$$

Le spin fictif  $s_i$  peut avoir deux valeurs propres  $\pm 1$  selon l'état de la molécule. Soit  $m = \langle s_i \rangle$  l'aimantation du système ( $-1 \leq m \leq 1$ ), reliée à la fraction HS,  $n_{\text{HS}}$ , comme

$$n_{\text{HS}} = \frac{m + 1}{2}. \quad (3.4)$$

En utilisant l'approximation du champ moyen et le développement spatial comme nous l'avons fait dans le chapitre 2, on obtient une description macroscopique avec une équation de réaction-diffusion (RD)

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\Gamma J [m - \tanh(\beta(Jm - \Delta_{\text{eff}}))] + D_m \nabla^2 m \quad (3.5)$$

où  $t$  est le temps,  $\Gamma$  est le facteur d'échelle temporelle,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $D_m$  est la constante de diffusion de l'aimantation et  $\nabla^2$  le laplacien.

Il est important de mentionner ici que l'effet que nous souhaitons mettre en évidence est purement photothermique. Les processus photo-induits ne fonctionnent qu'à très basse température, typiquement en dessous de 30K. On peut donc négliger la contribution de la lumière à la variation de l'aimantation dans l'équation (3.5) lorsqu'on s'intéresse à l'étude autour de la température d'équilibre du cycle d'hystérésis thermique.

Soit  $I_s$  l'intensité de la lumière utilisée et  $\rho_{\text{LS}}$  (respectivement  $\rho_{\text{HS}} < \rho_{\text{LS}}$ ) l'absorption optique de l'état LS (respectivement HS). L'évolution spatio-temporelle de la température est décrite par l'équation de la chaleur avec un terme source :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha(T - T_B) - \frac{\Delta H}{C_p} \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{I_s \rho_{\text{LS}} s_c M}{C_p V d} \left( 1 + (\rho - 1) \frac{1 + m}{2} \right) + D_T \nabla^2 T, \quad (3.6)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de refroidissement, ce qui représente le couplage thermique entre le système et le réservoir, maintenu à la température  $T_B$  (température de bain),  $\Delta H$  est la chaleur latente de la transition de phase,  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante,  $\rho$  est le rapport entre les coefficients d'absorption des états HS,  $\rho_{\text{HS}}$ , et LS,  $\rho_{\text{LS}}$  :

$$\rho = \frac{\rho_{\text{HS}}}{\rho_{\text{LS}}}, \quad (3.7)$$

avec une valeur  $0 < \rho < 1$ .  $s_c$  est la surface du cristal,  $M$  est la masse molaire,  $V$  est le volume et  $d$  est la densité moyenne. Par simplicité, nous allons inclure la quantité  $\rho_{\text{LS}}$  à l'intérieur du facteur de l'intensité qu'on notera  $I = \frac{I_s \rho_{\text{LS}} s_c M}{C_p V d}$ . La dernière contribution,  $D_T \nabla^2 T$  se rapporte à la diffusion de la chaleur dans le matériau, avec une constante de diffusion  $D_T$ .

Les équations (3.5) et (3.6) forment un système d'équations aux dérivées partielles couplées non-linéaires décrivant les propriétés spatio-temporelles d'un système à transition de spin prenant en compte les effets photothermiques.

Dans la section suivante, nous allons examiner les systèmes spatialement uniformes et des situations d'étude où les équations d'évolution admettent plus d'un état d'équilibre. Dans un premier temps dans les premières sections, nous négligeons l'apport d'enthalpie de la réaction et la contribution par rapport à l'espace. Nous analyserons les solutions possibles et la condition d'existence pour un point fixe. Puis nous ferons une étude détaillée de la stabilité en fonction du couplage avec le bain thermique. Dans la section IV, nous verrons comment le terme de l'enthalpie agit pour les solutions obtenues. Et dans la section V nous montrerons comment le système d'équations peut, pour une solution spatiale donnée, décrire le mouvement d'une interface avec des oscillations amorties.

## I Système homogène

Dans cette section, nous mettons de côté les termes de diffusion dans les deux équations (3.5) et (3.6). Le système peut être écrit sous la forme

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \Gamma J (-m + \tanh[\beta (Jm - \Delta_{\text{eff}})]) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha(T - T_B) + I \left( 1 + (\rho - 1) \frac{1 + m}{2} \right). \quad (3.9)$$

Les équations des états stationnaires sont données en introduisant  $\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = 0$  dans les équations (3.8) et (3.9), ce qui nous amène à

$$m_0 = \tanh [\beta_0 (Jm_0 - \Delta_{\text{eff}})] \quad (3.10)$$

$$T_0 = T_B + \frac{I}{2\alpha} (\rho + 1 + m_0 (\rho - 1)) \quad (3.11)$$

où  $\beta_0 = (k_B T_0)^{-1}$  et évidemment  $T_0 > T_B$ . L'équation (3.10) décrit la transition de phase du premier ordre entre l'état LS et l'état HS et le cycle d'hystérésis de la figure 3.1. Nous limitons les recherches analytiques sur l'étude de la stabilité des solutions liées à l'état d'équilibre, situé à  $m_0 = 0$ , pour laquelle correspond une température d'équilibre,  $T_{eq}$ , et l'intensité,  $I_{eq}$ , données par

$$T_{eq} = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} \quad (3.12)$$

$$I_{eq} = \frac{2\alpha}{\rho + 1} (T_{eq} - T_B). \quad (3.13)$$

Il est intéressant de signaler que cette dernière relation est valide seulement si  $T_{eq} > T_B$  car la contribution de l'intensité de la lumière à la température de transition peut seulement chauffer le cristal. Si on introduit la relation (3.13) dans l'équation (3.11), on obtient une expression simple de la température stationnaire

$$T_0 = T_{eq} - \gamma (T_{eq} - T_B) m_0, \quad (3.14)$$

où on définit une nouvelle constante,  $\gamma$ , qui rend compte de la relation entre les absorptions de la lumière pour l'état HS et LS

$$\gamma = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}. \quad (3.15)$$

Cette constante sert à simplifier l'expression des équations dans la suite et elle a toujours une valeur positive,  $0 < \gamma < 1$ , car l'absorption de l'état LS est supérieure à celle de l'état HS,  $0 < \rho < 1$ .

La relation (3.14) doit être introduite dans l'équation (3.10) en utilisant le champ de ligand effectif, qui est fonction de la température, afin d'explorer les propriétés thermodynamiques du système sous lumière.

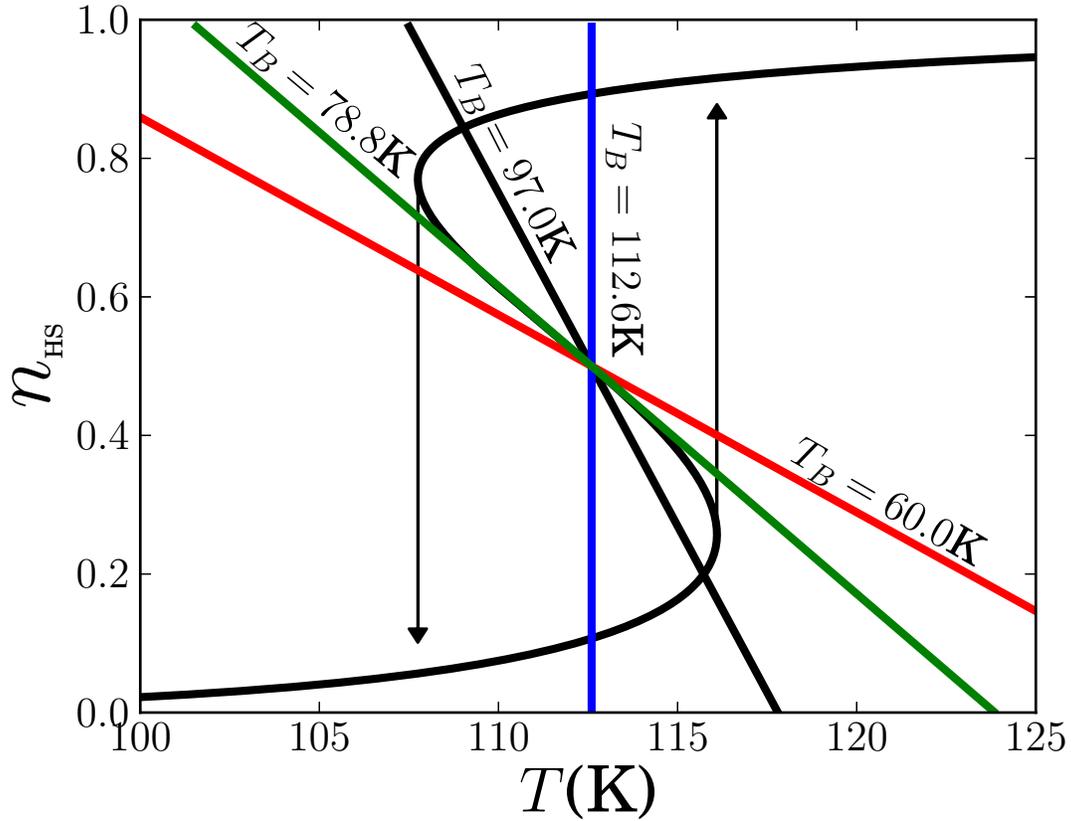


FIGURE 3.1 – En noir, la boucle d'hystérésis thermique résultant de l'analyse en champ moyen du système homogène. Les lignes de couleur correspondent à la fraction HS en fonction de la température du système pour différentes valeurs de l'intensité de  $T_B = 112.6, 97.0, 78.8, 60.0\text{K}$ . Les valeurs des paramètres sont les suivantes :  $J = 152\text{K}$ ,  $\Delta_0 = 394.1\text{K}$ ,  $\ln g = 7$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\alpha = 2.0$ ,  $D_m = D_T = 0$ .

Dans la figure 3.1, nous montrons la dépendance en température de la fraction HS pour les deux solutions stationnaires fournies dans les équations (3.10) et (3.11) pour différentes valeurs de l'intensité de la photo-excitation,  $I = I_{eq}$ . Tandis que la figure 3.2 représente la dépendance de  $T_B$  par rapport à la fraction HS pour différentes valeurs d'intensité d'équilibre.

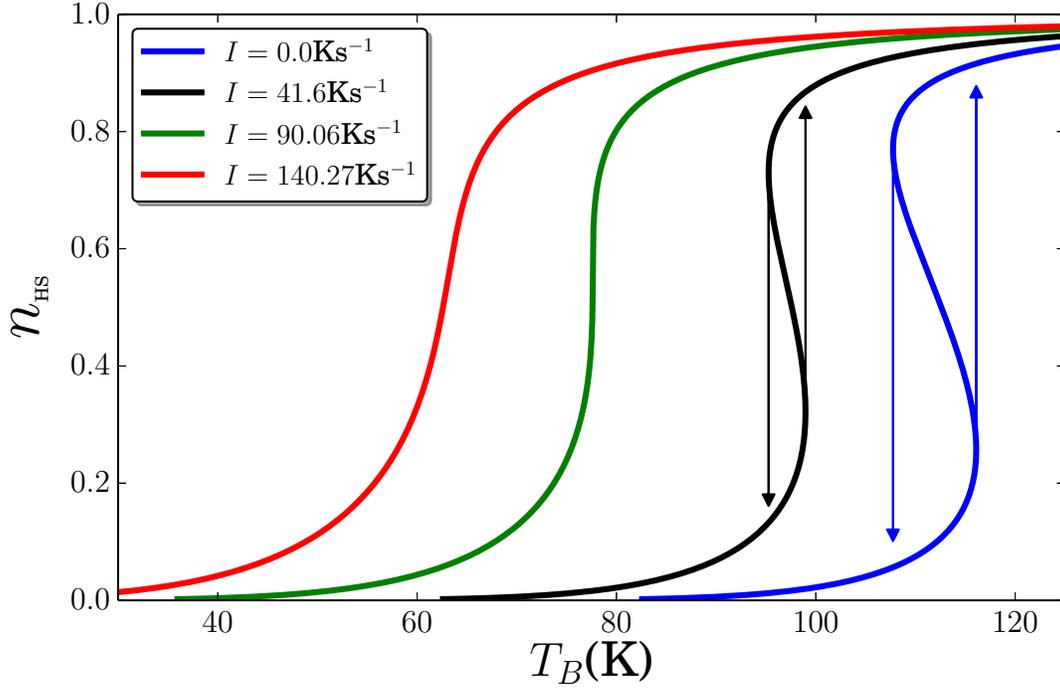


FIGURE 3.2 – Fraction HS,  $n_{\text{HS}}$ , en fonction de  $T_B$ , la température du réservoir, pour différentes valeurs d'intensité lumineuse. La figure montre l'existence d'une intensité de seuil  $I_{eq}^{crit}$  à partir duquel le système suit une hystérésis photothermique bistable. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles de la figure 3.1. En utilisant l'équation (3.13), on obtient les valeurs de l'intensité.

Le système se transforme d'un système monostable à un système bistable selon les valeurs  $T_B$ . La figure 3.1 montre la dépendance en température de la fraction HS pour les deux solutions stationnaires données dans les équations (3.10) et (3.14) et pour différentes valeurs de l'intensité de l'excitation lumineuse,  $I = I_{eq}$  (dont l'expression est donnée par l'équation (3.13)). La valeur de cette intensité  $I_{eq}$  peut être contrôlée par la température du bain,  $T_B$ . Nous avons considéré ici le cas où la dépendance thermique de la fraction HS, résultant de l'équation (3.10) nous amène au cycle d'hystérésis thermique. Un comportement possible si la condition

$$(\beta_{eq}J - 1) > 0 \quad (3.16)$$

est respectée, comme cela a déjà été signalé à plusieurs reprises dans la littérature relative à l'étude des propriétés à l'équilibre de ces systèmes à transition de spin. Donc, dans cette

situation, le système admet une branche instable, facilement identifiée car elle est caractérisée par  $\frac{\partial n_{\text{HS}}}{\partial T} < 0$ . Nous verrons plus loin que cette condition est essentielle pour l'émergence des comportements non-linéaires spontanés auto-entretenus sous lumière lors de l'analyse de la stabilité qui sera présentée dans la section II.

On peut remarquer dans la figure 3.2 que le comportement du système se transforme de celui d'un système monostable à celui d'un système bistable en fonction de la valeur de  $I_{eq}$ , lorsque l'intensité d'équilibre est inférieure à la valeur critique,

$$I_{eq}^{crit} = 4\alpha \frac{J - k_B T_{eq}}{(1 - \rho) k_B \ln g} \quad (3.17)$$

qui est obtenue à partir des équations (3.10) et (3.11) en comparant les expressions des pentes des courbes correspondantes  $m(T)$  (voir la figure 3.1) en  $m = 0$ .

Pour notre étude, nous avons utilisé les paramètres du système  $J = 152\text{K}$ ,  $\Delta_0 = 394.1\text{K}$ ,  $\ln g = 7$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $\alpha = 2.0$  et  $D_m = D_T = 0$ . Ce qui, à l'aide de l'expression (3.17), permet d'obtenir la valeur critique pour l'intensité,  $I_{eq}^{crit} = 90.057 \text{ Ks}^{-1}$ . La valeur de la température du bain pour laquelle l'intensité d'équilibre critique donne une valeur de la fraction HS,  $n_{\text{HS}} = 0.5$ , est une température du bain critique qui s'écrit

$$T_B \leq T_B^{crit} = T_{eq} \left( 1 - 2 \frac{\beta_{eq} J - 1}{\gamma \ln g} \right). \quad (3.18)$$

D'après les valeurs des paramètres utilisés précédemment pour calculer  $I_{eq}^{crit}$ , nous obtenons  $T_B^{crit} = 78.83\text{K}$ .

## II Analyse de la stabilité linéaire

Pour étudier les propriétés hors équilibre des équations (3.8) et (3.9), nous réalisons d'abord une analyse linéaire de la stabilité pour obtenir les tendances générales. Cette analyse doit être faite autour des états stationnaires, notés  $m_0$  et  $T_0$ . Pour notre système, le développement perturbatif à deux dimensions pour les deux grandeurs physiques  $m = m_0 + \delta m(t)$  et  $T =$

$T_0 + \delta T(t)$ , où  $\delta m(t)$  et  $\delta T(t)$  sont de petites perturbations, peut être écrit de façon matricielle

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \Lambda \vec{u} \quad (3.19)$$

avec le vecteur

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \delta m(t) \\ \delta T(t) \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

et  $\Lambda$  est la matrice jacobienne du système (3.8) et (3.9), qui s'écrit

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_{11} & \Lambda_{12} \\ \Lambda_{21} & \Lambda_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_0 & \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_0 \\ \left. \frac{\partial g}{\partial m} \right|_0 & \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_0 \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

où les expressions des fonctions,  $f(m, T)$  et  $g(m, T)$  sont données par

$$f(m, T) = \Gamma J (-m + \tanh[\beta (Jm - \Delta_{\text{eff}})]) \quad (3.22)$$

$$g(m, T) = -\alpha (T - T_B) + I_{eq} \left( 1 + (\rho - 1) \frac{1 + m}{2} \right) \quad (3.23)$$

Les éléments du Jacobien sont donnés par

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_0 = \Lambda_{11} = \Gamma J (\beta_{eq} J - 1) \quad (3.24)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_0 = \Lambda_{12} = \frac{\Gamma J \ln g}{2T_{eq}} \quad (3.25)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial m} \right|_0 = \Lambda_{21} = -\alpha \gamma (T_{eq} - T_B) \quad (3.26)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_0 = \Lambda_{22} = -\alpha \quad (3.27)$$

L'indice 0 indique ici que les dérivés sont prises autour des états stationnaires  $(m_0, T_0)$ . Les valeurs et vecteurs propres de la matrice jacobienne nommés  $\lambda_k$  et  $\vec{\psi}_k$  ( $k = 1, 2$ ) par définition respectent la propriété

$$\Lambda \vec{\psi}_k = \lambda_k \vec{\psi}_k \quad (3.28)$$

et les solutions de l'équation différentielle prennent la forme

$$\vec{u} = e^{\lambda_k t} \vec{\psi}_k \quad (3.29)$$

Étant donné que toute combinaison linéaire des solutions d'une équation linéaire est également une solution, l'équation générale peut être écrite comme suit

$$\vec{u} = \sum_k c_k e^{\lambda_k t} \vec{\psi}_k \quad (3.30)$$

où les constantes  $c_k$  sont déterminées par les conditions initiales. La stabilité du système ainsi perturbé, dont la perturbation peut être amplifiée ou réduite avec le temps, dépend des valeurs propres. Si la partie réelle de l'une des solutions est positive, la solution va croître de façon exponentielle et le vecteur d'onde correspondant sera un mode instable. Si les parties réelles de toutes les valeurs propres sont négatives alors la perturbation autour de l'état stationnaire va disparaître. Il est important de remarquer que les précédentes conclusions sont valables uniquement pour les petites perturbations, sinon l'approximation linéaire n'est pas valide. La croissance exponentielle de la perturbation peut cesser par l'action des termes non-linéaires, faisant évoluer le système d'un état instable à un état stable.

L'équation caractéristique du système précédent s'écrit

$$\text{Det} |\Lambda - \lambda \mathbb{I}| = 0, \quad (3.31)$$

où  $\lambda$  sont les valeurs propres de la matrice jacobienne. Elles sont obtenues par la relation

$$\lambda^2 - (\Lambda_{11} + \Lambda_{22}) \lambda + \Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{12}\Lambda_{21} = 0 \quad (3.32)$$

L'expression des deux valeurs propres  $\lambda_+$  et  $\lambda_-$  est

$$\lambda_{\pm} = \frac{(\Lambda_{11} + \Lambda_{22}) \pm \sqrt{D_{\lambda}}}{2}, \quad (3.33)$$

où

$$D_\lambda = (\Lambda_{11} - \Lambda_{22})^2 + 4\Lambda_{12}\Lambda_{21}. \quad (3.34)$$

Avec les éléments de la matrice jacobienne (3.24), le discriminant  $D_\lambda$  s'écrit sous la forme

$$D_\lambda = (\Gamma J (\beta_{eq} J - 1) + \alpha)^2 - 2\alpha \frac{\Gamma J \ln g}{T_{eq}} \gamma (T_{eq} - T_B), \quad (3.35)$$

la différence de deux termes strictement positifs ( $T_{eq} > T_B$ ). Le discriminant  $D_\lambda$ , donné dans l'équation (3.35), peut être factorisé par la forme

$$D_\lambda = (\alpha - \alpha_c^-) (\alpha - \alpha_c^+), \quad (3.36)$$

où les valeurs critiques  $\alpha_c^-$  et  $\alpha_c^+$  sont

$$\alpha_c^\pm = \Gamma J \frac{\gamma \ln g}{T_{eq}} \left( \frac{T_{eq} + T_B^{crit}}{2} - T_B \pm \sqrt{(T_{eq} - T_B) (T_B^{crit} - T_B)} \right). \quad (3.37)$$

Les valeurs du couplage thermique critique  $\alpha_c^\pm$  sont réelles grâce à la condition (3.18) sur la valeur de la température du bain qui doit être inférieure à la température critique du bain.

Pour les valeurs de la figure 3.3,  $\alpha_c^- = 1.44\text{s}^{-1}$  et  $\alpha_c^+ = 5.41\text{s}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer à partir de la structure de l'équation caractéristique (3.32) que les deux valeurs propres satisfont aux conditions suivantes

$$\text{Tr}(\Lambda) = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda_{11} + \Lambda_{22} \quad (3.38)$$

et

$$\text{Det}(\Lambda) = \lambda_+ \cdot \lambda_- = \Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{12}\Lambda_{21} \quad (3.39)$$

Connaissant la trace,  $\text{Tr}(\Lambda)$ , et le déterminant,  $\text{Det}(\Lambda)$ , du système, la somme et le produit des deux valeurs propres satisfont les relations suivantes autour de la température d'équilibre,  $T_{eq}$

à laquelle  $m_0 \sim 0$  :

$$\text{Tr}(\Lambda) = \Gamma J (\beta_{eq} J - 1) - \alpha \quad (3.40)$$

$$\text{Det}(\Lambda) = \alpha \Gamma J \frac{2T_{eq}}{\gamma \ln g} (T_B^{crit} - T_B), \quad (3.41)$$

où on utilise l'expression (3.18).

Nous avons résumé dans la figure 3.3 la dépendance en  $\alpha$  des parties réelles et imaginaires des deux valeurs propres  $\lambda_{\pm}$  de la matrice jacobienne. L'étude des signes de la somme et du produit des valeurs propres permet de classifier les points singuliers. Les solutions de l'équation différentielle ont la forme

$$\begin{aligned} \delta m(t) &= c_1 e^{\lambda_+ t} + c_2 e^{\lambda_- t} \\ \delta T(t) &= c_3 e^{\lambda_+ t} + c_4 e^{\lambda_- t} \end{aligned} \quad (3.42)$$

À partir de ces expressions, on obtient les critères de stabilité ci-après :

1. Si la partie réelle  $\Re$  des deux valeurs propres  $\lambda_i$  est négative,  $\Re(\lambda_i) < 0$ , l'état stationnaire  $(m_0, T_0)$  est asymptotiquement stable. Ce cas est représenté dans les régions (iii) et (iv) de la figure 3.3, où la courbe noire représente la partie réelle, et la courbe rouge la partie imaginaire des valeurs propres  $\lambda_{\pm}$ .
2. Si au moins l'une des racines est positive,  $\Re(\lambda_i) > 0$ , l'état  $(m_0, T_0)$  est instable. Ce cas est représenté dans les régions (i) et (ii) du diagramme de phase de la figure 3.3. Il est facile de voir dans l'expression (3.24) que l'inégalité à respecter pour ce comportement instable est vrai si est seulement si

$$\Gamma J (\beta_{eq} J - 1) > 0, \quad (3.43)$$

équivalant à la condition (3.16) pour l'apparition de la transition de phase du premier ordre dans l'équation (3.10).

3. Si au moins l'une des racines est nulle  $\Re(\lambda_i) = 0$ , tandis que l'autre restent négative, le système est stable dans le sens de Lyapounov, mais pas asymptotiquement stable. Cette situation est appelée stabilité marginale.

Encore, une fois la dépendance de  $\text{Tr}(\Lambda)$  et  $\text{Det}(\Lambda)$  sur les paramètres est spécifiée comme dans les équations (3.40) et (3.41), il est donc immédiatement possible de voir dans laquelle de ces situations de stabilité se trouve le système. De plus, à partir des équations. (3.42), nous pouvons déterminer comment le système perturbé évolue vers le point fixe ou s'en éloigne indéfiniment.

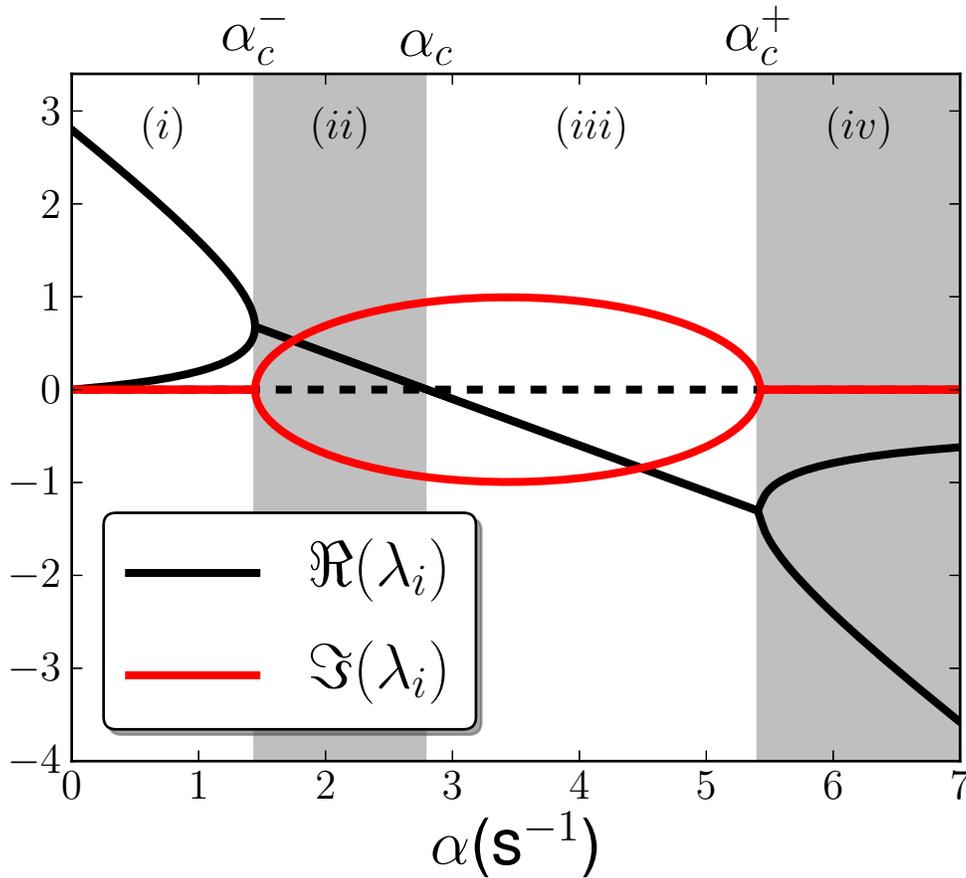


FIGURE 3.3 – Dépendance de la partie réelle (courbe noire) et de la partie imaginaire (courbe rouge) des valeurs propres en fonction du paramètre  $\alpha$ , représentant le couplage thermique entre le système et le réservoir. Plusieurs régions, sont mises en évidence dans la figure, et correspondent à différents comportements dynamiques attendus du système. Voir le texte pour plus d'explications. Les valeurs des paramètres sont  $\Gamma = 1/19.0\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $J = 152 \text{ K}$ ,  $\ln g = 7$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $T_B = 75 \text{ K}$ ,  $T_{eq} = 112.6 \text{ K}$  et  $\Delta_0 = 0.5T_{eq} \ln g = 394.1 \text{ K}$ .

### III Points singuliers et comportement temporel du système

Ici, nous analysons la dépendance temporelle de la fraction HS et la température pour les différentes possibilités mentionnées dans la section précédente et montrées dans la figure 3.3 en fonction des valeurs du paramètre de couplage avec le bain,  $\alpha$ , pour les cas non discutés précédemment.

#### III.1 Les deux racines sont réelles

Pour un discriminant (3.36) positif,

$$D_\lambda > 0, \quad (3.44)$$

les deux valeurs propres (3.33) sont réelles. Si en plus,  $\text{Det}(\Lambda) > 0$ ; c'est-à-dire

$$T_B^{crit} > T_B, \quad (3.45)$$

les autres facteurs dans l'équation (3.41) sont positifs, donc les deux racines  $\lambda_\pm$  sont de même signe ce qui est en accord avec l'équation (3.42). Cela implique un comportement non-oscillatoire au voisinage du point singulier. L'expression des valeurs propres en fonction du paramètre de couplage  $\alpha$ , s'écrit

$$\begin{aligned} \lambda_\pm(\alpha) &= \frac{1}{2}(\Gamma J(\beta_{eq}J - 1) - \alpha) \\ &\pm \sqrt{\frac{(\Gamma J(\beta_{eq}J - 1) + \alpha)^2}{4} - \alpha \frac{\Gamma J \ln g}{2T_{eq}} \gamma(T_{eq} - T_B)} \end{aligned} \quad (3.46)$$

#### III.2 Les deux racines sont négatives

La première condition pour le couplage avec le cryostat qui permet d'avoir les deux valeurs propres réelles est

$$\alpha > \alpha_c^+. \quad (3.47)$$

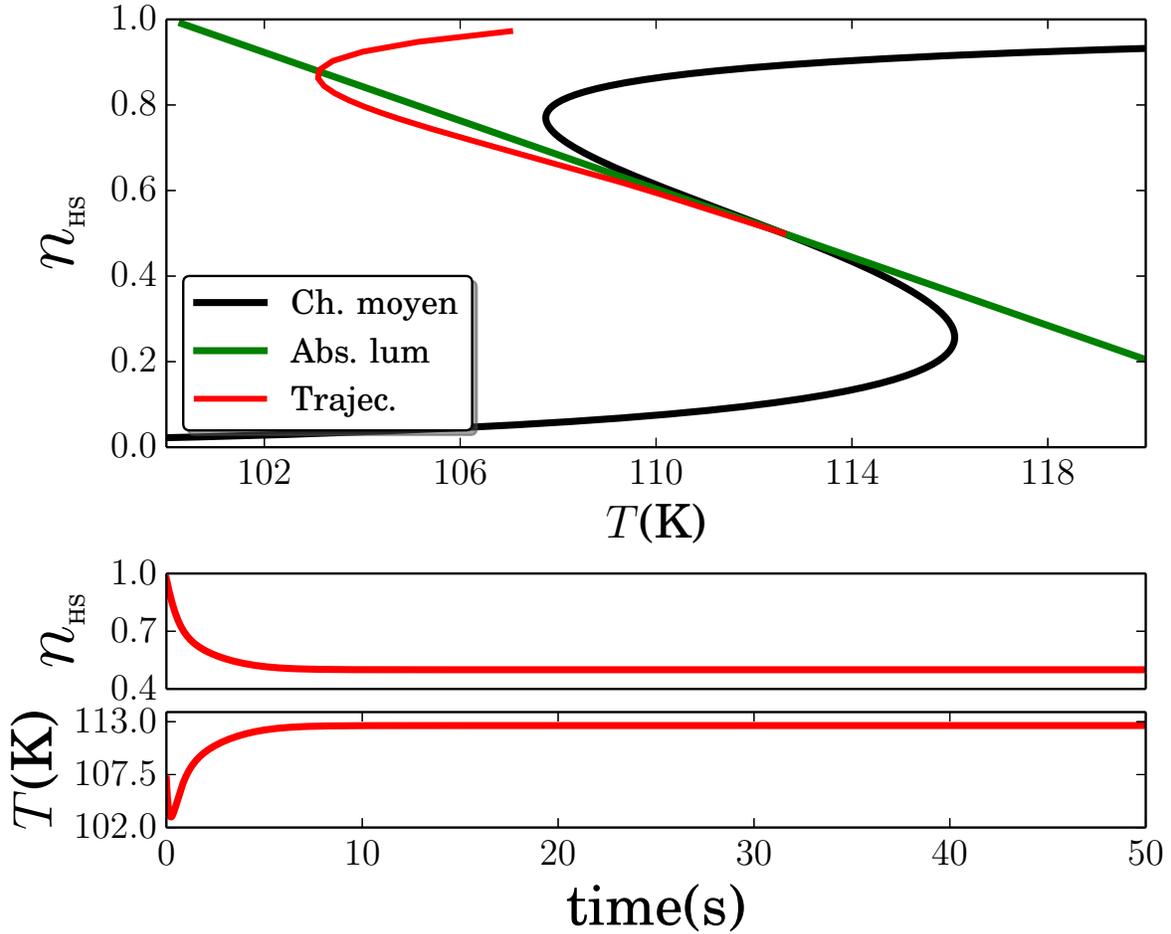


FIGURE 3.4 – La fraction HS,  $n_{\text{HS}}$  par rapport la température du système,  $T$  découlant des solutions stationnaires, les équations. (3.10) et (3.11), pour une valeur particulière du paramètre de couplage,  $\alpha$ , ce qui conduit à un noeud instable (correspondant à la région (i) sur la figure. 3.3). La courbe noire représente la trajectoire du système dans l'espace  $n_{\text{HS}}-T$  lors de son évolution dans le temps, montrant un comportement de cycle limite. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.3 sauf  $\alpha = 6.0\text{s}^{-1}$ . Les coordonnées de l'état initial sont ( $n_{\text{HS}} = 1.0-T = 110.0\text{K}$ ).

Cette condition est représentée dans la figure 3.3 par la région (iv) où les valeurs propres sont négatives,  $\lambda_{\pm} < 0$ . Ceci implique que tout système au voisinage du point fixe  $m \sim 0$  ( $n_{\text{HS}} \sim 0.5$ ) et  $T \sim T_{eq}$  s'approche de ce dernier. Dans la figure 3.4, nous avons représenté la résolution numérique des équations (3.10) et (3.11) dans le temps pour une valeur  $\alpha = 6.0$ . Le système commence à  $n_{\text{HS}} = 1.0-T = 110.0\text{K}$  puis relaxe à  $n_{\text{HS}} = 0.5-T = T_{eq}$  sans oscillations.

### III.3 Les deux racines sont positives

La deuxième condition pour le couplage avec le réservoir qui permet d'avoir les deux valeurs propres réelles est

$$\alpha < \alpha_c^- . \quad (3.48)$$

Cette condition est représentée dans la figure 3.3 par la région (i) où les valeurs propres sont positives,  $\lambda_{\pm} > 0$ . Ceci implique que tout système au voisinage du point fixe  $m \sim 0$  ( $n_{\text{HS}} \sim 0.5$ ) et  $T \sim T_{\text{eq}}$  s'éloigne de ce dernier.

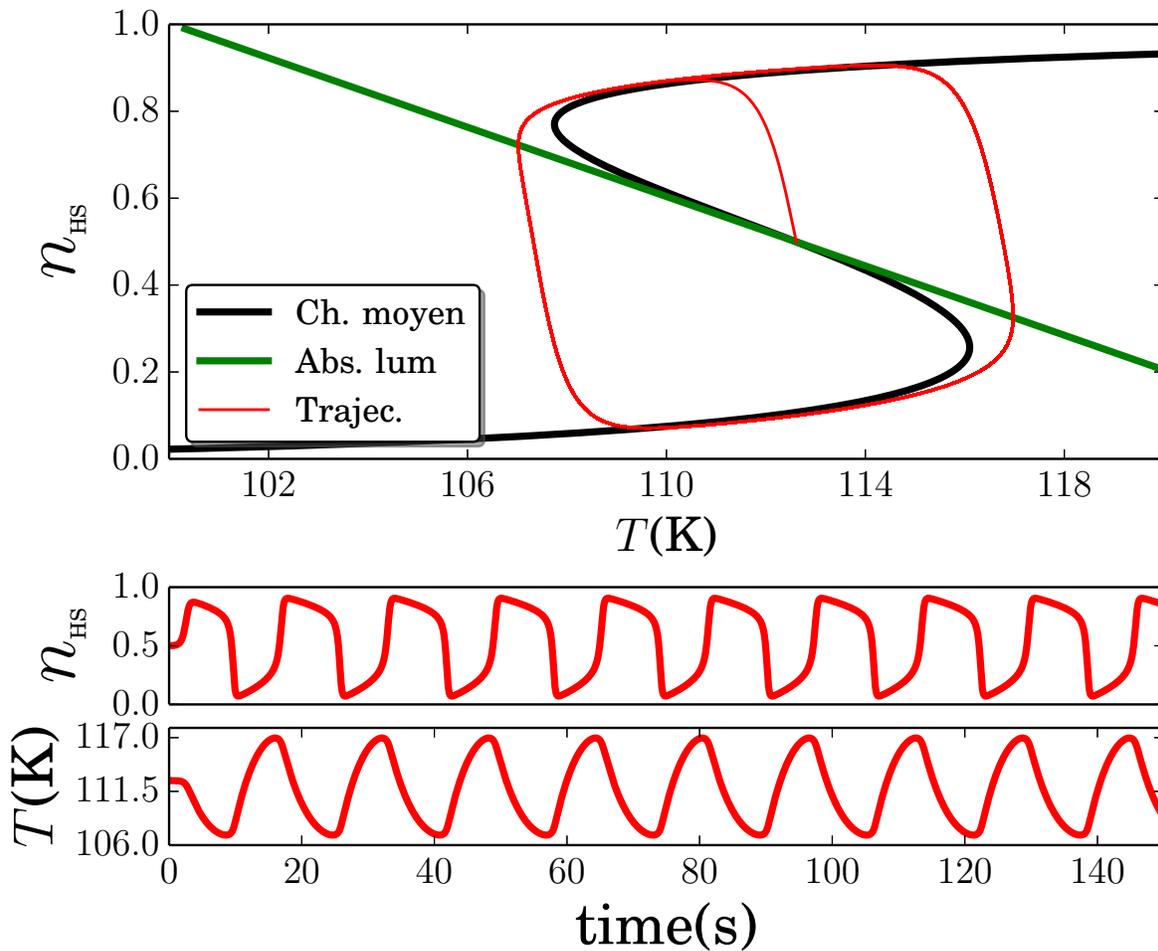


FIGURE 3.5 – Portrait 2D de l'évolution temporelle du système dans l'espace  $n_{\text{HS}} - T$ , dans le cas d'un foyer stable, correspondant à la région (i) de la figure 3.3. Les solutions stationnaires sont présentées comme guide. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.4 sauf  $\alpha = 0.2\text{s}^{-1}$  et l'état initial ( $n_{\text{HS}} = 0.5 - T = T_{\text{eq}} + \epsilon = 112.61\text{K}$ ).

Dans la figure 3.5, nous avons représenté la résolution numérique des équations (3.10) et (3.11) dans le temps pour  $\alpha = 0.2\text{s}^{-1}$ . L'état initial ( $n_{\text{HS}} = 0.5 - T = T_{eq} + \epsilon = 112.61\text{K}$ ) s'éloigne du point singulier pour avoir un comportement périodique (cycle limite) une fois que le système se trouve très éloigné de  $m = 0$  et  $T = T_{eq}$ . Ce comportement est dû aux contributions non-linéaires issues de la nature des équations du mouvement (3.8) et (3.9) que nous avons négligées dans l'étude de la stabilité autour du point fixe. Dans cette région, la croissance exponentielle de la perturbation atteint, en effet, la valeur seuil donnée par la tangente hyperbolique et donne lieu à un cycle limite périodique asymétrique.

### III.4 Les deux racines réelles de signes opposés

Dans l'autre cas possible  $\text{Det}(\Lambda) < 0$ , c'est-à-dire

$$T_B > T_B^{crit}. \quad (3.49)$$

On a donc deux racines réelles  $\lambda_{\pm}$  avec des signes différents. Le système possède alors trois points fixes. Ce cas est illustré dans la figure 3.1 avec la droite noire représentant l'équation (3.14) pour une valeur de  $T_B = 97\text{K}$ . Si bien qu'en plus du point fixe étudié jusqu'à présent et situé en  $m = 0$  et  $T = T_{eq}$ , il existe deux autres points fixes qui sont stables, contrairement au premier qui devient un point de selle et donc instable (une des deux valeurs propres est positive). Ce point de selle est stable pour une direction dans l'espace  $m - T$ , donnée par la valeur négative de la valeur propre, et instable pour la direction orthogonale à cette dernière, par la valeur positive de l'autre valeur propre dans le cas où  $T_B > T_B^{crit}$ . L'état du système évoluera donc selon la perturbation initiale vers un des deux états représentés dans la figure 3.1 par l'intersection de la droite d'équation (3.14), donnant la température du cristal sous lumière, et la courbe du champ moyen de la fraction HS d'équation (3.10).

### III.5 Les deux racines sont complexes

Cette situation correspond à la condition  $D_\lambda < 0$  ce qui implique

$$\alpha_c^- < \alpha < \alpha_c^+. \quad (3.50)$$

Cet intervalle de valeurs de  $\alpha$  correspond aux régions (ii) et (iii) représentées dans le diagramme de phase de la figure 3.3, où les courbes rouges sont les parties imaginaires des valeurs propres. Pour cela, la condition suivante doit être remplie,

$$D_\lambda \equiv \left[ (\Lambda_{11} - \Lambda_{22})^2 + 4\Lambda_{12}\Lambda_{21} \right] < 0.$$

Mais aussi

$$\text{Tr}(\Lambda) \equiv \Gamma J (\beta_{eq} J - 1) - \alpha \neq 0, \quad (3.51)$$

ce qui correspond à la valeur critique pour le couplage  $\alpha \neq \alpha_c$ ,

$$\alpha_c = \Gamma J (\beta_{eq} J - 1), \quad (3.52)$$

les deux racines ont des parties réelles non nulles. Les parties réelles et les parties imaginaires des deux valeurs propres concernées sont données par

$$\begin{aligned} \Re(\lambda_\pm) &= \frac{1}{2} (\Gamma J (\beta_{eq} J - 1) - \alpha) \\ \Im(\lambda_\pm) &= \pm \sqrt{\alpha \frac{\Gamma J \ln g}{2T_{eq}} \gamma (T_{eq} - T_B) - \frac{(\Gamma J (\beta_{eq} J - 1) + \alpha)^2}{4}} \end{aligned} \quad (3.53)$$

Pour l'équation (3.42) ces valeurs propres impliquent soit une approche oscillatoire correspondante à la région (iii) pour  $\text{Tr}(\Lambda) < 0$  ( $\alpha > \alpha_c$ ) vers le point fixe montré dans la figure 3.7, soit un éloignement également oscillatoire correspondant à la région (ii) pour  $\text{Tr}(\Lambda) > 0$  ( $\alpha < \alpha_c$ ) à partir du point singulier, comme montré dans la figure 3.8. Les trajectoires réalisées par le système avec les valeurs propres complexes sont des spirales qui se dirigent vers l'état stationnaire qui peut être soit un point fixe, figure 3.7, soit un cycle limite, figures 3.8 et 3.6.

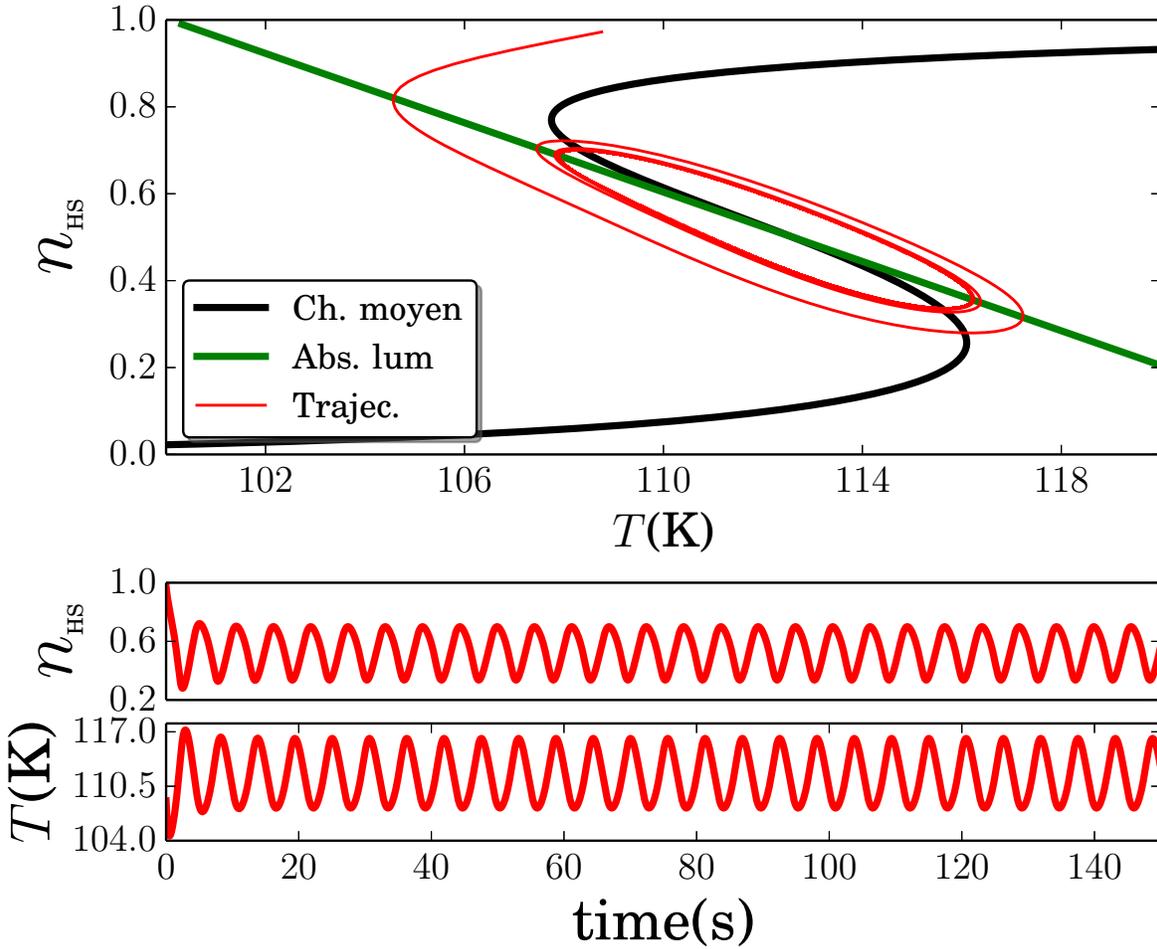


FIGURE 3.6 – Portrait 2D de l'évolution temporelle du système dans l'espace  $n_{\text{HS}} - T$ , dans le cas d'une mise au point instable. Les solutions stationnaires sont présentées comme guide. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.4 sauf  $\alpha = 2.5\text{s}^{-1}$ .

### III.6 Valeurs critiques et cycles limites

Pour visualiser un phénomène de bifurcation, il suffit d'étudier le comportement des valeurs propres par rapport à un paramètre de contrôle (par exemple,  $T_B$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $J$ , etc. . .) Il existe trois valeurs critiques  $\alpha_c^\pm$  et  $\alpha_c$  qui séparent les quatre régions (i), (ii), (iii) et (iv) représentées dans la figure 3.3. Ces trois valeurs sont calculées en posant  $D_\lambda = 0$  dans l'équation (3.35) et  $\Re(\lambda_\pm) = 0$  dans l'équation (3.53), respectivement.

Nous allons analyser le comportement du système en fonction du paramètre de couplage entre le cristal et le bain thermique  $\alpha$ . Lorsque  $\text{Tr}(\Lambda) = 0$  ( $\Re(\lambda) = 0$ ) mais  $\text{Det}(\Lambda) > 0$ , ce qui

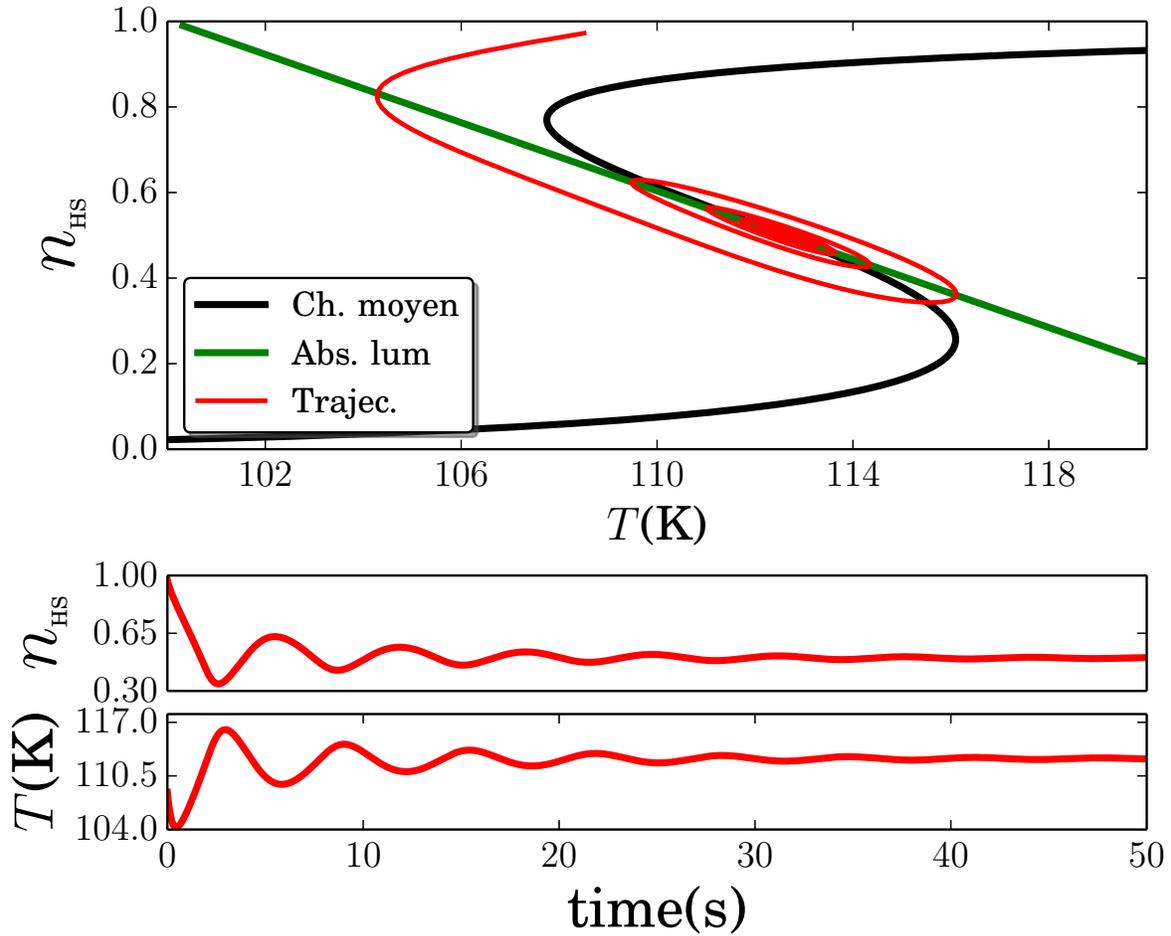


FIGURE 3.7 – Portrait 2D de l'évolution temporelle du système dans l'espace  $n_{HS} - T$ , dans le cas d'une mise au point stable. Les solutions stationnaires sont présentées comme guide. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.4 sauf  $\alpha = 3.0s^{-1}$ .

arrive pour une certaine valeur critique du couplage  $\alpha_c$  ( voir l'équation (3.52)), soit pour de  $T_B < T_B^{crit}$ , les racines deviennent purement imaginaires,  $\lambda_{\pm} = \pm i\omega$ . Cette situation correspond à la valeur  $\alpha_c \sim 2.8 s^{-1}$  qui sépare les régions (ii) et (iii) dans le diagramme de phase de la figure 3.3. Ils représentent un système qui suit des oscillations non-amorties, à condition bien sûr que la linéarisation constitue une approximation valide.

Le point singulier représente alors une stabilité de type Lyapounov, bien que ni le point singulier, ni les orbites ne sont asymptotiquement stables.

Ici, dans ce qui suit, nous citons les différents cas :

- Lorsque  $\alpha > \alpha_c$ , le système admet une solution de partie réelle négative. Le point singulier est alors un foyer stable et la trajectoire est une spirale entrante se dirigeant vers l'état stationnaire. Dans le temps, nous obtenons des solutions oscillatoires amorties (voir figures 3.4 et 3.7), dont l'amplitude décroît exponentiellement,  $e^{-\sigma t}$ , avec l'inverse du temps de relaxation  $\sigma = \Re(\lambda_-)$ , dont l'expression est donnée par

$$\sigma \propto (\alpha - \alpha_c). \quad (3.54)$$

Le temps de relaxation diverge alors pour

- Pour

$$\alpha = \alpha_c = \Gamma J (\beta_{eq} J - 1), \quad (3.55)$$

la partie réelle des valeurs propres devient nulle et des solutions imaginaires subsistent donnant naissance à un état stable marginal dans lequel le système oscille à la fréquence  $|\Im(\lambda_{\pm})|$ . L'amplitude des oscillations est alors invariante (au second ordre) et est fixée par les conditions initiales.

- Pour  $\alpha < \alpha_c$  la partie réelle des deux valeurs propres est positive et la solution devient un foyer instable, autour duquel les trajectoires décrivent un cycle limite, comme on l'a déjà vu dans les figures 3.5 et 3.6. L'amplitude  $A$  des oscillations (la taille du cycle limite) suit un comportement critique, tandis que la fréquence est indépendante de  $\alpha$  :

$$A \propto \sqrt{\alpha - \alpha_c}. \quad (3.56)$$

Dans ce cas précis, la période  $\tau$  des oscillations est celle obtenue pour la valeur  $\alpha = \alpha_c$ . Calculons la valeur propre dans cette situation particulière. Remarquant que, à  $\alpha = \alpha_c$ , nous avons  $\Lambda_{11} + \Lambda_{22} = 0$ , l'équation caractéristique devient

$$\lambda^2 + \Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{12}\Lambda_{21} = 0, \quad (3.57)$$

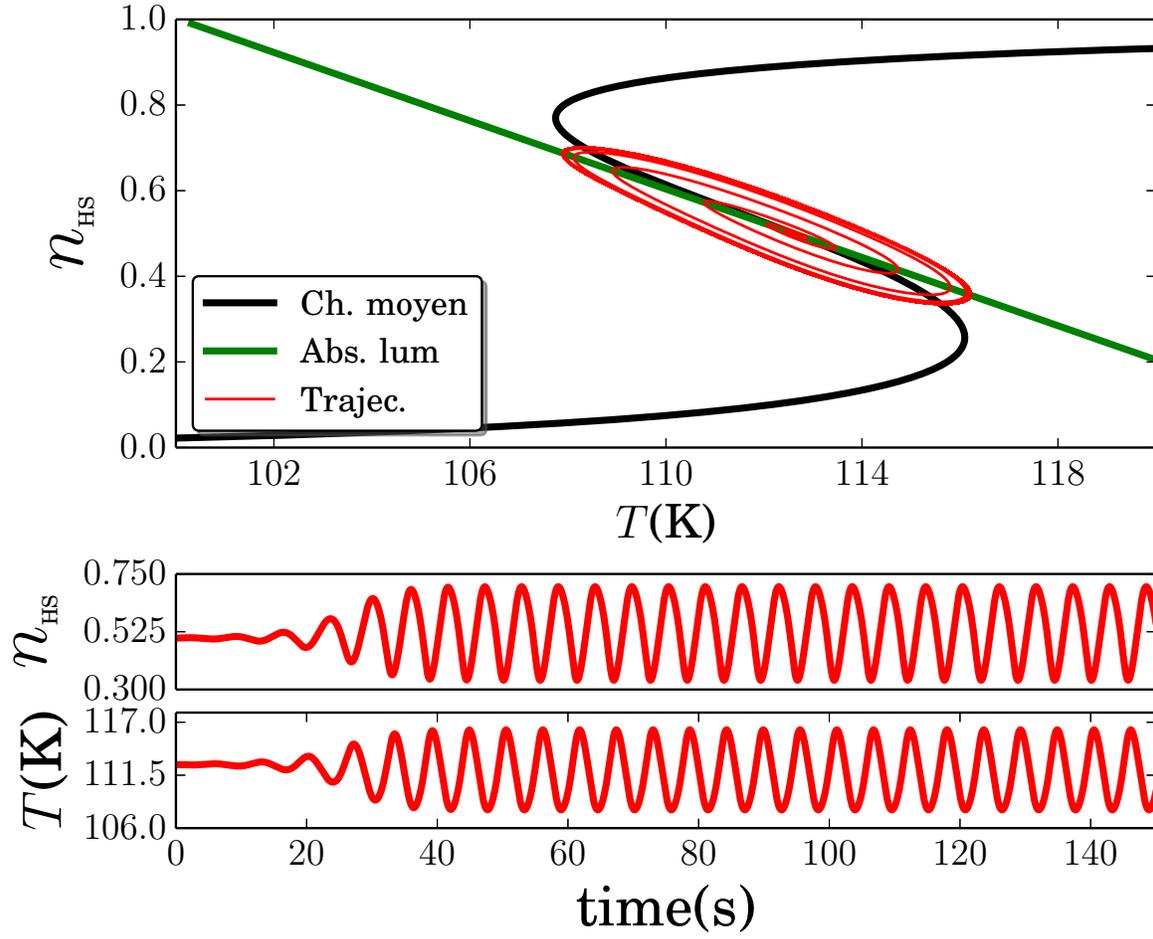


FIGURE 3.8 – Portrait 2D de l'évolution temporelle du système dans l'espace  $n_{\text{HS}}$  -  $T$ , dans le cas d'une mise au point instable. Les solutions stationnaires sont présentées comme guide. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.6 sauf les coordonnées de l'état initial ( $n_{\text{HS}} = 0.5 - T = T_{\text{eq}} + \epsilon = 112.61\text{K}$ ).

qui donne l'expression de la période  $\tau$  des cycles limites

$$\tau = \frac{2\pi}{\sqrt{\Lambda_{22}^2 - \Lambda_{12}\Lambda_{21}}}. \quad (3.58)$$

En remplaçant les différents paramètres par leur valeur, on obtient

$$\tau = \frac{2\pi}{\alpha_c \sqrt{1 + \frac{T_{\text{eq}} - T_B}{T_{\text{eq}} - T_B^{\text{crit}}}}}. \quad (3.59)$$

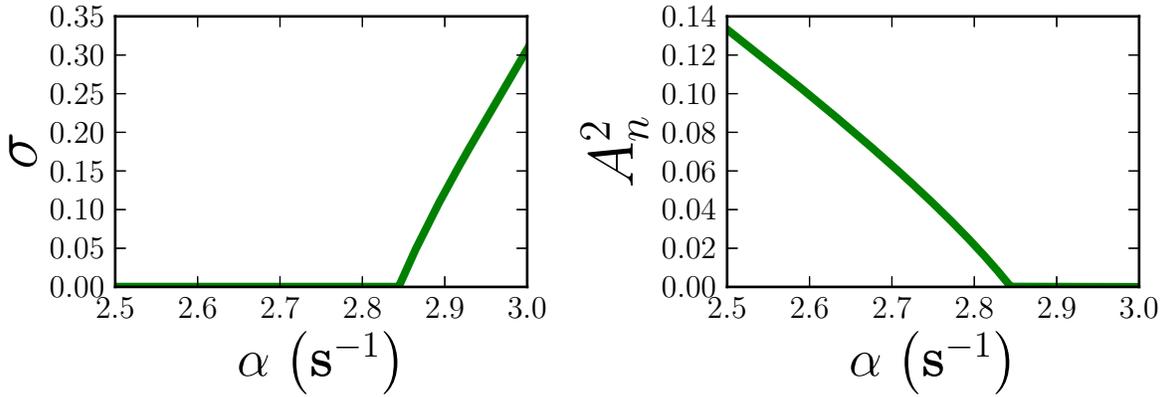


FIGURE 3.9 – Dépendance du temps de relaxation  $\sigma$  et de l’amplitude des oscillations  $A$  en fonction du couplage thermique entre le réservoir et cristal à transition de spin  $\alpha$ . Un comportement critique qui suit les équations (3.54) et (3.56) Les paramètres sont les mêmes que pour la figure 3.3

Ces résultats sont résumés dans la figure 3.9, dans laquelle nous avons tracé la dépendance en  $\alpha_c$  de  $\sigma$  et  $A$ . De toute évidence, les prédictions de l’analyse de stabilité linéaire sont en excellent accord avec les simulations, qui reproduit quantitativement les données numériques.

## IV Contribution de l’enthalpie de réaction

Dans l’approche précédente, la contribution de la chaleur latente de réaction a été négligée. Ceci reste vrai tant que la valeur de la variation de l’aimantation par rapport au temps autour de point fixe ( $m \sim 0$  et  $T \sim T_{eq}$ ) est négligeable. Lorsque le système se trouve loin du point fixe, lors des oscillations dans le régime autocatalytique, cette hypothèse perd sa validité. Il devient donc nécessaire de tenir compte de la variation de température due à l’enthalpie de réaction, comme  $\frac{\Delta H}{C_p}$ , où  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante.

Pour juger de la pertinence de cette contribution, nous comparons numériquement les contributions de la lumière et celle de l’enthalpie de transition dans le cas du composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ , où  $\text{py} = \text{pyridine}$  et  $\text{bpypz} = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{-pyrazolate}$  [13]. La variation d’entropie à la transition de ce composé, qui effectue une transition du premier ordre, est  $\Delta S = R \ln g \sim 57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , et sa température de transition est  $T_{eq} = 112.6 \text{ K}$ . On peut donc calculer la variation de l’enthalpie à la transition,  $\Delta H = T_{eq} \Delta S \sim 6340 \text{ J mol}^{-1}$ . La cha-

leur spécifique de ce système, vaut  $C_p=176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ce qui conduit à une contribution thermique d'origine enthalpique de

$$\frac{\Delta H}{C_p} \sim 36\text{K}. \quad (3.60)$$

Évaluons maintenant celle de l'intensité lumineuse dans l'équation de la chaleur (3.6). Les cristaux étudiés ont une taille moyenne de  $400\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , soit une surface  $s_c=8000\mu\text{m}^2$  et un volume,  $V=80000\mu\text{m}^3$ . Leur densité moyenne est  $d \sim 1.5\text{g cm}^{-3}$ . Avec une masse molaire  $M \sim 880 \text{ g mol}^{-1}$  et une intensité de la lampe,  $I_s \sim 50 \text{ mW cm}^2$ , on arrive à une puissance  $P = \rho I_s s_c = 1.6 \mu\text{W}$ . Connaissant les valeurs des absorptions optiques  $\rho$  dans les deux états ( $\rho_{\text{LS}} \sim 0.4$  et  $\rho_{\text{HS}} \sim 0.2$ ), il devient possible d'estimer le facteur de l'absorption de l'équation de la chaleur (3.6)

$$\frac{I_s \rho_{\text{LS}} s_c M}{C_p V d} \sim 66\text{Ks}^{-1}. \quad (3.61)$$

On voit donc que chaleur de réaction et intensité lumineuses apportent des contributions du même ordre de grandeur. Il nous faut cependant préciser la quantité,  $\frac{\partial m}{\partial t}$ . Ainsi, pour un point autour de  $m \sim -1$  et  $T \sim T_{eq}$ , la valeur de  $\frac{\partial m}{\partial t}$

$$\left. \frac{\partial m}{\partial t} \right|_{m \approx -1} = -\Gamma J (m - \tanh [\beta (Jm - \Delta_{\text{eff}})]) \Big|_{m \approx -1} = 9.57\text{s}^{-1} \quad (3.62)$$

alors que le facteur de la contribution lumineuse nous donne,

$$\left( 1 + (\rho - 1) \frac{1 + m}{2} \right) \Big|_{m \approx -1} = 1. \quad (3.63)$$

La contribution de l'enthalpie n'est donc pas négligeable pour tout instant lors d'une oscillation autocatalytique. Nous allons voir comment ce terme change le comportement des équations décrites dans la section précédente. Remarquons que tous les résultats stationnaires restent sans changement car  $\frac{\partial m}{\partial t} = 0$  dans cette limite. Les équations à l'équilibre (3.10) et (3.11) sont toujours valables donc les valeurs de  $I_{eq}^{crit}$  (3.17) et  $T_B^{crit}$  (3.18) ne changent pas non plus. Néanmoins, les éléments de la matrice jacobienne (3.26) et (3.27) pour l'étude de la stabilité linéaire sont modifiés

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_0 = \Lambda'_{11} = \Lambda_{11} \quad (3.64)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_0 = \Lambda'_{12} = \Lambda_{12} \quad (3.65)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial m} \right|_0 = \Lambda'_{21} = \Lambda_{21} - \frac{\Delta H}{C_p} \Lambda_{11} \quad (3.66)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_0 = \Lambda'_{22} = \Lambda_{22} - \frac{\Delta H}{C_p} \Lambda_{12} \quad (3.67)$$

et, par conséquent, les valeurs propres et les valeurs critiques  $\alpha_c$  et  $\alpha_c^\pm$  le sont aussi. La nouvelle trace est

$$\text{Tr}(\Lambda') = \Lambda_{11} + \Lambda_{22} - \frac{\Delta H}{C_p} \Lambda_{12}. \quad (3.68)$$

La nouvelle température critique du bain devient alors,

$$\alpha_c = \frac{\Gamma J \ln g}{2T_{eq}} \left( \gamma (T_{eq} - T_B^{crit}) - \frac{\Delta H}{C_p} \right). \quad (3.69)$$

Les oscillations auto-entretenues prédites pour les systèmes à transition de spin devraient apparaître si au moins une des deux valeurs propres est positive  $\Re(\lambda_i) > 0$ , qui selon l'analyse de stabilité de Lyapounov, a lieu pour  $\alpha < \alpha_c$ . Ces valeurs critiques du couplage thermique sont montrées dans la figure 3.10, où les valeurs propres changent de signe. Dans le secteur inférieur gauche sous la droite  $\alpha < \alpha_c$  (ligne rouge) la partie réelle des valeurs propres est positive (ces zones sont numérotées (i) et (ii)). Elle est négative dans les zones (iii) et (iv). À l'intérieur de la surface délimitée par les courbes  $\alpha_c^\pm$  (lignes noire et bleue) les valeurs propres sont complexes (zones (ii) et (iii)) et à l'extérieur (zones (i) et (iv)) les valeurs propres sont réelles. Ces quatre zones, de l'espace  $\alpha - \frac{\Delta H}{C_p}$ , du diagramme de la figure 3.10 rendent compte des mêmes comportements dynamiques que les zones correspondantes de la figure 3.3 montrées dans la section III. Pour  $\Delta H=0\text{K}$  les valeurs de  $\alpha_c$  et  $\alpha_c^\pm$  correspondent bien à celles de la figure 3.3. On remarquera que pour  $\frac{\Delta H}{C_p} > 11.2\text{K}$  le système n'admet plus de comportement autocatalytique pour aucune valeur du couplage thermique. Étant donné que la valeur critique

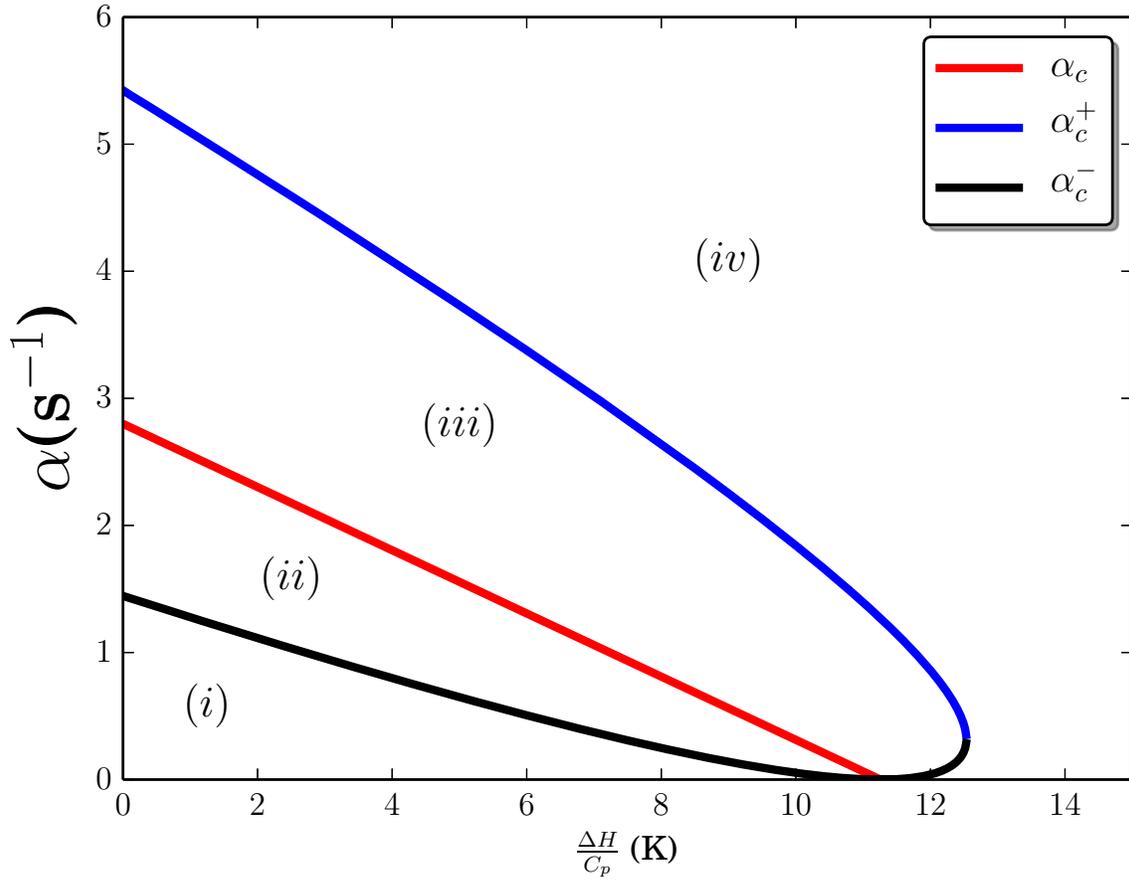


FIGURE 3.10 – Dépendance des valeurs critiques du couplage thermique entre le réservoir et le cristal,  $\alpha_c$  et  $\alpha_c^\pm$ , et l'enthalpie de réaction,  $\Delta H$ .

$\alpha_c$  (3.69) doit être positive, on a donc

$$\gamma (T_{eq} - T_B^{crit}) > \frac{\Delta H}{C_p}. \quad (3.70)$$

En utilisant les valeurs des paramètres  $T_{eq} = 112.6$  K,

$T_B^{crit} = 78.828$  K,  $\rho = 0.5$ , qui donne  $\gamma = \frac{1-\rho}{1+\rho} = \frac{1}{3}$ , on obtient bien,

$$\gamma (T_{eq} - T_B^{crit}) = 11.26\text{K}. \quad (3.71)$$

Cette valeur est en excellent accord avec les données issues de la simulation numérique, montrées dans la figure 3.10 qui ont donné,  $\frac{\Delta H}{C_p} \sim 11.2\text{K}$ , comme valeur de  $\frac{\Delta H}{C_p}$  à partir de laquelle les oscillations autocatalytiques ne sont pas possibles pour aucune valeur du couplage avec le bain. Cette valeur est inférieure à  $\frac{\Delta H}{C_p} \sim 36\text{K}$  estimé pour notre système, il n'est plus donc possible d'avoir un comportement autocatalytique. Cette condition (3.70) peut être réécrite plus simplement grâce à la relation entre  $\Delta H$ ,  $T_{eq}$  et  $T_B^{crit}$ . Et on obtient

$$\beta_{eq}J - 1 > \frac{R(\ln g)^2}{2C_p}. \quad (3.72)$$

Pour tout système qui montre une transition de phase du premier ordre, le premier terme est positif. Cette condition vient donc s'ajouter aux conditions expérimentales nécessaires pour l'observation de tous les phénomènes décrits précédemment en fonction du couplage avec le cryostat.

## V Système biphasé

La réalité expérimentale pour les monocristaux étudiés présente une coexistence des phases HS et LS comme étudié dans le premier chapitre et montré dans de nombreux travaux réalisés dans notre équipe pour le contrôle du front de transformation [8, 9]. Dans cette section, nous allons réaliser une approximation du modèle de réaction-diffusion et de l'équation de la chaleur utilisant une solution spatiale imposée avec une interface mobile. Le but étant d'établir ensuite un nouveau système d'équations décrivant la position du front dans le temps afin d'analyser la stabilité linéaire de ce système. Dans le chapitre 2 nous avons considéré une solution spatiale pour l'aimantation de la forme

$$m = m_o + m_1 \tanh\left(\frac{x - x_m}{\omega_m}\right) \quad (3.73)$$

où  $x_m$  est la position du centre de l'interface HS/LS,  $\omega_m$  est sa largeur,

$$m_o = \frac{m_{HS}^* + m_{LS}^*}{2}, \quad m_1 = \frac{m_{HS}^* - m_{LS}^*}{2} \quad (3.74)$$

et  $m_{\text{HS}}^*$  et  $m_{\text{LS}}^*$  sont les solutions stationnaires (à l'équilibre) du système formé par (3.10) et (3.11). Comme il a été montré dans le chapitre 2 pour ce profil de l'aimantation, la vitesse du front s'écrit,

$$\frac{\partial x_m}{\partial t} = \frac{m_1}{m_1^2 - m_0^2} \Gamma \omega_m \Delta_{\text{eff}}. \quad (3.75)$$

Cette dernière expression ne dépend pas explicitement du temps et par conséquent la vitesse d'évolution du front est une fonction de la température au travers du champ de ligand effectif  $\Delta_{\text{eff}} = \Delta_0 - \frac{k_B T}{2} \ln g$  et

$$\omega_m = \sqrt{\frac{2D}{\Gamma J (\beta J - 1)}}. \quad (3.76)$$

De la même façon, on impose une solution de même type pour la température

$$T = T_{\text{eq}} - |\delta T| \tanh\left(\frac{x - x_T}{\omega_T}\right). \quad (3.77)$$

Où  $|\delta T|$  est la différence de température entre les régions HS et LS en valeur absolue,  $x_T$  est la position du centre de l'interface en température et  $\omega_T$  sa largeur. Rappelons l'expres-

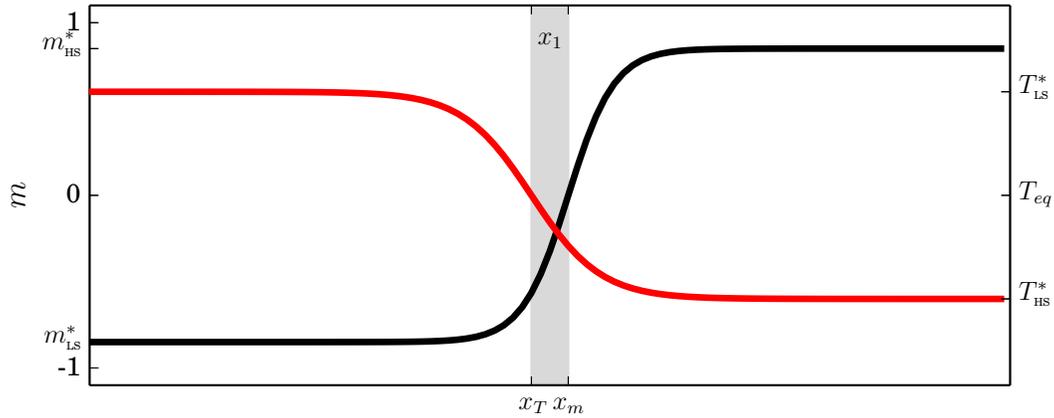


FIGURE 3.11 – Schéma des profils spatiaux de l'aimantation  $m$  en noir et de la température  $T$  en rouge décrites par les équations (3.73) et (3.77).

sion de l'équation qui décrit l'évolution spatio-temporelle de la température (3.6), à l'intensité

d'équilibre où le système présente une coexistence entre les deux phases HS et LS

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha(T - T_B) + I_{eq} \frac{\rho + 1}{2}(1 - m\gamma) + D_T \nabla^2 T. \quad (3.78)$$

En substituant l'expression du profil de la température (3.77) et ses dérivées dans l'équation aux dérivées partielles (3.78), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{|\delta T|}{\omega_T} (1 - T_x^2) \frac{\partial x_T}{\partial t} &= -\alpha(T_{eq} - T_B) + \alpha|\delta T|T_x \\ &+ I_{eq} \frac{\rho + 1}{2}(1 - \gamma m(x)) + \frac{2D_T|\delta T|}{\omega_T^2} T_x (1 - T_x^2), \end{aligned} \quad (3.79)$$

où  $T_x = \tanh\left(\frac{x-x_T}{\omega_T}\right)$ . De la même manière que dans le chapitre 2, cette équation différentielle doit être valable pour toutes valeurs de  $x$ . La valeur de l'aimantation au centre de l'interface HS/LS  $m(x = x_m)$  est nulle. Ceci n'élimine pas le couplage qui subsiste dans la forme de la position de l'interface entre les deux domaines. Le terme de la différence  $(T_{eq} - T_B)$  entre la température de transition et celle du bain, peut être simplifié, si on remplace la valeur de cette intensité par son expression de l'équation (3.13).

$$\frac{|\delta T|}{\omega_T} (1 - T_x'^2) \frac{\partial x_T}{\partial t} = \alpha|\delta T|T_x' + \frac{2D_T|\delta T|}{\omega_T^2} T_x' (1 - T_x'^2), \quad (3.80)$$

où  $T_x' = \tanh\left(\frac{x_m - x_T}{\omega_T}\right)$ . On remarquera que lorsque l'interface est à l'équilibre, les centres des profils spatiaux de  $T(x)$  et  $m(x)$  sont confondus,  $x_m = x_T$  et puis on retrouve  $\frac{\partial x_T}{\partial t} = 0$ . On peut simplifier l'écriture et rendre plus facile la compréhension en changeant la variable,  $x_1 = x_m - x_T$ , ce qui donne,

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} - \frac{\partial x_m}{\partial t} = -\alpha\omega_T \sinh\left(\frac{x_1}{\omega_T}\right) \cosh\left(\frac{x_1}{\omega_T}\right) - \frac{2D_T}{\omega_T} \tanh\left(\frac{x_1}{\omega_T}\right). \quad (3.81)$$

En substituant dans la vitesse de l'interface de la fraction HS de l'équation (3.75) le profil spatial de la température prise en compte par l'équation (3.77) pour  $x = x_m$ , en fonction de

l'écart entre les deux interfaces  $x_1$ , on obtient

$$\frac{\partial x_m}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{m_1}{m_1^2 - m_o^2} \Gamma \omega_m k_B \ln g |\delta T| \tanh \left( \frac{x_1}{\omega_T} \right). \quad (3.82)$$

Par contre, la contribution de  $x_1$  à la température dans l'expression de  $\omega_m$  (3.76) est négligeable,  $\beta \sim \beta_{eq}$ . Pour étudier la stabilité autour de l'équilibre on prend  $x_1 \sim 0$  ce qui nous donne

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = - \left( \frac{2D_T}{\omega_T^2} + \alpha - \frac{m_1}{m_1^2 - m_o^2} \frac{\Gamma \omega_m k_B \ln g |\delta T|}{2\omega_T} \right) x_1. \quad (3.83)$$

Le système d'équations formé par (3.82) et (3.83) nous permet, sous cette forme, de tirer quelques conclusions intéressantes. Étant donné (3.83), une équation différentielle du premier ordre, avec toutes les valeurs réelles et indépendantes à la valeur de l'interface HS/LS,  $x_m$ , l'équation ne peut pas présenter des comportements oscillatoires. D'autre part, la stabilité du point fixe  $x_1=0$  dépend du signe du facteur multipliant  $x_1$ , cette valeur est négative si la diffusion de la chaleur dans le système et son couplage avec le réservoir thermique sont plus importants que la diffusion de la fraction HS. Cette condition du composé et des conditions expérimentales est indispensable pour l'existence d'une configuration spatiale présentant une coexistence des deux phases comme celle qu'on a supposée pour l'étude de cette section.

L'équation qui décrit la vitesse de l'interface HS/LS (3.82) nous donne un résultat plus surprenant. La vitesse du front à l'intensité d'équilibre est proportionnelle et de même signe que l'écart entre les interfaces thermiques et de phases. La condition précédente pour l'existence de l'état biphasé nous indique que l'écart disparaît dû à une vitesse du front thermique plus rapide que celle du front de transformation. Mais l'interface HS/LS ne voyage pas à la rencontre de l'interface thermique (ce qui est remarquable mais compréhensible). Dans le cas d'un écart suffisamment grand et positif  $x_1 > 0$ , entre les deux interfaces, les effets non-linéaires de la tangente hyperbolique donnent une valeur seuil. On peut voir le système comme un système biphasé à une température constante  $T_{HS}$ , qui est inférieur à la température de transition  $T_{eq}$ , si on ne tient pas en compte les effets photothermiques dans notre raisonnement parce que les effets photothermiques apparaissent uniquement dans l'équation (3.83) cela nous permet de

comprendre pourquoi le front de transformation avance dans le sens positif de façon à ce que notre système devienne totalement LS.

## Conclusion

Nous avons étudié les conséquences du couplage thermique entre le cristal, le bain et des effets photothermiques, sur le comportement temporel d'un système à transition de spin. Cela nous a permis d'observer la présence de phénomènes non-linéaires qui ne peuvent pas être décrits uniquement par le simple modèle de réaction-diffusion de la fraction HS.

Nous avons présenté un travail théorique prédictif, ainsi que des résultats reproduisant des comportements déjà observés expérimentalement, montrant que l'évolution temporelle de la fraction HS d'un monocristal à transition de spin ou une particule sous lumière ayant un effet photothermique peut entraîner en dynamique un comportement non-linéaire, telles que des oscillations autocatalytiques, des relaxations sur-amorties et relaxations oscillantes. Les oscillations auto-entretenues sont caractéristiques des systèmes résonnants (résonances forcées et paramétriques), dans lequel l'oscillation est entraînée par une source d'énergie qui est modulée de l'extérieur. Dans la situation actuelle, les oscillations spontanées du système sont obtenues avec une source de puissance qui n'a pas la périodicité correspondante. En effet, seule l'oscillateur auto-entretenu peut générer et maintenir une périodicité régulière, sans nécessiter une périodicité externe. Dans le cas présent, nous montrons qu'un signal d'intensité constante peut générer des oscillations entretenues dans les solides à transition de spin, dans certaines situations très spécifiques, en accord avec l'expérience. On a montré que l'apparition de tels phénomènes est liée aux conditions expérimentales comprenant la température du bain  $T_B$ , l'intensité de la lumière  $I$  et le couplage thermique entre le bain et l'échantillon  $\alpha$ , mais aussi aux propriétés intrinsèques des matériaux, telle que la température de transition  $T_{eq}$ , l'interaction intermoléculaire  $J$ , le rapport entre les dégénérescences de HS et LS  $g$ , la capacité calorifique  $C_p$ , et la variation d'enthalpie à la transition,  $\Delta H$ . Les oscillations autocatalytiques étudiées ici, l'ont été exclusivement pour des systèmes homogènes sous conditions expérimentales très

précises de température, d'intensité lumineuse et d'échange thermique entre l'échantillon et cryostat.

Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un système biphasé à l'intérieur du cycle d'hystérésis. L'analyse réalisée prévoit la possibilité d'avoir des oscillations données par un bruit thermique important ou une source lumineuse modulée en fréquence. Pour un système biphasé où la fraction HS et la température ne changent pas, l'écart entre l'interface thermique et l'interface HS/LS sera relaxé sans provoquer d'oscillations. Il est néanmoins possible de trouver des oscillations dans un système présentant des domaines de phases différents par son comportement oscillatoire homogène lorsque les valeurs propres des points fixes stables HS et LS sont complexes.

Les oscillations amorties ont récemment été observées expérimentalement [7] sur des micro-particules à transition de spin sous éclairage autour de la région d'hystérésis induite thermiquement du système à transition de spin, figure 3.1 à travers la mesure de la dépendance temporelle du signal de réflectivité. Mais ces oscillations ne sont pas des oscillations autocatalytiques, qui sont encore activement très recherchées dans ce domaine. En général, l'apparition d'oscillations spontanées sont prédites grâce à une étude de la stabilité des perturbations autour d'un point fixe des équations linéarisées. Dans ce chapitre, nous avons fourni cette analyse générale et détaillée des conditions d'observation de ces phénomènes non-linéaires dans les matériaux à transition de spin.

En particulier, la présence d'une bistabilité (soit une boucle d'hystérésis thermique ou optiquement induite) est une condition incontournable pour l'observation de ces comportements autocatalytiques. Plusieurs systèmes moléculaires commutables (par exemple : les bistables de type Jahn-Teller, les analogues du bleu de Prusse, cristaux bistables organiques, etc...) sont alors de possibles candidats à l'observation de ces dynamiques non-linéaires s'ils présentent une faible variation d'enthalpie de transition et sous les conditions citées dans l'étude. En conséquence, ces comportements ne sont pas attendus dans les solides non-coopératifs.

## Références

- [1] K. Boukheddaden, M. Paez-Espejo, F. Varret, and M. Sy, “Autocatalytic spin-crossover transition : Nonlinear dynamics induced by a photothermal instability,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 224303, Jun 2014. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.224303>
- [2] S. Decurtins, P. Gütllich, C. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, “Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex : The hexa-1-propyltetrazole-iron(II) tetrafluoroborate spin-crossover system,” *Chemical physics letters*, vol. 105, no. 1, pp. 1–4, 1984. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261484804030>
- [3] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, , and O. Kahn, “Structural, magnetic, and photomagnetic studies of a mononuclear iron(II) derivative exhibiting an exceptionally abrupt spin transition. Light-induced thermal hysteresis phenomenon,” *Inorganic Chemistry*, vol. 37, no. 17, pp. 4432–4441, 1998, pMID : 11670580. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/ic980107b>
- [4] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, J. Linares, M. Nogués, and F. Varret, “Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 6, no. 2, pp. 183–193, 1998. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1007/s100510050540>
- [5] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. II. Static and dynamic effects of light in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 806–14 817, Dec 2000. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14806>
- [6] Varret, François, Paez-Espejo, Miguel, and Boukheddaden, Kamel, “Light-induced instability generated by photo-thermal effect in switchable molecular crystals,” *EPL*, vol.

- 104, no. 2, p. 27003, 2013. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/104/27003>
- [7] B. Viquerat, J. Degert, J. F. Létard, and E. Freysz, “Relaxation oscillations during the laser-induced spin state transition of a  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{BiA})_2(\text{NCS})_2]$  complex,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 024303, Jan 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.024303>
- [8] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, “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.*, vol. 110, p. 087208, Feb 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.087208>
- [9] K. Boukheddaden, M. Sy, M. Paez-Espejo, A. Slimani, and F. Varret, “Dynamical control of the spin transition inside the thermal hysteresis loop of a spin-crossover single crystal,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 486, pp. 187 – 191, 2016, 10th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics (HMM 2015). [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615302660>
- [10] J. Wajnflasz, “Etude de la transition "low spin" -"high spin" dans les complexes octaédriques d'ion de transition,” *physica status solidi (b)*, vol. 40, no. 2, pp. 537–545, 1970.
- [11] J. Wajnflasz and R. Pick, “Transitions «low spin»-«high spin» dans les complexes de  $\text{Fe}^{2+}$ ,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 32, no. C1, pp. C1–91, 1971.
- [12] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 796–14 805, Dec 2000. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14796>
- [13] K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, and S. Kaizaki, “Magnetic behavior and mossbauer spectra of spin-crossover pyrazolate

bridged dinuclear diiron(ii) complexes : X-ray structures of high-spin and low-spin [Fe(NCBH<sub>3</sub>)(py)<sub>2</sub>( $\mu$ -bpypz)<sub>2</sub>],” *Dalton Trans.*, pp. 982–988, 2004. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/B314211F>



## Chapitre 4

# Frustration élastique et transition de spin : Transition à deux étapes et structures complexes

Adapté de l'article *Elastic Frustration Causing Two-Step and Multistep Transitions in Spin-Crossover Solids : Emergence of Complex Antiferroelastic Structures* [1]

La transition de phase dans les matériaux à transition de spin (TS) à base de Fe (II) [2] entre les phases diamagnétique et paramagnétique est le plus souvent accompagnée par une transition de phase cristalline. La phase diamagnétique se caractérise par la présence des molécules dans l'état bas spin (LS,  $e_g^0 t_{2g}^6$   $S = 0$ ), dont le volume est inférieur à celui de la molécule dans l'état haut spin (HS,  $e_g^2 t_{2g}^4$   $S = 2$ ) qui est paramagnétique. Ce changement de volume, qui est anisotrope pour certains matériaux, est à l'origine de ces différentes phases cristallines. Parfois la transformation s'accompagne d'un changement de groupe de symétrie, mais ce cas particulier ne sera pas traité ici, du moins pas explicitement. Du point de vue théorique, le modèle d'Ising habituel (non compressible) suppose un réseau fixe. Les modèles élastiques [3] sont donc nécessaires pour une description générale des matériaux à transition de spin.

Les modèles élastiques ont été capables de reproduire par simulation numérique, notamment par la méthode de Monte-Carlo (MC) Metropolis, le comportement thermique des matériaux à transition de spin (la conversion progressive et les transformations du premier ordre accompagnées de boucles d'hystérésis). Mais aussi les effets spatio-temporels qui ont été observés expérimentalement dans plusieurs de monocristaux tels que la nucléation macroscopique, la croissance et la propagation du front de transformation, ainsi que la relaxation des états métastables photo-induits, en utilisant des modèles électro-élastique et mécano-élastique qui tiennent compte de la variation de volume de la cellule élémentaire lors de la transition de phase.

En plus de ces deux comportements thermiques cités antérieurement, les matériaux à transition de spin présentent une variété très riche de comportements : transitions en deux ou plusieurs étapes avec ou sans cycle d'hystérésis [4, 5, 6, 7, 8], qui ont été observées dans un très grand nombre de systèmes pour lesquels aucune description élastique cohérente n'a été fournie. Historiquement, les transitions de spin en deux étapes ont été décrites par l'Hamiltonien d'Ising [9, 10, 11], ou avec un modèle dit atome-phonon [12] ainsi qu'avec certains modèles hybrides récents combinant interactions élastiques et antiferromagnétiques de courte portée [13], qui conduisent à un modèle où les interactions sont en compétition. Ces descriptions ne reflètent pas le mécanisme physique essentiel de la transition de spin, dont l'origine, est sans aucun doute, élastique. Un modèle cohérent devrait donc être composé d'interactions élastiques entre les molécules du composé à transition de spin à partir duquel les phases ferro et antiferro-élastiques doivent apparaître à la suite de la minimisation du champ de contraintes. Tel est l'objectif assigné aux travaux en cours, dans lesquels nous considérons la frustration élastique à l'origine de l'existence des transitions de phase en deux étapes dans les matériaux à transition de spin.

Le point crucial de ce modèle élastique capable d'engendrer une transition du premier ordre avec une seule ou plusieurs étapes en changeant les valeurs de ses coefficients est l'existence d'une compétition entre les interactions (dans les deux cas de nature élastique) entre les molécules proches voisines (pv) et des secondes voisines (sv) génératrice d'une frustration élastique lorsque le système se convertit de HS à LS. Du point de vue structural, la frustration élastique

peut découler d'effets stériques entre ligands [14] qui entravent certains degrés de liberté, ou de l'existence de liaisons covalentes fortes dans une direction autour du centre métallique, ce qui limite la déformation de la maille élémentaire.

Dans les études antérieures, effectuées sur des systèmes 2D à symétrie carrée, l'interaction entre sv (voisins le long de la diagonale) a été considérée uniquement dans le but d'assurer la stabilité de la structure. Nous allons consacrer ce chapitre à l'étude de systèmes élastiques où l'interaction entre sv joue un rôle primordial dans le comportement de celui-ci.

## I Interaction élastique entre les diagonales en fonction de l'angle

Le modèle électro-élastique, tenant compte de la variation de volume entre les unités à transition de spin est écrit comme un ensemble de spins fictifs, qui imitent les deux états des molécules à TS, liés par des ressorts. L'Hamiltonien total est donné par,

$$\mathcal{H} = \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g \right) s_i + \mathcal{H}_{\text{elas}} \quad (4.1)$$

$s$  est l'état de spin fictif de la molécule ayant deux valeurs propres possibles  $\pm 1$  qui sont respectivement associées aux états HS et LS de la molécule,  $\Delta_0$  est le champ de ligand,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $g$  est le rapport entre les dégénérescences de l'état HS et LS qui se traduit par un champ dépendant de la température  $T$  [15]. Le second terme

$$\mathcal{H}_{\text{elas}} = \mathcal{H}_{pv} + \mathcal{H}_{sv} \quad (4.2)$$

est l'interaction élastique qui peut se décomposer par les contributions entre ses pv et sv. Le premier terme s'écrit,

$$\mathcal{H}_{pv} = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{A}{2} (r_{ij} - R(s_i, s_j))^2 \quad (4.3)$$

$A$  est la constante élastique entre les pv.  $r_{ij}$  est la distance entre les molécules  $i$  et ses pv  $j$ .  $R(s_i, s_j)$  est la distance d'équilibre avec les pv, où  $R(-1, -1) = R^{\text{LL}}$ ,  $R(1, 1) = R^{\text{HH}}$  et

$R(1, -1) = R(-1, 1) = R^{\text{HL}} = (R^{\text{LL}} + R^{\text{HH}})/2$  sont les distances d'équilibre d'un couple de molécules HS-HS (HH), LS-LS (LL) et HS-LS (HL) (ou LS-HS), respectivement.

$\mathcal{H}_{sv}$  est l'interaction élastique avec les deuxièmes voisins. Réfléchissons sur la motivation d'introduire cette interaction, les différentes possibilités et son importance.

Pour une maille carrée, il peut être facilement démontré que tout réseau est instable sans une interaction entre les diagonales car toute force de cisaillement peut déformer irréversiblement le réseau. Pour cela, il est nécessaire d'introduire une interaction entre les diagonales pour un réseau carré. Mais, quel type d'interaction nous faut-il? Notre intérêt est de maintenir les angles fixes pour les valeurs obtenues à partir des expériences de diffraction X.

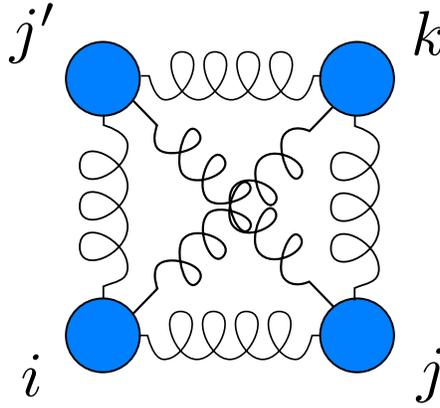


FIGURE 4.1 – Schéma de la notation des indices des molécules

Deux choix déjà utilisés dans les études précédentes s'imposent. Premièrement, le calcul d'une énergie élastique proportionnelle à l'écart entre l'angle résultant de la position des trois molécules et l'angle propre à l'état de spin

$$\mathcal{H}_{sv} = \sum_i \sum_{\langle j, j' \rangle} \frac{B_{ij}^0}{2} (\theta_{i, j, j'} - \Theta(s_i))^2, \quad (4.4)$$

où  $\sum_{\langle j, j' \rangle}$  est l'addition de chaque paire de pv qui sont sv entre eux.

L'angle  $\Theta(s_i)$  est le résultat de la structure moléculaire et est connu dans les états LS et HS. L'angle  $\theta_{i, j_i, j_{i+1}}$  est calculé avec la connaissance des positions des trois molécules  $i$ ,  $j$  et  $j'$ .

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a'(\text{Å})$	$c'(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$
HS	13.207	9.367	14.910	21.037	18.733	90.0	96.677
LS	13.123	9.132	14.853	21.304	18.215	90.0	99.006
diff	0.084	0.235	0.057	-0.267	0.518	0.0	-2.33

TABLE 4.1 – Données obtenus par diffraction des rayons X sur le composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$  issues dans l'article de M. Sy *et al* [16]

La deuxième façon déjà utilisée pour décrire l'interaction entre les deuxièmes voisins permettant de maintenir les angles fixes en fonction de l'état de spin

$$\mathcal{H}_{sv} = \sum_{\langle i,k \rangle} \frac{B}{2} \langle (r_{ik} - R_d(s_i, s_j, s_k))^2 \rangle, \quad (4.5)$$

où  $r_{ik} = |\vec{r}_k - \vec{r}_i|$  est la distance entre les molécules  $i$  et  $k$ , l'opérateur  $\langle \cdot \rangle$  est la moyenne des deux pv  $j$  et  $j'$  et  $R_d$  est la distance d'équilibre entre les diagonales en fonction du spin des deux sous-triangles dans lesquels peut être décomposée la maille carrée cristalline, imposant une distance calculée par rapport à l'angle utilisant le théorème d'Al-kashi,

$$R_d(s_i, s_j, s_k) = \sqrt{R(s_i, s_j)^2 + R(s_i, s_k)^2 + 2R(s_i, s_j)R(s_i, s_k)\cos(\Theta(s_j))}. \quad (4.6)$$

Ce modèle a été utilisé dans les travaux initiaux de l'équipe [3] sur le modèle élastique, où la variation du volume entre les états HS et LS était de 20%, avec les paramètres de mailles  $R^{\text{LL}} = 1\text{nm}$  et  $R^{\text{HH}} = 1.2\text{nm}$  et en vu de décrire la nucléation macroscopique des domaines ainsi que leur propagation.

Nous avons réalisé, plus récemment, des travaux montrant que l'anisotropie dans le changement du paramètre de maille lors de la transition entre  $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$  est à l'origine de l'orientation de l'interface HS/LS observée dans les cristaux composé du Pr. Kaizaki  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$  [16]. Puis, nous avons cherché à reproduire son comportement en température en utilisant des paramètres plus réalistes où la variation de paramètre de maille est approximativement -1.27% et 2.76%

Ensuite, dans notre effort pour reproduire le cycle d'hystérésis thermique en utilisant ce modèle élastique et la méthode de MC, pour les valeurs de paramètre de maille issues de

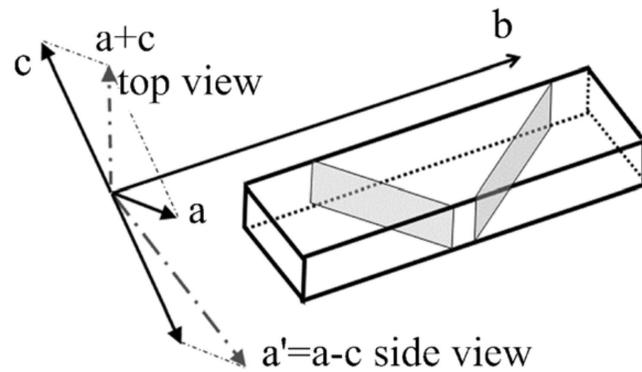


FIGURE 4.2 – Schéma des plans cristallins adapté de l'article de M. Sy *et al* [16]

l'expérience, [table (4.1)] en utilisant les valeurs de paramètres,  $A = 2 \cdot 10^6 \text{ Knm}^{-2}$ ,  $B = 0.3A$ ,  $g = 150$  et  $\Delta_0 = 281.5 \text{ K}$ , nous avons obtenu les résultats montrés dans les figures 4.3 et 4.4.

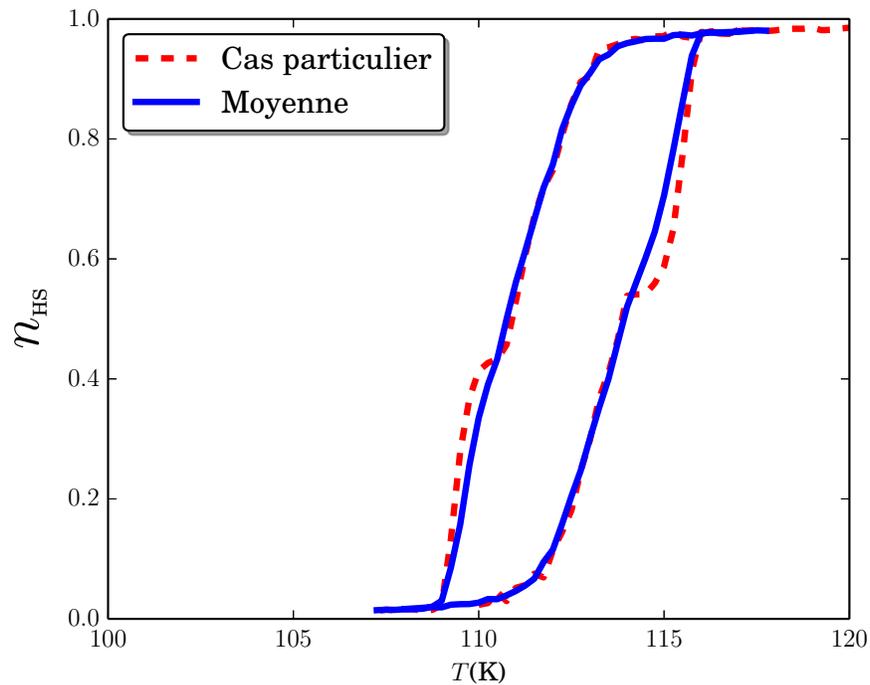


FIGURE 4.3 – Cycle d'hystérésis thermique en chauffage et refroidissement. La ligne continue est la moyenne sur 10 grains aléatoires différents, et en pointillés, un cas sélectionné parmi les 10 montrant une étape intermédiaire lors de la transition entre les états HS et LS.

Le cycle d’hystérésis thermique attendu est normalement obtenu mais pour certains cas particuliers comme dans l’exemple montré dans la figure 4.3 en ligne pointillée, nous pouvons observer autour de la valeur  $n_{\text{HS}} \sim 0.5$  un plateau.

La configuration spatiale de la simulation dans la région du plateau dans la figure 4.4 ne montre pas une coexistence biphasée des domaines HS et LS mais l’apparition d’une phase antiferro de type HS-LS.

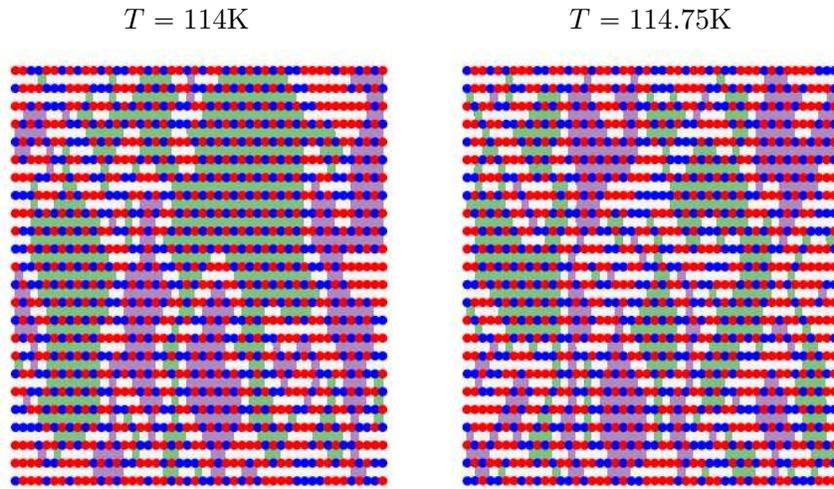


FIGURE 4.4 – Configuration spatiale à  $T = 114$  K et  $114.75$  K pour la montée en température correspondant au plateau de la figure 4.3. La position des molécules est représentée par un cercle plein et la couleur indique l’état de spin : bleu  $\equiv$  LS et rouge  $\equiv$  HS. La surface entre quatre molécules est colorée en violet ou vert lorsqu’elles sont organisées antiferro-élastiquement. La couleur violette ou verte dépend de la “polarisation”. Ces structures sont séparées par des parois d’antiphase, dans ce cas HS-HS.

Dans cette configuration spatiale nous pouvons observer plusieurs domaines antiferro, HS et LS. Il est intéressant, pour décrire les états antiferro, de définir deux sous-réseaux. Nous allons les nommer A et B. Si une molécule est dans le sous-réseau A, ses pv appartiennent au sous-réseau B et ses sv au sous-réseau A et vice versa. Le code de couleur utilisé est le suivant : l’espace entre les quatre molécules voisines est coloré en vert si les molécules du sous-réseau A sont LS et les molécules du sous-réseau B à l’état HS. Par contre, l’espace est coloré en violet si les LS sont dans le sous-réseau B et les HS au sous-réseau A. Ces petits domaines du même état antiferro-élastique coexistent avec des “polarisations” différentes

séparées par des interfaces ou parois d'antiphase dont la largeur est, au minimum, de deux molécules dans l'état LL ou HH. Malheureusement, les fluctuations de ces parois d'antiphase sont trop importantes dans la méthode utilisée pour permettre de réaliser une analyse fine dans cette étude. On peut aussi observer des domaines HS, LS moins nombreux pour  $T = 114.75$  K, et aussi très remarquablement, ce qui pourrait paraître au centre un petit domaine antiferro ordonné HHLLHHLL.

La transition en deux étapes montrée dans la figure 4.3 n'est pas moyennée. Elle n'est donc qu'un cas particulier pour une seule graine aléatoire et elle n'est par conséquent pas représentative du comportement moyen du système. L'origine de cette phase antiferro peut être trouvée dans la supposition d'une distance d'équilibre pour une paire HS-LS, entre les valeurs de distance d'équilibre des paires HS-HS et LS-LS,  $R^{LL} < R^{HL} < R^{HH}$ .

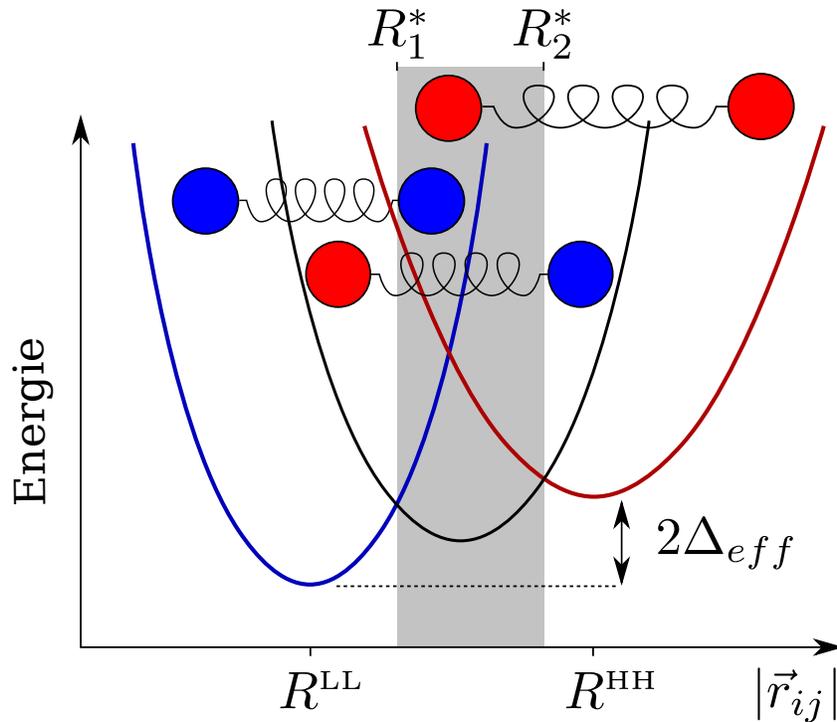


FIGURE 4.5 – Schéma énergétique des paires de molécules pv en fonction de leur distance. Les molécules sont représentées par des cercles de couleur rouge (HS) et en bleu (LS) liés par un ressort représentant l'interaction élastique entre elles. La courbe bleue représente l'énergie potentielle de la paire LS-LS, la courbe rouge, la paire HS-HS et la courbe noire la paire HS-LS.

En observant le schéma 4.5, nous pouvons observer toute une région entre les valeurs  $R_1^*$  et  $R_2^*$  où la configuration électronique antiferro est la moins énergétique pour une distance intermoléculaire  $r$  donnée. Il est évident que tout système qui se transforme de l'état LS à l'état HS passe d'une distance intermoléculaire  $R^{LL}$  à  $R^{HH}$ . Cela peut être dans tout le cristal lors d'une transition homogène ou à l'interface entre deux domaines en supposant la largeur de l'interface élastique plus grande que la distance entre deux molécules. Pour ces cas où la distance intermoléculaire  $r \sim 0.5 (R^{HH} + R^{LL})$ , le modèle prévoit un état antiferro-élastique à la température de transition.

La contribution des diagonales à l'énergie élastique est nulle si les angles sont à l'équilibre pour HS ou LS. Dans le cas antiferro (AF), si la différence entre les angles  $\theta_{LS}$  et  $\theta_{HS}$  est très importante, une valeur important de  $B$  pourrait rendre inaccessible l'état AF. Comme il est marqué dans le tableau (4.1) les angles  $\theta$  pour l'état HS et LS sont égaux dans le plan  $(\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c}, \vec{b})$  obtenus lors des expériences de rayons X sur le composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyz})]$  montrés dans l'article de M. Sy *et al* [16] :  $\theta_{LS} = \theta_{HS} = \pi/2$ . On peut déduire que l'utilisation des équations (4.5), ne conduit qu'à un rôle à stabiliser le réseau carré.

Le présent modèle ne permet pas de contrôler l'apparition de l'état AF. Il nous faut donc développer une extension incluant un paramètre de contrôle qui permettra de rendre compte du comportement en deux étapes de certains composés ainsi qu'empêcher l'apparition de la phase AF pour les composés qui ne présentent pas ce comportement. Ce problème sera traité dans la section ci-dessous.

## II Interaction élastique le long des diagonales :

### effet de la frustration

Dans ces représentations de l'Hamiltonien pour l'interaction élastique entre les sv (équations (4.4) et (4.5)) les états de spin ne jouent un rôle que pour déterminer l'angle car les distances à l'équilibre sont les mêmes que pour les pv. Ceci n'est pas une interaction élastique exclusive entre les molécules sv puisqu'elle fait intervenir les pv. Une autre façon d'écrire l'interaction

entre sites situés le long de la diagonale est de considérer uniquement la distance entre les sv et leurs états de spin :

$$\mathcal{H}_{sv} = \sum_{\langle i,k \rangle} \frac{B}{2} (r_{ik} - R_d(s_i, s_k))^2 \quad (4.7)$$

$R_d(s_i, s_k)$  est la distance d'équilibre avec les molécules sv en fonction uniquement de leurs états de spin.

La position d'équilibre  $R_d$  pour l'interaction entre les diagonales n'est pas, d'un point de vue physique, reliée à la position d'équilibre  $R$  entre les premiers voisins. Et pour les cas pratiques de ce modèle dans les travaux à venir les jeux des paramètres des positions à l'équilibre des pv ( $R^{LL}$ ,  $R^{HL}$  et  $R^{HH}$ ) et des sv ( $R_d^{LL}$ ,  $R_d^{HL}$  et  $R_d^{HH}$ ), génèrent deux jeux des variables  $a_i$  et  $d_i$  avec  $i \in \{0, 1, 2\}$  indépendants de la forme suivant :

$$R(s_i, s_j) = a_0 + a_1 (s_i + s_j) + a_2 s_i s_j \quad (4.8)$$

$$R_d(s_i, s_k) = d_0 + d_1 (s_i + s_k) + d_2 s_i s_j \quad (4.9)$$

où

$$a_0 = \frac{R^{HH} + R^{LL} + 2R^{HL}}{4}, \quad a_1 = \frac{R^{HH} - R^{LL}}{4} \quad \text{et} \quad a_2 = \frac{R^{HH} + R^{LL} - 2R^{HL}}{4}; \quad (4.10)$$

$$d_0 = \frac{R_d^{HH} + R_d^{LL} + 2R_d^{HL}}{4}, \quad d_1 = \frac{R_d^{HH} - R_d^{LL}}{4} \quad \text{et} \quad d_2 = \frac{R_d^{HH} + R_d^{LL} - 2R_d^{HL}}{4}. \quad (4.11)$$

Néanmoins, nous souhaitons à établir une relation entre  $R$  et  $R_d$  envisageant une étude systématique d'une variable qui puisse être considérée comme paramètre de contrôle du désaccord entre la relation des pv et sv dans le cadre d'une symétrie carrée. Il est important de remarquer que dans la suite de notre étude, notamment pour les simulations, nous allons considérer

$$R^{HL} = \frac{R^{HH} + R^{LL}}{2} \quad \text{et} \quad R_d^{HL} = \frac{R_d^{HH} + R_d^{LL}}{2}, \quad (4.12)$$

ce qui conduit à  $a_o = R^{\text{HL}}$ ,  $a_2 = 0$ ,  $d_o = R_d^{\text{HL}}$  et  $d_2 = 0$ . Le cas général sera le sujet d'études ultérieures. On écrit la relation entre  $R$  et  $R_d$  :

$$R_d(s_i, s_k) = \sqrt{2}R(s_i, s_k) + f(s_i, s_k, \xi). \quad (4.13)$$

Cette variable  $\xi$ , nommée paramètre de frustration, introduit une énergie élastique additionnelle dans les états relaxés du réseau car chaque paire de molécules pv et sv est écartée de sa position à l'équilibre. Les molécules ne sont donc pas capables de retrouver l'équilibre avec chaque voisin, elles sont dites frustrées. On souhaite trouver une fonction  $f(s_i, s_k, \xi)$  qui soit bilinéaire selon  $\xi$  et  $s_i + s_k$ , s'écrivant

$$f(s_i, s_k, \xi) = c_0 + c_1(s_i + s_k) + c_2\xi + c_3(s_i + s_k)\xi. \quad (4.14)$$

La forme de cette fonction n'est pas unique et il n'existe pas un jeu de valeurs pour les coefficients  $c_i$ , celles-ci dépendent des conditions souhaitées que l'on impose.

Nous allons explorer deux possibilités : la première est celle où l'on considère l'état HS sans énergie de frustration pour toute valeur de  $\xi$ . La distance d'équilibre, pour une paire diagonale HH reste constante,  $R_d(+1, +1) = \sqrt{2}R^{\text{HH}}$ ,  $\forall \xi$ . Et, lorsque la valeur du paramètre de frustration  $\xi$  augmente, les distances entre les paires diagonales LL et HL tendent vers  $\sqrt{2}R^{\text{HH}}$ . On dit alors que la frustration est centrée autour de l'état HS.

La deuxième possibilité étudiée est celle d'une frustration centrée autour de l'état HL, c'est-à-dire lorsque la valeur du paramètre frustration  $\xi$  augmente les distances entre les paires diagonales LL et HL, qui tendent vers  $\sqrt{2}R^{\text{HL}}$ .

On établit d'abord les quatre équations pour le cas où on impose une frustration centrée autour de l'état HS,

$$R_d(+1, +1, \xi = 0) = \sqrt{2}R(+1, +1) + f(+1, +1, \xi = 0) = \sqrt{2}R(+1, +1) \quad (4.15)$$

$$R_d(-1, -1, \xi = 0) = \sqrt{2}R(-1, -1) + f(-1, -1, \xi = 0) = \sqrt{2}R(-1, -1) \quad (4.16)$$

$$R_d(+1, +1, \xi = 1) = \sqrt{2}R(+1, +1) + f(+1, +1, \xi = 1) = \sqrt{2}R(+1, +1) \quad (4.17)$$

$$R_d(-1, -1, \xi = 1) = \sqrt{2}R(-1, -1) + f(-1, -1, \xi = 1) = \sqrt{2}R(+1, +1). \quad (4.18)$$

Les deux premières expressions donnent, en l'absence de frustration pour les états HS et LS ( $\xi = 0$ ),  $R_d = \sqrt{2}R$  et les deux autres expressions imposent pour  $\xi = 1$  la distance à l'équilibre pour les diagonales égale à  $\sqrt{2}R^{\text{HH}}$ . En substituant dans l'expression bilinéaire de  $f$ , on obtient,

$$c_0 + 2c_1 = 0 \quad (4.19)$$

$$c_0 - 2c_1 = 0 \quad (4.20)$$

$$c_0 + 2c_1 + c_2 + 2c_3 = 0 \quad (4.21)$$

$$c_0 - 2c_1 + c_2 - 2c_3 = \sqrt{2}(R^{\text{HH}} - R^{\text{LL}}) \quad (4.22)$$

ce qui donne  $c_0 = c_1 = 0$ ,  $c_2 = 2\sqrt{2}R^{\text{HL}}$  et  $c_3 = -\sqrt{2}R^{\text{HL}}$ . Ce qui nous permet d'écrire la forme du désaccord entre les distances à l'équilibre entre pv et sv,

$$f(s_i, s_k, \xi) = \frac{\sqrt{2}}{4}(2 - (s_i + s_k))\delta_R\xi \quad (4.23)$$

où  $\delta_R = 4a_1$ . En conséquence, les distances à l'équilibre (voir équation (4.24)) le long des diagonales dans les configurations HL et LL sont, respectivement données par

$$R_d(-1, -1) = \sqrt{2}[R^{\text{LL}} + \delta_R\xi] \quad \text{et} \quad R_d(+1, -1) = \sqrt{2}\left[R^{\text{HL}} + \frac{1}{2}\delta_R\xi\right]. \quad (4.24)$$

Dans les deux cas, celles-ci sont plus grandes que leurs valeurs d'équilibre habituelles respectives,  $\sqrt{2}R^{\text{LL}}$  et  $\sqrt{2}R^{\text{HL}}$ .

Nous avons effectué des simulations Monte-Carlo Metropolis pour obtenir le comportement en température de ce modèle en utilisant un nouveau code écrit avec CUDA (voir l'annexe A pour plus de précisions).

Nous avons utilisé ici, dans la mesure du possible, des valeurs de paramètres réalistes, résumées dans la table (4.1), mais pour simplifier nous n'avons pas tenu compte de l'anisotropie selon les directions spatiales  $x$  et  $y$ . Nous prenons,  $\delta_R = R^{\text{HH}} - R^{\text{LL}} = 0,24 \text{ \AA}$ , en excellent accord avec les données expérimentales [16]. Les valeurs des constantes élastiques,  $A = 8 \cdot 10^5 \text{ Knm}^{-2}$

et  $B = 0.3A$ , sont choisies de façon à avoir une valeur du module d'Young de quelques dizaines de GPa [3]. Les autres valeurs des paramètres sont :  $\Delta_0 = 281.5$  K,  $\ln g = \ln(150) \simeq 5.01$  qui conduisent à une température de transition,  $T_{eq} \sim 112.6$  K, du même ordre de grandeur que celles qui sont observées dans les mesures optiques pour ce type de composés.

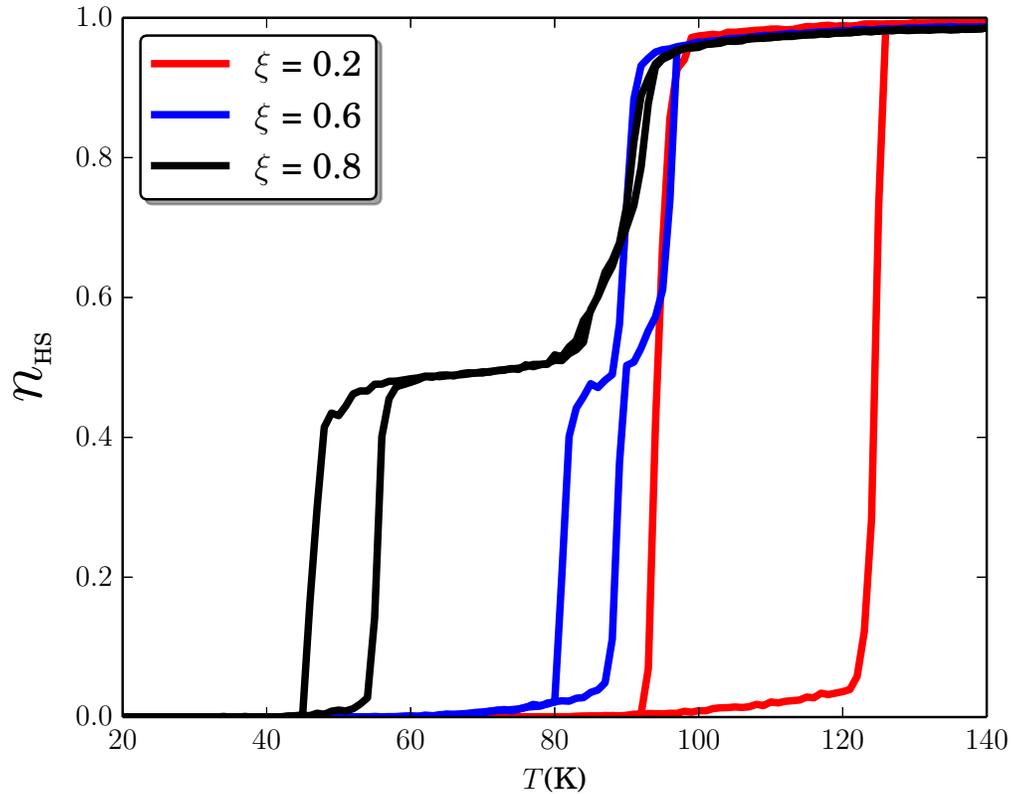


FIGURE 4.6 – Dépendance thermique de la fraction HS pour différentes valeurs de la frustration élastique  $\xi$ , montrant la transition du premier ordre (rouge), une transition en deux étapes avec cycle d’hystérésis (bleu) et une transition en deux étapes avec un grand plateau autour de  $n_{HS} \sim 0.5$  (noir).

Nous avons montré dans la figure 4.6 la dépendance thermique de la fraction HS, liée au spin fictif de l’Hamiltonien (4.1) par l’expression,

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle s_i \rangle}{2}, \quad (4.25)$$

pour trois valeurs différentes de  $\xi$ . Pour les petites valeurs du paramètre de frustration, on obtient la transition du premier ordre habituelle entre les états LS et HS (courbe rouge dans la figure 4.6 pour  $\xi = 0.2$ ), accompagnée d'une hystérésis de largeur  $\Delta T \sim 30\text{K}$ , dont la valeur dépend bien évidemment de la cinétique MC. L'augmentation de la valeur de  $\xi$  provoque un changement de comportement vers une transition en deux étapes (courbe bleue dans la figure 4.6 pour  $\xi = 0.6$ ) avec l'apparition de deux boucles d'hystérésis, séparées par un petit plateau. Pour les plus grandes valeurs de  $\xi$  (courbe noire dans la figure 4.6 pour  $\xi = 0.8$ ) le plateau s'élargit, la transition de phase entre l'état HS et l'état AF devient graduelle et la transition entre l'état LS et AF continue de présenter une hystérésis à basse température. En outre, il est important de remarquer que la frustration élastique, qui favorise l'état HS, provoque un décalage global de la température de transition vers la région des basses températures.

Un des aspects les plus importants de la transition en deux étapes dans les solides à TS est l'auto-organisation des molécules d'état HS et LS dans la phase intermédiaire de la région du plateau. Ainsi, pour la Fe-picolamine [17], qui présente une transition en deux étapes, il a été démontré par Burgi *et al.* que la région du plateau est une succession de couches globalement HS et LS à l'échelle microscopique et qui fût l'une des premières manifestations expérimentales de la complexité du problème d'auto-organisation des systèmes à TS dans les zones intermédiaires. Plus récemment, des mesures de diffraction X [18, 19] ont mis en évidence l'existence de plusieurs types d'organisations, telle que la configuration antiferro habituelle (HLHL), mais aussi des organisations plus complexes, du type HHLLHHLL, c'est-à-dire, des structures dont le paramètre de maille et la fraction HS sont modulés, avec un vecteur de modulation qui peut être commensurable ou incommensurable avec le paramètre de maille.

Dans les figures 4.7 et 4.8 on montre le type d'organisation spatiale des états de spin à l'intérieur du plateau des transitions en deux étapes de la figure 4.6 obtenues pour  $\xi = 0.6$  et  $\xi = 0.8$ , respectivement.

La figure 4.7 montre trois images de la distribution spatiale de l'état de spin correspondant aux températures 91K, 85K et 82K. Ces configurations sont le résultat d'un refroidissement pour la valeur  $\xi = 0.6$ . Les fractions HS respectives sont  $n_{\text{HS}} \sim 0.9$ ; 0.5 et 0.4. Il apparaît clairement que le système passe d'un état HS vers une organisation type antiferro HL, dans

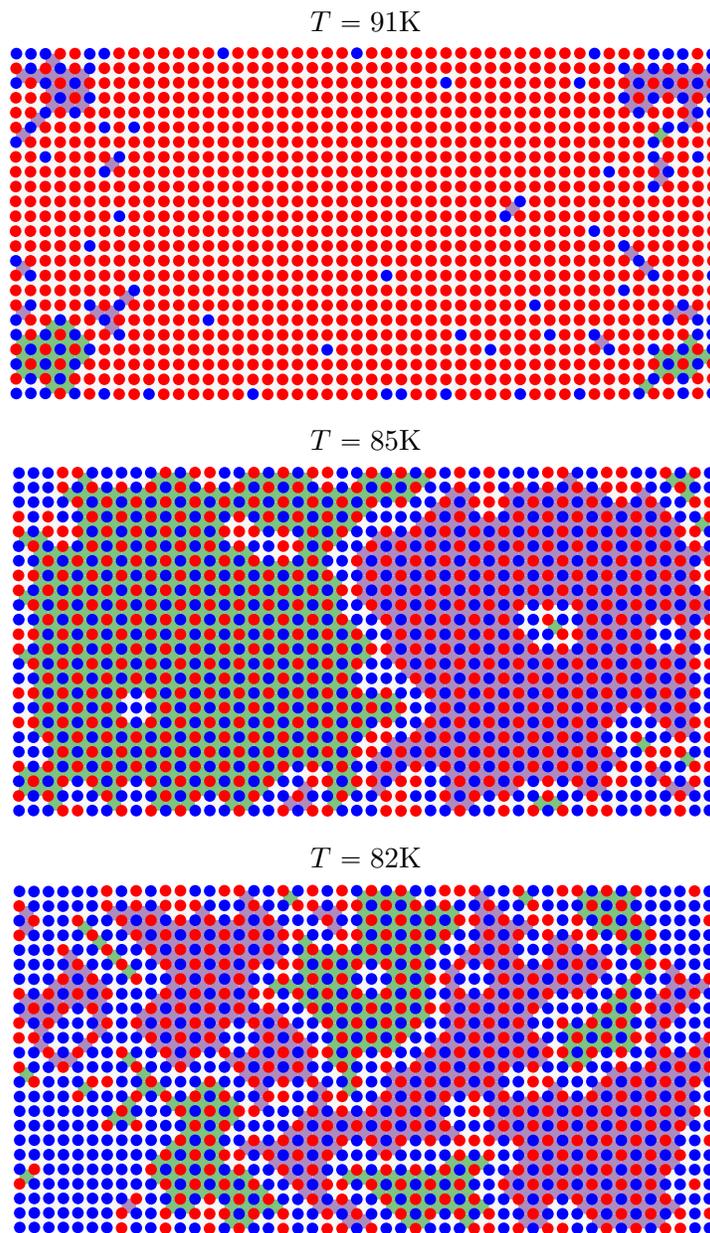


FIGURE 4.7 – Configurations spatiales du réseau pour trois températures lors du processus de refroidissement pour  $\xi = 0.6$  correspondant à la figure 4.6. La position des molécules est représentée par un cercle plein et la couleur indique l'état de spin : bleu  $\equiv$  LS et rouge  $\equiv$  HS. La surface entre quatre molécules est colorée en violet ou vert lorsqu'elles sont organisées antiferro-élastiquement. La couleur violette ou verte dépend de la "polarisation". Ces structures sont séparées par des parois d'antiphase, dans ce cas LS-LS.

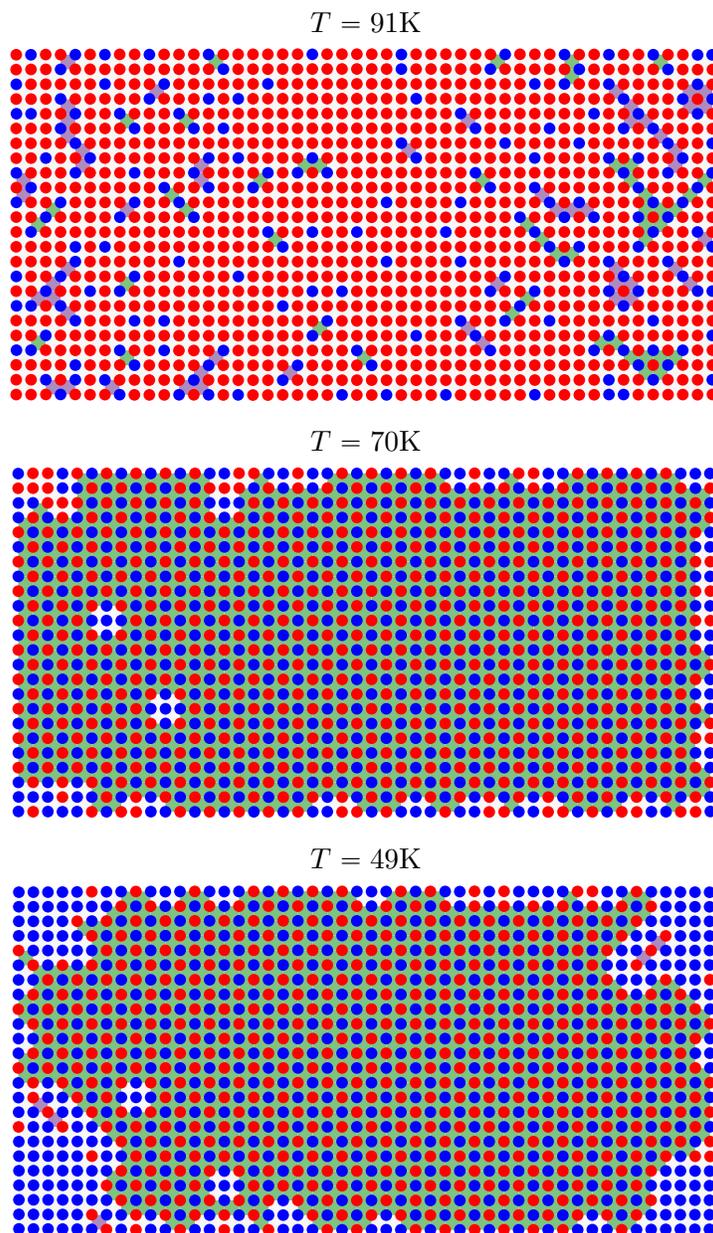


FIGURE 4.8 – Configurations spatiales du réseau pour trois températures lors du processus de refroidissement pour  $\xi = 0.8$  correspondant à la figure 4.6. La position des molécules est représentée par un cercle plein et la couleur indique l'état de spin : bleu  $\equiv$  LS et rouge  $\equiv$  HS. La surface entre quatre molécules est colorée en violette ou verte lorsqu'elles sont organisées antiferro-élastiquement. La couleur violette ou verte dépend de la "polarisation".

laquelle chaque molécule HS est entourée par des molécules pv dans l'état LS et vice-versa. Par ailleurs, nous avons constaté pour la configuration à  $T = 82\text{K}$  la présence de parois d'antiphase, avec une mobilité très importante et des formes assez complexes en raison des fluctuations thermiques. Pour aider le lecteur à identifier les structures antiferro ainsi formées, on a représenté les domaines ayant différentes "polarisations" avec des couleurs différentes.

En conséquence, à cause de ces parois d'antiphase, il est difficile de décrire l'ensemble du système comme un problème à deux sous-réseaux A et B, avec des paramètres d'ordre associés comme cela est fait généralement dans les systèmes antiferromagnétiques. D'autre part, la présence de parois d'antiphase est un nouveau résultat qui n'a jamais été rapporté dans la transition de spin, probablement parce que celles-ci sont difficiles à révéler expérimentalement. Il est important de mentionner ici, que contrairement à tous les modèles de spin existants qui ont étudié le problème de la transition de phase en deux étapes, où les interactions antiferro ont été incluses explicitement dans le modèle, la transition en deux étapes dans le présent modèle émerge spontanément à la suite de la compétition élastique introduite par la frustration qui en définitive conduit à une brisure de symétrie. On peut observer en revanche dans la figure 4.8, l'absence de paroi d'antiphase pour  $\xi = 0.8$ , car l'état HL est beaucoup plus stable, et la largeur du plateau de la phase intermédiaire est plus importante que pour  $\xi = 0.6$ . Ceci permet de définir les deux sous-réseaux A et B représentés dans la figure 4.9, qui montre que dans le plateau de la figure 4.6 pour  $\xi = 0.8$ , le système se trouve dans une phase antiferro-élastique ordonnée.

## II.1 Évolution du paramètre de maille en fonction $\xi$

Il est intéressant de remarquer que la frustration peut également exister même pour  $\xi = 0$  dans le réseau carré rigide. Pour les systèmes dans la phase LS ou HS, l'énergie élastique dans l'état réseau relaxé est égale à zéro, parce que toutes les distances entre pv et sv à l'équilibre sont compatibles :

$$R_d^{\text{LL}}(\xi = 0) = \sqrt{2}R^{\text{LL}} \quad \text{et} \quad R_d^{\text{HH}}(\xi = 0) = \sqrt{2}R^{\text{HH}}.$$

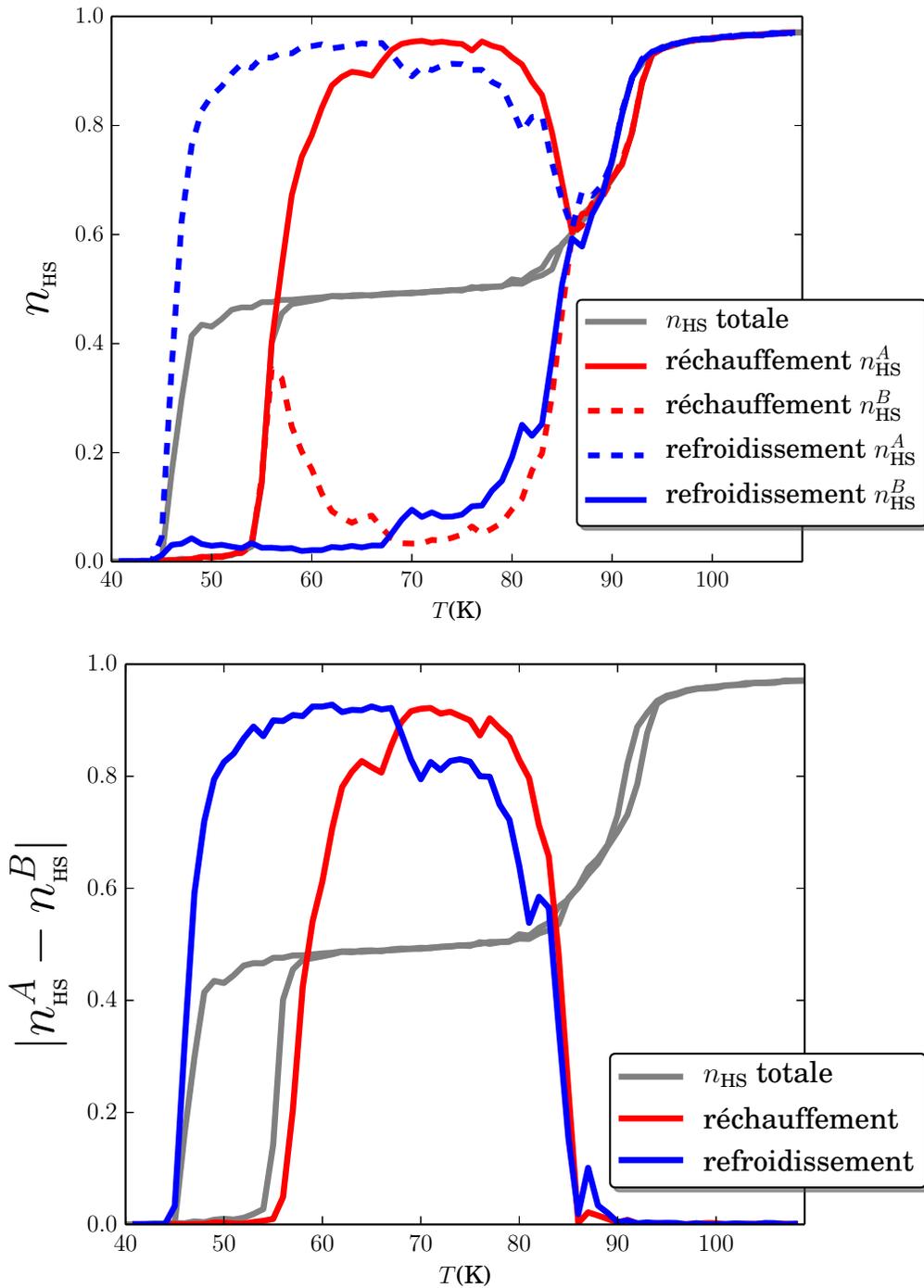


FIGURE 4.9 – Dépendance thermique de la fraction HS pour chaque sous-réseau pour une frustration élastique  $\xi = 0.8$ . Le graphique du haut montre la fraction HS de chacun des deux sous-réseaux notés A et B. On voit bien le caractère de la transition en deux étapes avec des températures critiques différentes pour les deux sous-réseaux. Lorsqu'un sous-réseau réalise la transition de l'état LS vers l'état HS ou vice-versa, l'autre sous-réseau reste dans le même état. La figure du bas montre la différence entre la fraction HS des deux sous-réseaux, qui faut apparaître toutes les températures critiques.

En revanche, dans la phase antiferro-élastique il y a trois distances à équilibre à satisfaire :  $R^{\text{HL}}$  pour les pv et  $R^{\text{HH}}\sqrt{2}$  et  $R^{\text{LL}}\sqrt{2}$  pour les paires respectives de sv. On se rend compte rapidement de l'incompatibilité pour une maille carrée de respecter ces trois distances d'équilibre. Une contrainte spontanée est systématiquement générée, conduisant à une énergie élastique minimale non nulle.

Prenons un réseau rigide où tous les pv sont à une distance  $x$ , et les sv à une distance  $\sqrt{2}x$ . Les distances  $x$  sont déterminées de manière à minimiser l'énergie totale de la structure carrée rigide, soit

$$V_{\text{tot}}(x) = 2N \left[ V_{\text{pv}}(x) + V_{\text{sv}}(\sqrt{2}x) \right],$$

pour un système d'atomes  $N$ . Avec la seule condition de minimisation de l'énergie  $dV_{\text{tot}}(x)/dx = 0$ , une contrainte spontanée subsiste dans le cristal.

La distance d'équilibre calculée est  $x = R^{\text{HL}}$  et l'énergie élastique relaxée associée est :

$$E_{\text{elas}}^{\text{HL}}(x = R^{\text{HL}}, \xi = 0) = \frac{1}{2}B\delta_R^2.$$

Lorsque  $\xi = 1$ , l'énergie élastique minimale de la phase HS est toujours égale à zéro parce que la distance d'équilibre pour les pv est  $R^{\text{HH}}$  et pour les sv,  $R^{\text{HH}}\sqrt{2}$ . En revanche, pour les phases LS et AF les distances d'équilibre pour les sv sont égales à  $R^{\text{HH}}\sqrt{2}$  mais pour les pv les distances à l'équilibre sont  $R^{\text{LL}}$  et  $R^{\text{HL}}$ , respectivement. En conséquence, ces deux phases (LS et HL) restent frustrées avec une énergie élastique résiduelle différente de zéro.

Pour les autres cas où  $\xi \neq 0$  et  $\xi \neq 1$ , les phases LS et AF restent frustrées, ayant une énergie élastique minimale non nulle, en raison de la compétition entre les énergies élastiques pv et sv, dans le même raisonnement que nous avons utilisé pour  $\xi = 1$ . Sinon, l'état AF a encore deux distances non relaxées sv pour les deux diagonales  $R^{\text{HH}}\sqrt{2}$  et  $R^{\text{LL}}\sqrt{2}$  et son énergie élastique résiduelle est plus grande que l'énergie minimale à l'état LS.

La figure 4.10 schématise les situations possibles pour un cluster où l'état électronique des molécules est LS pour différentes distances pour un réseau rigide carré à  $\xi \neq 0$ . Nous allons analyser ces trois possibilités et donner l'expression analytique des distances relaxées ainsi comme les équivalents aux clusters antiferro. Dans le cas présenté à gauche les molécules sont

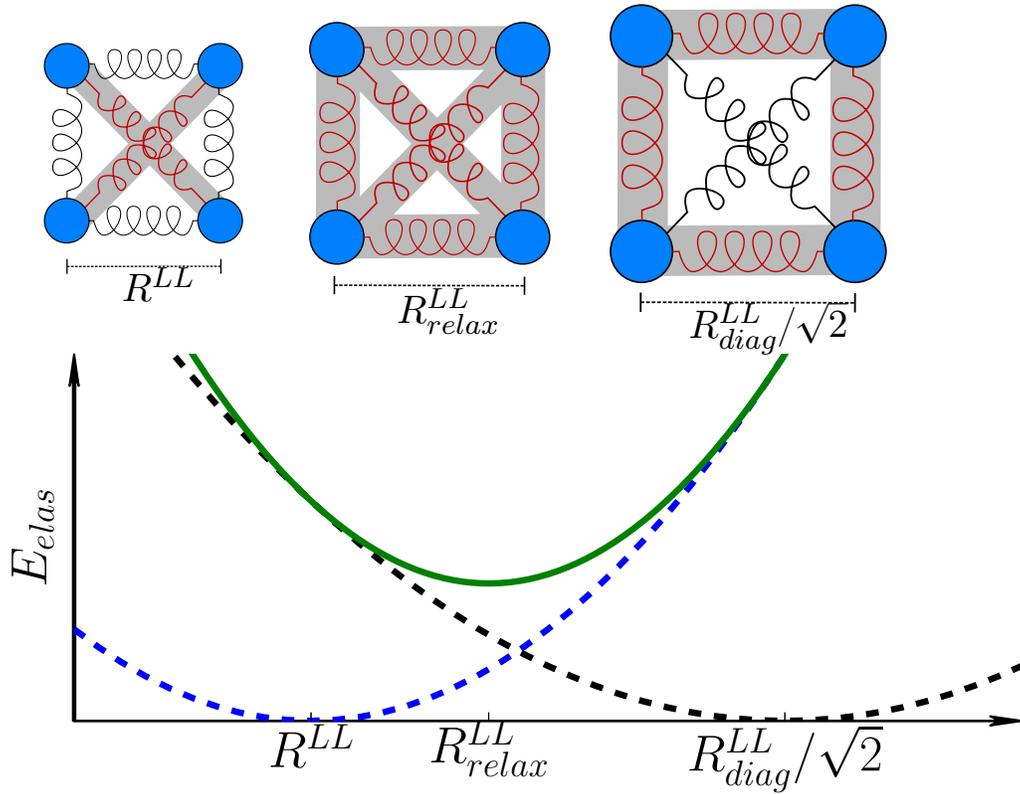


FIGURE 4.10 – Schéma de la position relaxée de l'état LS pour  $\xi > 0$ ,  $\delta_R > 0$  pour différentes configurations élastiques de la maille cristalline. Les ressorts rouges ne sont pas à l'équilibre ( $E_{elas} \neq 0$ ) et les noirs sont à l'équilibre ( $E_{elas} = 0$ ). Le graphique du bas représente l'énergie élastique en fonction de la distance entre les pv. L'énergie des pv est tracée en ligne discontinue bleue, l'énergie apportée par les sv en ligne discontinue noire, et en vert l'énergie élastique totale.

à une distance  $R^{LL}$  pour les pv et  $\sqrt{2}R^{LL}$  pour les sv. Pour le cas AF, on a  $R^{HL}$  pour les pv et  $\sqrt{2}R^{HL}$  pour les sv. Comme on s'y attendait à partir de l'équation (4.24), les ressorts pv sont au repos, tandis que les ressorts sv (en rouge) sont sous tension. Analysons d'abord le cas montré à droite où les sv sont à une distance

$$R_d^{LL} = \sqrt{2}R^{LL} + \sqrt{2}\delta_R\xi \quad \text{et} \quad R_d^{HL} = \sqrt{2}R^{HL} + \frac{\sqrt{2}}{2}\delta_R\xi \quad (4.26)$$

et par la condition de rigidité et l'isotropie  $R_d^{LL}/\sqrt{2}$  et  $R_d^{HL}/\sqrt{2}$  pour les pv. Les ressorts pv, contrairement à la figure à gauche, sont sous tension, tandis que les ressorts sv (en rouge) sont

au repos. Et finalement, la configuration relaxée, représentée au centre (courbe rouge), montre la présence d'une énergie élastique non nulle (en rouge) pour les ressorts reliant les molécules pv et sv

$$E_{elas}^{LS} = A(x - R^{LL})^2 + 2B(x - R^{LL} - \delta_R \xi)^2 \quad (4.27)$$

et

$$E_{elas}^{HL} = A(x - R^{HL})^2 + B(x - R^{LL} - \delta_R \xi)^2 + B(x - R^{HH})^2. \quad (4.28)$$

Pour obtenir l'expression de la distance d'équilibre relaxée, minimisons l'équation 4.27 par rapport à  $x$ , ce qui donne les expressions des paramètres de maille relaxés,

$$R_{relax}^{LL} = R^{LL} + 2\frac{\kappa}{1+2\kappa}\delta_R \xi \quad \text{et} \quad R_{relax}^{HL} = R^{HL} + \frac{\kappa}{1+2\kappa}\delta_R \xi, \quad (4.29)$$

où  $\kappa = \frac{B}{A}$  est le rapport entre les constantes élastiques entre sv et pv. Pour assurer un volume du réseau relaxé dans l'état LS strictement inférieur à celui de l'état HS, il faut satisfaire l'inégalité,  $R_{relax}^{LL} < R^{HH}$  ou encore  $R_{relax}^{HL} < R^{HH}$ , ce qui implique la contrainte suivante :

$$\xi < \xi_{max} = \frac{1+2\kappa}{2\kappa}. \quad (4.30)$$

Cette étude a été menée avec une valeur  $\kappa = 0.3$ . Une évaluation numérique de la valeur maximale de la frustration donnée par l'équation (4.30) donne  $\xi_{max} \sim 2.66$ , qui n'a pas été dépassée pour les simulations présentées dans ce travail. Cette expression de la valeur maximale du paramètre de frustration (4.30) nous permet d'écrire d'une façon plus simple les expressions (4.29) des paramètres de maille relaxés,

$$R_{relax}^{LL} = R^{LL} + \delta_R \xi / \xi_{max} \quad (4.31)$$

et

$$R_{relax}^{HL} = R^{HL} + \frac{\delta_R \xi}{2\xi_{max}}. \quad (4.32)$$

Ces deux expressions permettent d'expliquer pourquoi lorsqu'on représente le comportement thermique la distance moyenne,  $x = \langle r_{ij} \rangle$ , entre molécules pv, sa valeur dans la phase LS varie en fonction de  $\xi$  (voir figure 4.11). On a représenté dans la figure 4.11, le comporte-

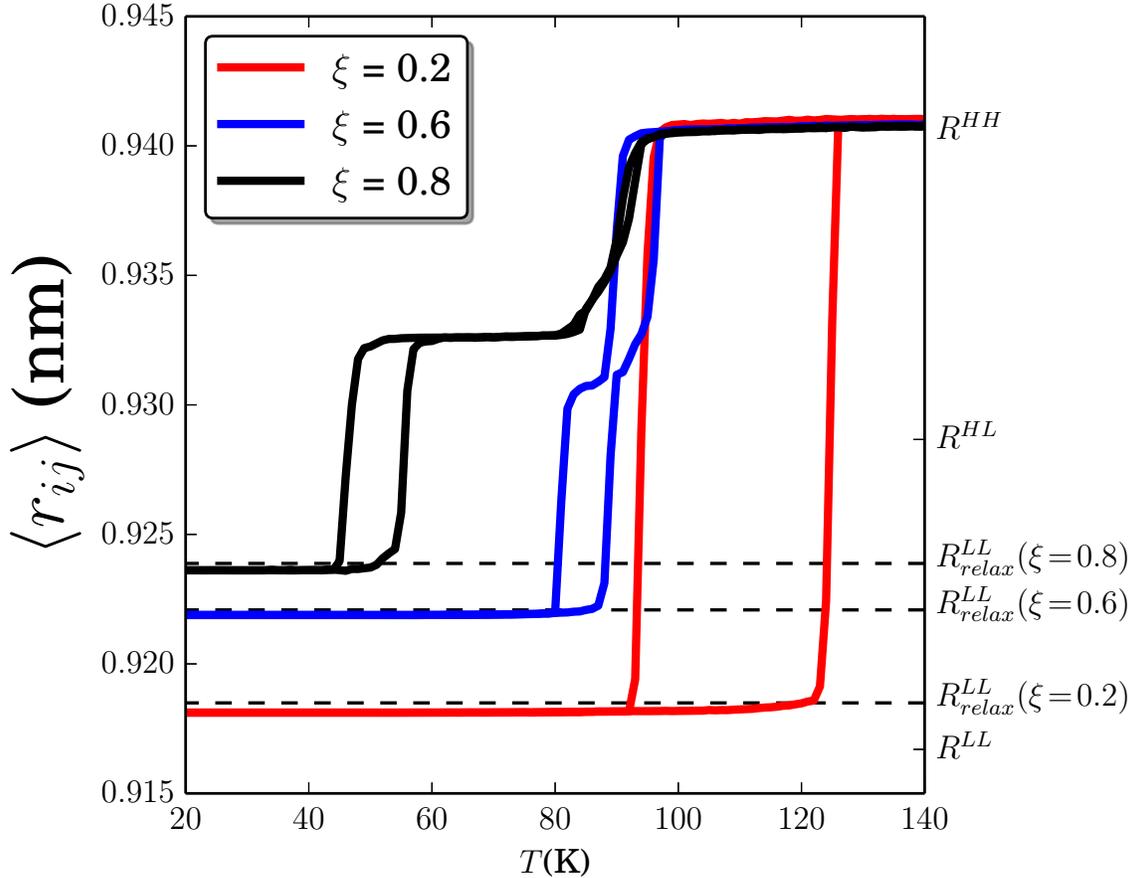


FIGURE 4.11 – Dépendance thermique de la distance moyenne  $\langle r_{ij} \rangle$  entre les molécules pv pour différentes valeurs du paramètre de frustration élastique  $\xi$  correspondant aux mêmes simulations MC que celles de la figure 4.6.

ment thermique de la moyenne des distances pv correspondant aux courbes de la figure 4.6. Nous obtenons bien  $\langle r_{ij} \rangle = R^{HH}$  dans l'état HS quelque soit  $\xi$ . Mais dans l'état LS le système conduit à une distance moyenne entre molécules pv qui dépend de  $\xi$ . Les valeurs théoriques

données pour l'équation (4.31) sont représentées dans la figure 4.11 par des lignes pointillées, et on y voit un très bon accord.

Cependant, trois points ne sont pas suffisants pour démontrer la validité de l'expression analytique (4.31). Nous avons donc représenté dans la figure 4.12 la distance moyenne de pv issus des simulations MC à  $T=20\text{K}$  à différentes valeurs de  $\xi$  et la prédiction théorique donnée par l'approximation du réseau rigide de l'équation (4.31). On peut apprécier un bon

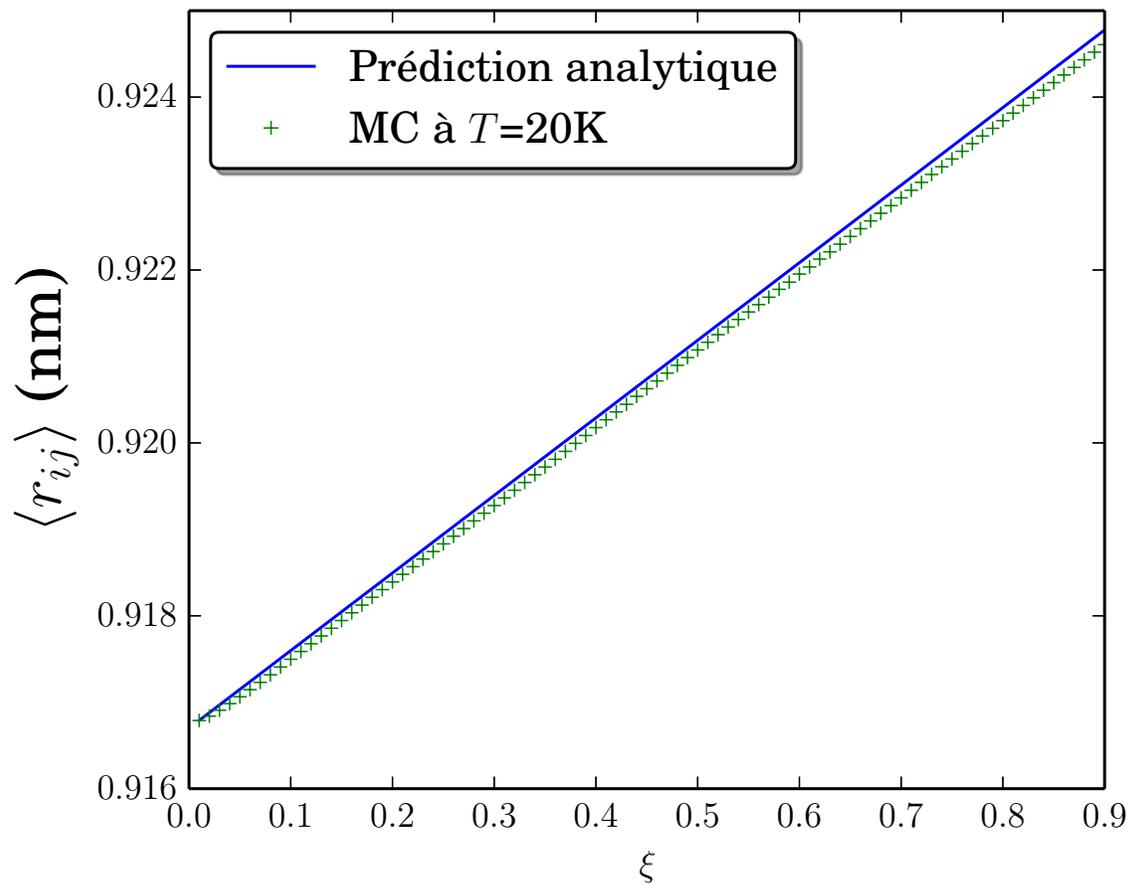


FIGURE 4.12 – Dépendance de la distance moyenne  $\langle r_{ij} \rangle$  entre les molécules pv en fonction  $\xi$ . Les croix vertes représentent les résultats d'une simulations MC à  $T=20\text{K}$  et la droite bleue constitue la prédiction analytique de l'équation (4.31), obtenue dans l'approximation d'un réseau rigide.

accord entre la simulation et la prédiction, même si les deux semblent s'écarter quelque peu lorsque la valeur de  $\xi$  augmente. Les résultats montrés dans la figure 4.12 nous permettent de

considérer le réseau rigide, et donc l'équation (4.31), comme une approximation valable pour réaliser l'analyse détaillée des valeurs des températures de transition et la compréhension des conditions d'apparition des différents comportements en température observés dans la figure 4.6.

## II.2 Effet de la frustration élastique sur les températures de transition

Pour retrouver de manière analytique la valeur de la température de transition, on a besoin de réécrire l'Hamiltonien sous la forme d'Ising à partir de l'expression originale

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g \right) s_i + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{A}{2} (r_{ij} - R(s_i, s_j))^2 \\ &+ \sum_{\langle i,k \rangle} \frac{B}{2} (r_{ik} - R_d(s_i, s_k))^2. \end{aligned} \quad (4.33)$$

On remplace les distances entre voisins  $r_{ij}$  (pv) et  $r_{ik}$  (sv) dans l'équation (4.33) par l'approximation du réseau rigide avec une distance constante  $x$  pour les pv et  $x\sqrt{2}$  pour les sv

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g \right) s_i \\ &+ \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{A}{2} \left( x - \left( R^{\text{HL}} + \frac{\delta_R}{4} (s_i + s_j) \right) \right)^2 \\ &+ \sum_{\langle i,k \rangle} B \left( x - \left( R^{\text{HL}} + \frac{\delta_R}{4} (s_i + s_k) + (2 - (s_i + s_k)) \frac{\delta_R}{4} \xi \right) \right)^2. \end{aligned} \quad (4.34)$$

On développe les expressions quadratiques

$$\mathcal{H} = \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g \right) s_i \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} &+ \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{A}{2} \left( (x - R^{\text{HL}})^2 - 2(x - R^{\text{HL}}) \left( \frac{\delta_R}{4} (s_i + s_j) \right) + \left( \frac{\delta_R^2}{16} (2 + 2s_i s_j) \right) \right) \\ &+ \sum_{\langle i,k \rangle} B \left[ \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right)^2 - 2 \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right) \left( \frac{\delta_R}{4} (s_i + s_k) (1 - \xi) \right) \right. \\ &\left. + \left( \frac{\delta_R^2}{16} (2 + 2s_i s_k) (1 - \xi)^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.36)$$

On sépare les termes indépendants du spin, dépendant d'un spin et ceux dépendant d'une paire de spin. On obtient alors

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g \right) s_i \\
&+ \frac{NqA}{4} \left( (x - R^{\text{HL}})^2 + \frac{\delta_R^2}{8} \right) - \sum_i qA (x - R^{\text{HL}}) \left( \frac{\delta_R}{2} s_i \right) + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{A}{2} \left( \frac{\delta_R^2}{8} s_i s_j \right) \\
&+ \frac{NqB}{2} \left( \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right)^2 + \left( \frac{\delta_R^2}{8} (1 - \xi)^2 \right) \right) \\
&- 2q \sum_i B \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right) \left( \frac{\delta_R}{2} s_i (1 - \xi) \right) + \sum_{\langle i,k \rangle} B \left( \frac{\delta_R^2}{8} s_i s_k (1 - \xi)^2 \right)
\end{aligned}$$

où  $q$  est la coordinence. On réarrange les termes de la somme pour réécrire sous l'Hamiltonien sous une forme type Ising incluant pv et sv

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \frac{NqA}{4} \left( (x - R^{\text{HL}})^2 + \frac{\delta_R^2}{8} \right) + \frac{NqB}{2} \left( \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right)^2 + \left( \frac{\delta_R^2}{8} (1 - \xi)^2 \right) \right) \\
&+ \sum_i \left( \Delta_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln g - qA (x - R^{\text{HL}}) \frac{\delta_R}{2} - qB \left( x - R^{\text{HL}} - \frac{\delta_R}{2} \xi \right) (1 - \xi) \delta_R \right) s_i \\
&+ \sum_{\langle i,j \rangle} A \frac{\delta_R^2}{16} s_i s_j + \sum_{\langle i,k \rangle} B \frac{\delta_R^2}{8} (1 - \xi)^2 s_i s_k. \tag{4.37}
\end{aligned}$$

Pour un réseau carré  $q = 4$ . L'Hamiltonien s'écrit finalement,

$$\mathcal{H} = \sum_i h_i(x) s_i + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{pv} s_i s_j + \sum_{\langle i,k \rangle} J_{sv} s_i s_k + C(x), \tag{4.38}$$

où  $C(x)$  est l'énergie de cohésion du réseau élastique,  $h_i(x)$  est le champ de ligand effectif local contenant les contributions électronique, entropique et élastique du modèle, et  $J_{pv}$  et  $J_{sv}$  sont les interactions entre les pv et sv. Ces paramètres ont par expressions

$$h_i(x) = \Delta_{eff} - 2\delta_R (x - R^{\text{HL}}) (A + 2B(1 - \xi)) + 2B\delta_R^2 (1 - \xi)\xi, \tag{4.39}$$

et

$$J_{pv} = A \frac{\delta_R^2}{16} \text{ and } J_{sv} = B \frac{\delta_R^2}{8} (1 - \xi)^2. \tag{4.40}$$

Il est important de remarquer que les deux interactions de courte portée,  $J_{pv}$  et  $J_{sv}$ , sont strictement positives, c'est-à-dire que l'Hamiltonien électro-élastique induit des interactions antiferro-élastiques à courte portée pour les pv et les sv. Par contre, l'effet élastique qui contribue dans le terme de champ  $h(x)$  est ferro-élastique. Le signe du facteur du deuxième terme,  $x - R^{\text{HL}}$  de l'équation (4.39) change selon l'état de réseau. Il est positif si  $x = R^{\text{HH}}$  et devient négatif si  $x = R^{\text{LL}}$ . Ceci est vrai si  $\delta_R > 0$ , c'est le cas ici parce que  $R^{\text{HH}} > R^{\text{LL}}$ . Dans le cas contraire, comme dans l'exemple des composés présentant une anisotropie directionnelle le long du changement de volume, le facteur  $x - R^{\text{HL}}$  change de signe selon l'état du réseau, de même que la valeur de  $\delta_R$ . Pour cela, les signes restent les mêmes selon l'état du réseau. L'autre facteur qui pourrait éventuellement changer de signe est  $A + 2B(1 - \xi)$ . Ce facteur est toujours positif si on respecte la condition  $\xi < \xi_{max}$  (4.30). Le terme est précédé par le signe négatif, si le système se trouve dans l'état LS, ( $s = -1$ ) la contribution totale est négative pour l'état du réseau  $x = R^{\text{LL}}$  et, de même, si le système se trouve dans l'état HS, ( $s = 1$ ), la contribution est aussi négative pour l'état du réseau  $x = R^{\text{HH}}$  favorisant donc un état ferro-élastique dans les deux cas possibles. En conséquence, les termes d'interaction de longue portée (ferro-élastiques) et courte portée (antiferro-élastiques) sont en compétition sans besoin d'introduire un terme supplémentaire d'interaction entre les molécules.

À partir de l'Hamiltonien (4.33), nous avons pu identifier le champ effectif total (4.39) agissant sur un site, qui comprend l'énergie du champ de ligand et les champs élastiques dérivés des interactions entre pv et sv. Considérant que, à la température de transition, le champ de ligand effectif change de signe, il devient possible de trouver la dépendance analytique de la température de transition  $T_{eq}(\xi)$ . Ainsi à  $T = T_{eq}$ , on a  $h_i(x) = 0$ , en utilisant l'équation (4.39). Nous pouvons remarquer que  $T_{eq}$  dépend du paramètre de réseau,  $x$ . Nous allons supposer que la valeur du paramètre du réseau est la moyenne,  $x_o$ , entre celles des états du réseau HS et LS relaxés entre lesquelles la transition de phase a lieu,  $R_{relax}^{\text{LL}} = R^{\text{LL}} + \frac{2\kappa}{1+2\kappa}\delta_R\xi$  et  $R_{relax}^{\text{HH}} = R^{\text{HH}}$ . On a donc

$$x_o = R^{\text{HL}} + \frac{\kappa}{1+2\kappa}\delta_R\xi. \quad (4.41)$$

En utilisant l'expression (4.41) dans le champ du ligand (4.39), on obtient

$$h_i(x_o) = \Delta_0 - \frac{k_B T \ln g}{2} - \frac{2\kappa}{1+2\kappa} A \xi^2 \delta_R^2 = 0. \quad (4.42)$$

Ce qui nous permet de retrouver l'expression explicite de la température de transition

$$T_{eq}(\xi) = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} - \frac{2A\delta_R^2 \xi^2}{k_B \ln g \xi_{max}} = \frac{2(\Delta_0 - \delta_{elas})}{k_B \ln g}, \quad (4.43)$$

où

$$\delta_{elas} = A\delta_R^2 \xi^2 / \xi_{max} \quad (4.44)$$

est la contribution élastique au champ de ligand effectif. Il est intéressant de remarquer que cette quantité est nulle pour le système sans frustration  $\xi = 0$  et nous permet de voir que le champ élastique provoqué par la frustration diminue la valeur du champ de ligand effectif total ce qui conduit bien à une diminution de température de transition, en très bon accord avec les résultats numériques obtenus par simulations MC. Ce comportement est exalté lorsque la différence du paramètre de maille entre les états HS et LS et l'interaction élastique augmentent selon l'expression  $J_{pv} = A\delta_R^2/16$ , démontré dans les travaux de A. Slimani [3] et aussi retrouvé dans l'expression (4.40) dans le développement de l'Hamiltonien élastique sous une forme de type Ising. Ce résultat est important car il montre une dépendance de la température de transition avec l'interaction entre les molécules, une des critiques signalées par Bari et Sivardière [20] du modèle type Ising utilisé pour décrire les composés à transition de spin.

### II.3 Transition en deux étapes HS↔HL↔LS

Comme on a pu observer dans la figure 4.6 pour des valeurs élevées du paramètre de frustration,  $\xi = 0.8$ , il existe un plateau dans lequel le système s'organise de façon antiferro-élastique en damier (HL) comme il est montré dans la figure 4.8. On veut maintenant trouver les températures de transition entre les phases HS↔HL et HL↔LS. Deux possibilités s'offrent à nous : la première, réécrire l'Hamiltonien type Ising comme un Hamiltonien à deux sous-réseaux et annuler la valeur du champ de ligand effectif plus l'interaction entre les sous-réseaux. La

seconde, considérer ces températures comme deux points de Maxwell où l'énergie libre des deux phases HS $\leftrightarrow$ HL et HL $\leftrightarrow$ LS respectivement sont égales. On supposera ici que la phase HL est ordonnée, ce qui fait que son entropie est nulle.

$$E(T = T_{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}, \langle s_i \rangle = +1, x = R_{\text{relax}}^{\text{HH}}) = E(T = T_{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}, \langle s_i \rangle = 0, x = R_{\text{relax}}^{\text{HL}})$$

et

$$E(T = T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}, \langle s_i \rangle = -1, x = R_{\text{relax}}^{\text{LL}}) = E(T = T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}, \langle s_i \rangle = 0, x = R_{\text{relax}}^{\text{HL}})$$

Pour réduire la notation, on va simplement écrire les valeurs des énergies

$$E_{\text{HS}} \equiv E(\langle s_i \rangle = +1, x = R_{\text{relax}}^{\text{HH}}),$$

$$E_{\text{HL}} \equiv E(\langle s_i \rangle = 0, x = R_{\text{relax}}^{\text{HL}})$$

et

$$E_{\text{LS}} \equiv E(\langle s_i \rangle = -1, x = R_{\text{relax}}^{\text{LL}}).$$

Nous allons calculer ces trois énergies pour retrouver les deux températures de transition

$$E_{\text{HS}} = N\Delta_{\text{eff}} + Nq\frac{A}{2}(R_{\text{relax}}^{\text{HH}} - R(+1, +1))^2 + Nq\frac{B}{2}\left(\sqrt{2}R_{\text{relax}}^{\text{HH}} - R_d(+1, +1)\right)^2 \quad (4.45)$$

Nous avons établi que pour l'état HS, il n'y a pas de frustration pour toute valeur de  $\xi$  c'est-à-dire  $R_{\text{relax}}^{\text{HH}} = R(+1, +1) = R_d(+1, +1) = R^{\text{HH}}$ , ce qui donne une expression très facile pour l'énergie

$$E_{\text{HS}} = N\Delta_{\text{eff}}. \quad (4.46)$$

Afin de garder les mêmes valeurs pour les constantes élastiques dans le calcul analytique et les simulations numériques, il est nécessaire de compter deux fois les valeurs des interactions entre paires. Ceci est dû à ce que le calcul dans la méthode de MC se réalise par molécule, et non par paires. Chaque test de spin tient compte des 8 voisins. Par conséquent, le calcul énergétique de deux molécules voisines tient compte deux fois de chaque liaison. Pour comparer quantitativement le résultat analytique aux simulations MC, on réalise la somme sur chaque molécule et ses 8 voisins, on a donc :

$$E_{\text{LS}} = -N\Delta_{\text{eff}} + qN\frac{A}{2}(R_{\text{relax}}^{\text{LL}} - R(-1, -1))^2 + qN\frac{B}{2}\left(\sqrt{2}R_{\text{relax}}^{\text{LL}} - R_d(-1, -1)\right)^2. \quad (4.47)$$

On remplace les valeurs des distances à l'équilibre et les distances de paramètre de maille relaxés par leurs expressions et le nombre de pv par  $q=4$ ,

$$E_{LS} = -N\Delta_{eff} + 2NA(\delta_R\xi/\xi_{max})^2 + 4NB(\delta_R\xi(1 - 1/\xi_{max}))^2. \quad (4.48)$$

On développe pour obtenir,

$$E_{LS} = -N\Delta_{eff} + 4NB\left(\frac{\delta_R^2\xi^2}{1 + 2\kappa}\right). \quad (4.49)$$

La température de transition entre les états HS $\leftrightarrow$ LS est obtenue à partir de l'équation  $E_{LS} = E_{HS}$ , ce qui donne le même résultat que pour l'équation (4.43). Il est intéressant pour la suite d'introduire l'expression de la température de transition lorsqu'il n'y a qu'une seule étape pour simplifier les calculs

$$E_{LS} = -N\Delta_{eff} + 2N\delta_{elas}, \quad (4.50)$$

ce qui donne

$$E_{LS} = N\Delta_0 + Nk_B(T - 2T_{eq}(\xi)) \ln g. \quad (4.51)$$

Calculons maintenant l'énergie de l'état AF, pour cela il faut d'abord tenir compte de deux aspects essentiels. Premièrement l'aimantation moyenne est nulle

$$m_{AF} = \sum_i s_i = 0. \quad (4.52)$$

Et deuxièmement, la moitié des paires entre voisins sv est HH et l'autre moitié LL ; les distances d'équilibre d'une moitié de la somme des paires est  $R_d(+1, +1)$  et l'autre moitié  $R_d(-1, -1)$ . Il est important de remarquer qu'on utilise aussi l'approximation du réseau rigide pour la phase HL ce qui implique que les distances entre voisins sont  $r_{ij} = R_{relax}^{HL}$  pour les pv et  $r_{ik} = \sqrt{2}R_{relax}^{HL}$  pour les sv. L'énergie du système s'écrit donc :

$$E_{HL} = qN\frac{A}{2}(R_{relax}^{HL} - R(+1, -1))^2 + q\frac{NB}{2}\frac{B}{2}\left(\sqrt{2}R_{relax}^{HL} - R_d(+1, +1)\right)^2 + q\frac{NB}{2}\frac{B}{2}\left(\sqrt{2}R_{relax}^{HL} - R_d(-1, -1)\right)^2. \quad (4.53)$$

On introduit les expressions de  $R_d(+1, +1)$ ,  $R(+1, -1)$  et  $R_d(-1, -1)$  donné par l'équation (4.24), ce qui conduit à

$$\begin{aligned} E_{\text{HL}} = 2NA (R_{\text{relax}}^{\text{HL}} - R^{\text{HL}})^2 &+ 2NB (R_{\text{relax}}^{\text{HL}} - R^{\text{HH}})^2 \\ &+ 2NB (R_{\text{relax}}^{\text{HL}} - R^{\text{LL}} + \delta_R \xi)^2. \end{aligned} \quad (4.54)$$

On échange  $R_{\text{relax}}^{\text{HL}}$  par son expression (4.29). L'énergie pour l'état HL, après un développement pour mettre en évidence  $T_{eq}(\xi)$ , s'écrit

$$E_{\text{HL}} = N\Delta_0 - N \frac{k \ln g}{2} T_{eq}(\xi) + NB\delta_R^2 \left( \frac{\xi^2}{\xi_{\text{max}}} - 2\xi + 1 \right). \quad (4.55)$$

Nous avons donc obtenu les expressions des trois énergies possibles :  $E_{\text{HS}}$ ,  $E_{\text{HL}}$  et  $E_{\text{LS}}$ . Nous pouvons maintenant calculer la valeur de la température de transition  $T_{\text{HS} \leftrightarrow \text{HL}}$  en imposant,

$$E_{\text{HS}}(T = T_{\text{HS} \leftrightarrow \text{HL}}) = E_{\text{HL}}(T = T_{\text{HS} \leftrightarrow \text{HL}}). \quad (4.56)$$

On introduit l'expression des énergies calculées précédemment

$$N\Delta_0 - N \frac{k \ln g}{2} T_{\text{HS} \leftrightarrow \text{HL}} = N\Delta_0 - N \frac{k \ln g}{2} T_{eq}(\xi) + NB\delta_R^2 \left( \frac{\xi^2}{\xi_{\text{max}}} - 2\xi + 1 \right) \quad (4.57)$$

et on obtient la température de transition qui s'écrit

$$T_{\text{HS} \leftrightarrow \text{HL}} = T_{eq}(\xi) - \frac{2B\delta_R^2}{k \ln g} \left( \frac{\xi^2}{\xi_{\text{max}}} - 2\xi + 1 \right). \quad (4.58)$$

Pour la température  $T_{\text{LS} \leftrightarrow \text{HL}}$ , on procède également en imposant,

$$E_{\text{LS}}(T = T_{\text{LS} \leftrightarrow \text{HL}}) = E_{\text{HL}}(T = T_{\text{LS} \leftrightarrow \text{HL}}). \quad (4.59)$$

On introduit l'expression des énergies calculées précédemment,

$$N\Delta_0 + N \frac{k_B \ln g}{2} (T_{\text{LS} \leftrightarrow \text{HL}} - 2T_{eq}(\xi)) = N\Delta_0 - N \frac{k \ln g}{2} T_{eq}(\xi) + NB\delta_R^2 \left( \frac{\xi^2}{\xi_{\text{max}}} - 2\xi + 1 \right) \quad (4.60)$$

et on en déduit la température de transition, qui s'écrit

$$T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}} = T_{eq}(\xi) + \frac{2B\delta_R^2}{k \ln g} \left( \frac{\xi^2}{\xi_{max}} - 2\xi + 1 \right). \quad (4.61)$$

La symétrie de ces deux résultats (voir les équations (4.58) et (4.61)) nous permet d'écrire ces deux expressions comme

$$T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}^{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}(\xi) = T_{eq}(\xi) \mp \frac{2B\delta_R^2}{k_B \ln g} \left( \xi^2 \frac{2\kappa}{1+2\kappa} - 2\xi + 1 \right). \quad (4.62)$$

La largeur de la région du plateau AF est  $\Delta T = \|T_{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}(\xi) - T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}(\xi)\|$ . Elle augmente en fonction de la valeur du paramètre de frustration,  $\xi$ , ce qui montre bien que la frustration élastique est à l'origine de la transition en deux étapes.

On peut considérer d'après les équations décrivant les transitions entre les états HS↔HL et LS↔HL (4.62) qu'il y a une transition à une étape lorsque la condition  $T_{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}} < T_{eq} < T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}$  est satisfaite. Dans ce cas, seule la première équation dans (4.43) est valable. Lorsque la transition en deux étapes existe, les équations (4.62) qui décrivent ces transitions satisfont la condition  $T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}} < T_{eq} < T_{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}$ . De cette manière, l'hystérésis thermique de la figure 4.6 se subdivise quand  $T_{eq} = T_{\text{LS}\leftrightarrow\text{HL}}^{\text{HS}\leftrightarrow\text{HL}}$ , ce qui permet de définir un point de bifurcation, pour  $\xi_{th}$ . Son expression est obtenue pour

$$\xi^2 \frac{2\kappa}{1+2\kappa} - 2\xi + 1 = 0, \quad (4.63)$$

ce qui donne

$$\xi_{th}^{\pm}(\kappa) = \xi_{max} \pm \sqrt{\xi_{max}^2 - \xi_{max}}. \quad (4.64)$$

Il est intéressant de remarquer que la valeur seuil,  $\xi_{th}$ , du paramètre de la frustration, au-dessus de laquelle apparaît la transition en deux étapes, ne dépend que de  $\kappa = \frac{B}{A}$ , à travers l'expression (4.30). On doit exclure la valeur positive de la racine car cela nous amène à une

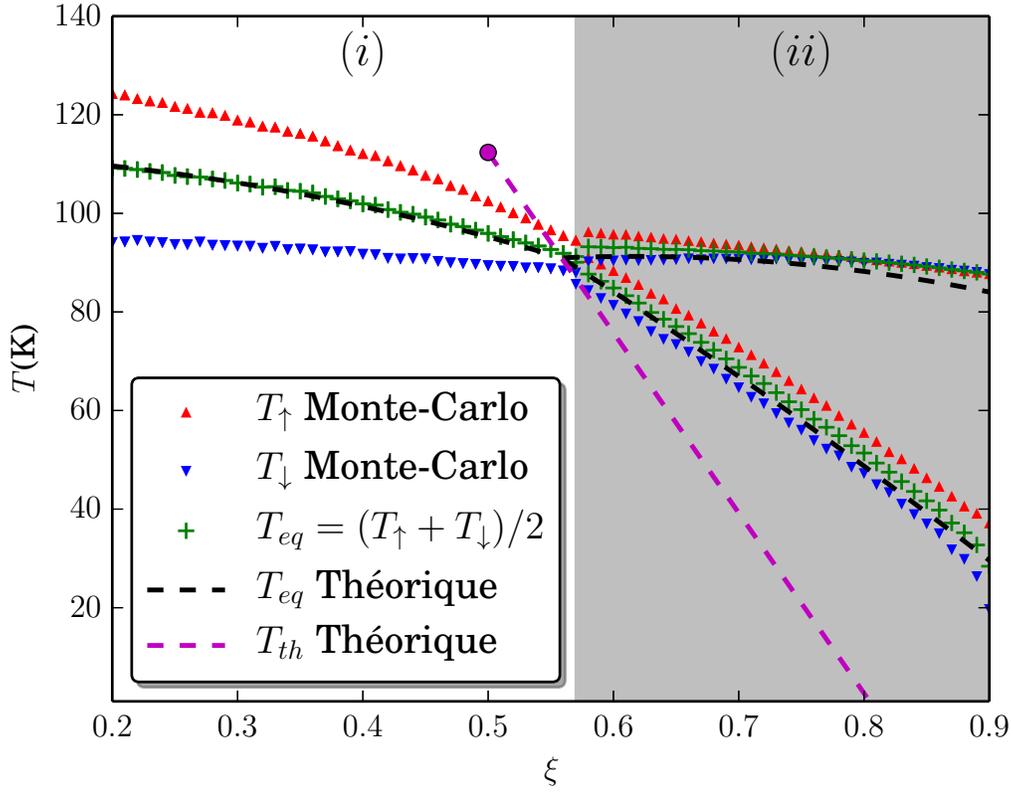


FIGURE 4.13 – Diagramme de phases, température de transition en fonction du paramètre de frustration,  $\xi$ , montrant l’existence de deux régions. Pour chaque valeur de  $\xi$ , une simulation MC en température a été réalisée. La région (i) pour  $\xi < \xi_{th}$ , la transition de phase a lieu entre les états HS et LS, au chauffage avec une valeur  $T_{\uparrow}$  (triangles rouges) et au refroidissement avec  $T_{\downarrow}$  (triangles bleus inversés). Les croix vertes représentent la température de transition  $T_{eq} = (T_{\downarrow} + T_{\uparrow})/2$  des simulations MC et la ligne discontinue noire l’approximation analytique donnée par les équations (4.43), (4.58) et (4.61) prédisant une valeur seuil  $\xi_{th} \approx 0.57$  (4.64). La région (ii) pour  $\xi > \xi_{th}$ , est le domaine des transitions en deux étapes. La droite en pointillés violette représente la température de bifurcation en fonction du paramètre de frustration de bifurcation pour les possibles valeurs de  $\kappa > 0$  (voir texte).

valeur du paramètre de frustration supérieure à sa valeur limite  $\xi_{th}^+ > \xi_{max}$ . L’autre condition importante pour l’existence de ce point de bifurcation est qu’il soit réel, c’est-à-dire que  $\xi_{max} > 1$ . Cette condition est respectée pour toutes les valeurs de  $A$  et  $B$ . Cela nous permet donc d’en déduire qu’il y aura toujours une valeur  $\xi > \xi_{th}$  où le désaccord entre les distances d’équilibre pv et sv permet produire un plateau antiferro-élastique entre les états HS et LS. La

température où apparaît la bifurcation  $T_{th}(\xi = \xi_{th})$  est calculée en injectant l'expression de  $\xi_{th}$  (4.64) dans l'équation (4.43), ce qui nous donne

$$T_{th}(\xi_{th}) = \frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} - \frac{2A\delta_R^2}{k_B \ln g} (2\xi_{th} - 1). \quad (4.65)$$

Nous avons déjà fait remarquer que la valeur de frustration ‘‘critique’’,  $\xi_{th}$ , (4.64) ne dépend que de  $\kappa$ . Cela indique qu'il existe une valeur maximale pour le rapport  $\kappa$  pour laquelle  $T_{th}(\xi_{th}) = 0$ , ce qui est obtenu pour

$$\kappa_{max} = \frac{\frac{2\Delta_0}{A\delta_R^2}}{\left(1 - \frac{\Delta_0}{A\delta_R^2}\right)^2}. \quad (4.66)$$

Pour les valeurs des paramètres utilisés, on évalue la valeur ‘‘critique’’  $\xi_{th} \sim 0.805$  et la valeur maximale du rapport entre les constantes élastiques  $\kappa_{max} \sim 8.07$  à partir de laquelle il n'y a plus de région de transition en deux étapes.

Cette prévision analytique (4.62) est en bon accord avec la valeur  $\xi_{th} \approx 0.57$  trouvée par la simulation MC, représentée dans le diagramme de phase de la figure 4.13. Celle-ci contient la dépendance des températures de transition en fonction de  $\xi$ , ainsi que les prédictions analytiques (lignes noires discontinues) et les résultats MC (triangles et croix). Les triangles bleus (respectivement rouges) correspondent aux passages de la phase HS vers la phase LS :  $T_\downarrow$  (respectivement LS vers la phase HS :  $T_\uparrow$ ) des températures de transition de l'hystérésis thermique MC tandis que les croix représentent les températures d'équilibre, obtenues comme

$$T_{eq} = \frac{T_\downarrow + T_\uparrow}{2}. \quad (4.67)$$

Un excellent accord est trouvé entre les prévisions analytiques et les simulations MC, même si on remarque une petite déviation pour des valeurs importantes  $\xi$ . Ainsi, en fonction des valeurs de  $\xi$ , trois régions peuvent être identifiées dans le diagramme de phase : (i) une seule étape de transition du premier ordre pour  $0 < \xi < 0.57$ , (ii) une région de transition en deux étapes

pour  $0.57 < \xi < 1$ , où la largeur thermique du plateau est donné par

$$\Delta T_p = \frac{64Ba_1^2}{k_B \ln g} (\xi^2/\xi_{max} - 2\xi + 1), \quad (4.68)$$

et finalement, une dernière région qui n'est pas montrée dans la figure de transitions incomplètes pour  $\xi > \xi_{inc}$ , qu'on étudie en détail dans la section III.

### III Transition incomplète et émergence de structures complexes

L'augmentation du paramètre de la frustration  $\xi$  transforme le comportement thermique d'une transition en deux étapes à une transition incomplète, comme on le voit dans la figure 4.15. Ceci est la conséquence du ralentissement de l'activation thermique ce qui augmente considérablement le temps de vie des états métastables HL, ou tout simplement parce que la température de transition entre les états HL et LS devient inférieure ou égale à zéro. Cette situation est obtenue sur la figure 4.15 pour les valeurs de  $\xi = 1.0$  et  $1.5$ .

On peut considérer qu'à l'équilibre une transition en deux étapes devient une transition incomplète lorsque  $T_{LS \leftrightarrow HL}(\xi) \leq 0$ . Ceci permet de trouver une valeur seuil,  $\xi_{inc}$ , qui se trouvera au-dessus du seuil de la transition de spin est incomplète car elle ne tient pas compte des effets cinétiques.

Tant que nous ne disposons pas d'une expression analytique pour  $T_{HL \rightarrow LS}$ , qui représente la température de la branche descendante du cycle d'hystérésis, on ne peut qu'approcher la valeur seuil du paramètre de frustration  $\xi_{inc}$  en considérant la température de transition à l'équilibre (voir figure 4.14) par la relation  $T_{LS \leftrightarrow HL} = 0$  (4.62) au lieu de  $T_{HL \rightarrow LS}(\xi) = 0$ , ce qui donne

$$\frac{2\Delta_0}{k_B \ln g} - \frac{4\kappa A \delta_R^2 \xi^2}{k_B \ln g (1 + 2\kappa)} - \frac{2B\delta_R^2}{k_B \ln g} \left( \xi^2 \frac{2\kappa}{1 + 2\kappa} - 2\xi + 1 \right) = 0. \quad (4.69)$$

L'expression analytique de  $\xi_{inc}$  est ensuite obtenue comme :

$$\xi_{inc} = -\frac{1 + 2\kappa}{2(1 - \kappa)} \pm \sqrt{\frac{1 + 2\kappa}{2(1 - \kappa)} \left( \frac{3}{2(1 - \kappa)} + \frac{\Delta_0}{B\delta_R^2} \right)} \quad (4.70)$$

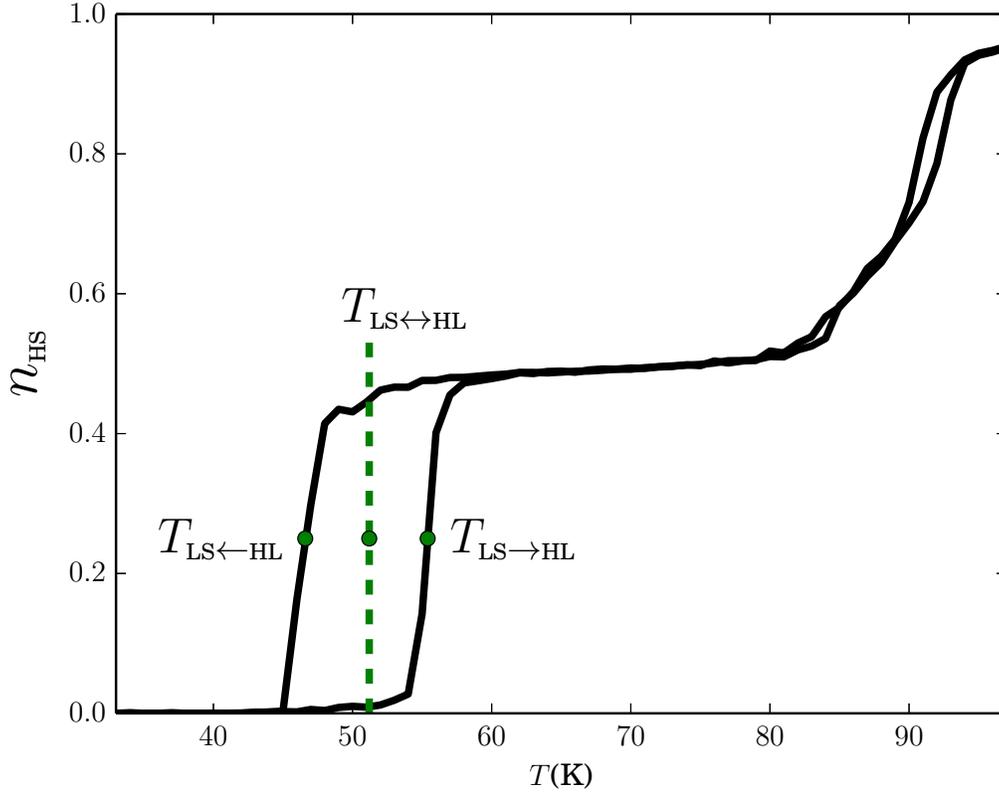


FIGURE 4.14 – Schéma signalant les différentes températures de la transition entre les phases HL et LS.

Avec nos valeurs de paramètres nous trouvons,  $\xi_{inc} = 1.045$  et  $\xi_{inc} = -3.331$ ; cette seconde valeur est ignorée pour des raisons évidentes.

Comme attendu, dans les résultats de simulations MC, la transition incomplète apparaît à une valeur de  $\xi$  inférieure à celle de  $\xi_{inc}$  de l'équation (4.70), car à très basse température, la configuration du système peut rester “gelée”, c'est-à-dire l'agitation thermique n'est pas suffisamment importante pour surmonter la barrière énergétique entre l'état métastable et l'état stable.

Dans le comportement de la fraction HS pour  $\xi=1.0$ , on peut observer l'apparition d'un plateau à  $n_{HS} \simeq 3/4$  autour de  $T \sim 90$  K qui est dû à l'existence d'une phase intermédiaire entre l'état HS et HL. En augmentant la valeur du paramètre de frustration, cette nouvelle phase entre l'état HS et HL émerge et devient stable à  $\xi=1.5$  à basse température.

La figure 4.16 permet de voir pour la valeur,  $\xi = 1$  à  $T = 10K$ , un domaine AF parfaitement ordonné spatialement. Nous avons représenté les distances longitudinales ( $d_x$ ) et transversales ( $d_y$ ) en pv, le long de la direction  $x$  pour la ligne “atomique”  $j = N_y/2$ . Les expressions de ces distances sont :

$$d_x = |\vec{r}_{i+1,j} - \vec{r}_{i,j}| \quad (4.71)$$

et

$$d_y = |\vec{r}_{i,j+1} - \vec{r}_{i,j}| \quad (4.72)$$

Ces distances dans l’état HL (montrées dans la figure 4.16), à l’exception des bords du cristal, correspondent parfaitement à la valeur déjà prédite  $R_{relax}^{LL}$  par l’équation (4.29), ce qui confirme la validité de l’approximation du réseau rigide pour cet état.

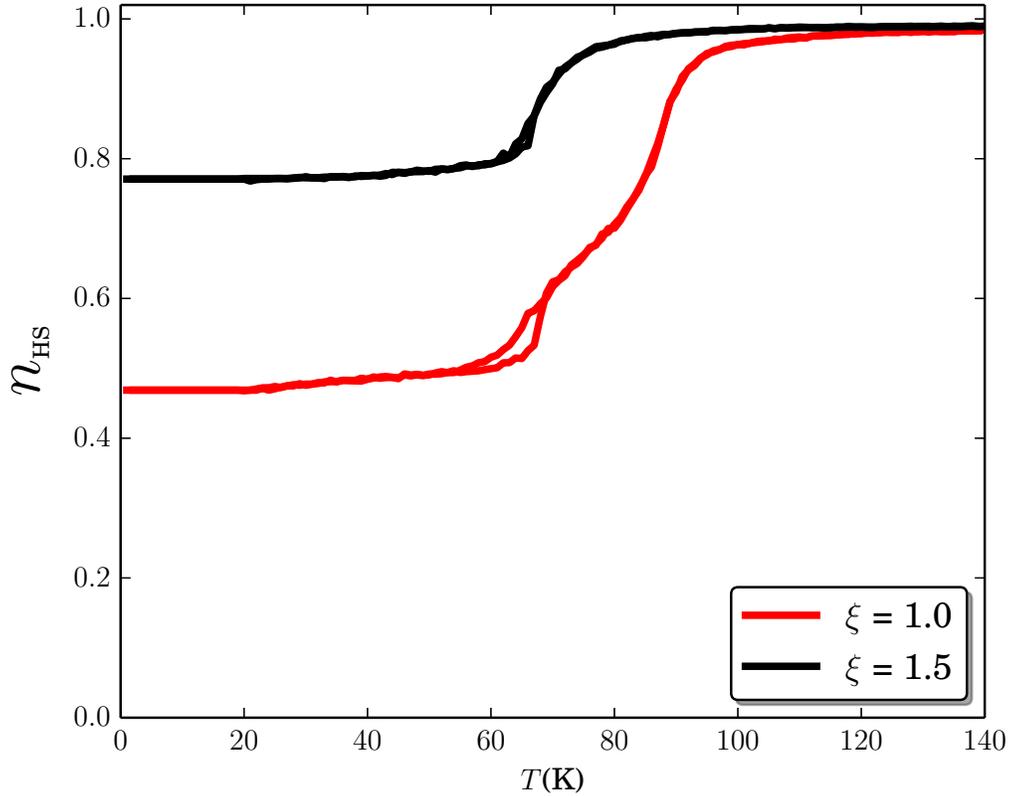


FIGURE 4.15 – Dépendance thermique de la fraction HS pour les valeurs de la frustration élastique  $\xi = 1.0$  (rouge) et  $\xi = 1.5$  (noir) montrant deux transitions incomplètes. Les paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 4.6.

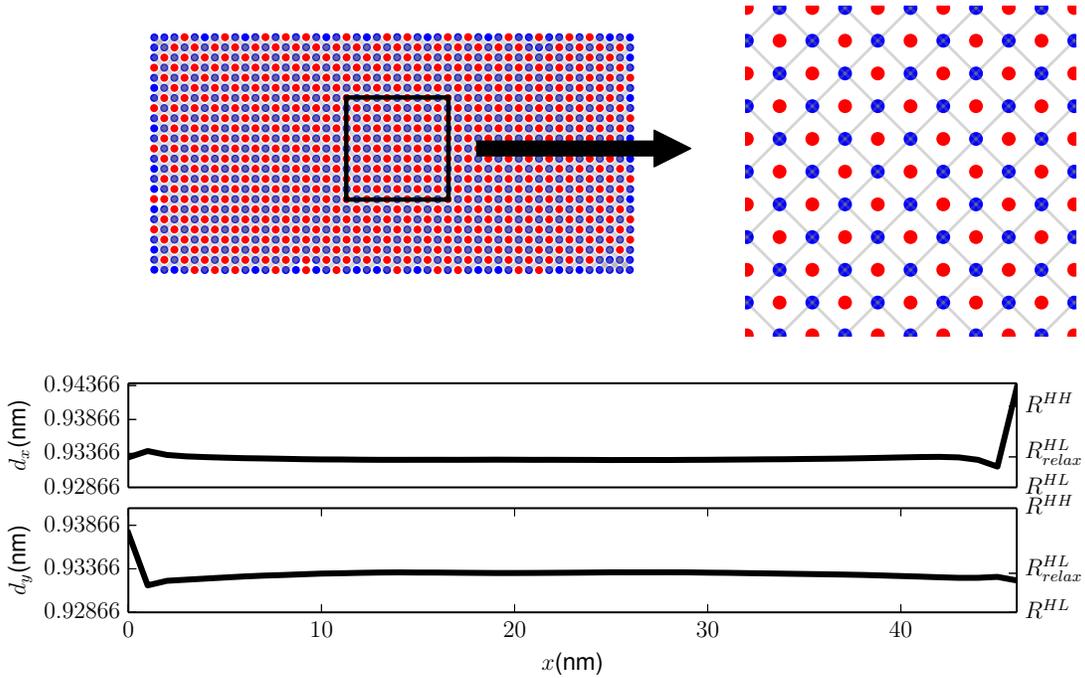


FIGURE 4.16 – Configuration électro-élastique du réseau pour  $\xi = 1.0$  à  $T = 10K$  correspondant à la figure 4.15. En haut, le code couleur est le suivant : LS  $\equiv$  bleu et HS  $\equiv$  rouge. À gauche une représentation de tout le cristal et à droite un agrandissement du carré. Les lignes en gris connectent les molécules LS pour mettre en évidence le mode d’organisation. En bas, les deux graphiques représentent l’évolution des paramètres de maille longitudinal  $d_x(x)$  et transversal  $d_y(x)$  le long de la direction  $x$  pour  $j = N_y/2$ .

Néanmoins, cette approximation n’est plus valide pour la nouvelle organisation spatiale trouvée dans la région de plateau  $n_{HS} \simeq 3/4$ . Un nouveau type d’organisation spatiale présentée dans la figure 4.17 est obtenue. Cette structure est difficilement prédictible analytiquement à partir de la simple analyse de l’énergie des différentes configurations de la maille élémentaire de la figure 4.10, car l’auto-organisation obtenue implique plusieurs mailles. Nous avons étudié les propriétés élastiques de l’état ordonné de la figure 4.17 en inspectant le comportement longitudinal et transversal des distances intermoléculaires, le long de la direction  $x$ . Les résultats sont résumés dans le bas de la figure 4.17, et indiquent clairement la présence de modulations élastiques spatiales périodiques pour les deux déformations. En particulier, nous remarquons que  $d_x(x)$  dépasse localement pour ses valeurs maximales les distances à l’équilibre ( $R^{HH}$ ) de l’état HS, ce qui dénote que, le réseau est sous tension pour les fortes valeurs du paramètre

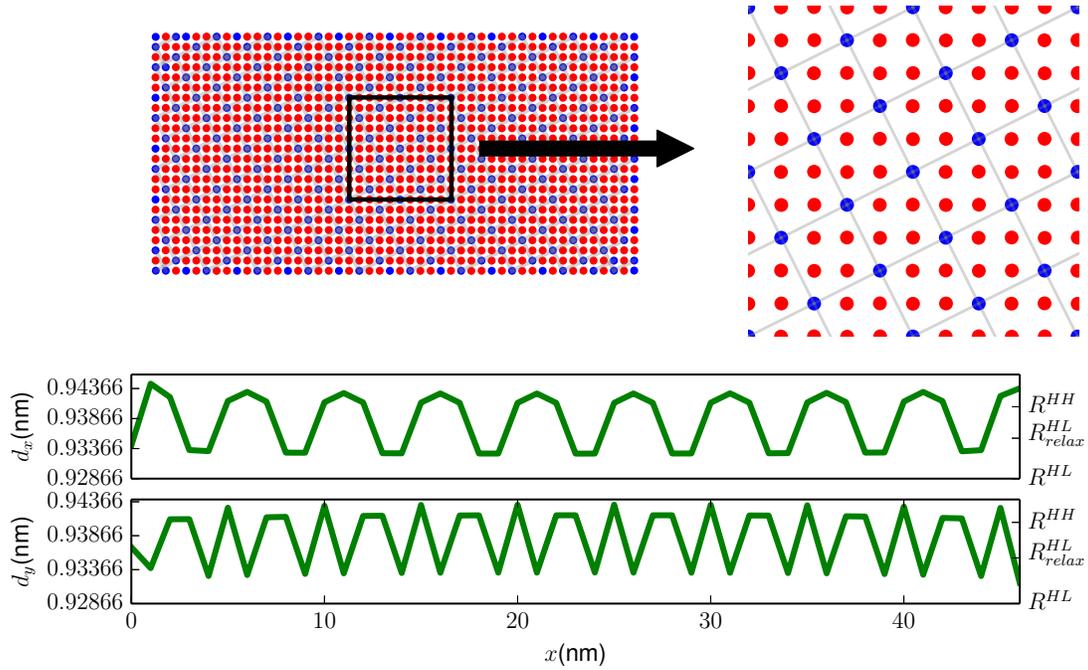


FIGURE 4.17 – Configuration électro-élastique du réseau pour  $\xi = 1.5$  à  $T = 10K$  correspondant à la figure 4.15. En haut, le code couleur est le suivant : LS≡bleu et HS≡rouge. À gauche une représentation de tout le cristal et à droite un agrandissement du carré. Les lignes en gris connectent les molécules LS pour mettre en évidence le mode d’organisation. En bas, les deux graphiques représentent l’évolution des paramètres de maille longitudinal  $d_x(x)$  et transversal  $d_y(x)$  le long de la direction  $x$  pour  $j = N_y/2$ .

de frustration  $\xi$ . Si nous inspectons en détail la forme de la courbe rouge de la figure 4.15, nous voyons la présence d’un second plateau autour de  $T \simeq 80K$ , annonçant la présence de la deuxième phase de stabilisation dans le plateau de la courbe noire pour  $\xi = 1.5$ . Nous avons vu que la température de transition LS $\leftrightarrow$ HL est une fonction de  $\xi$  (4.61). L’augmentation de la frustration fait abaisser la température de transition ce qui fini par conduire à une transition incomplète.

### III.1 Transition multi-étapes en fonction de la frustration

On a montré jusqu’à présent, deux types d’organisation HS et LS obtenues grâce aux simulations MC en balayant la température avec différentes valeurs de la frustration, HL et HHHHL ( $H^4L$ ), dans les figures 4.16et 4.17. Mais, comme on va le voir tout de suite, il existe

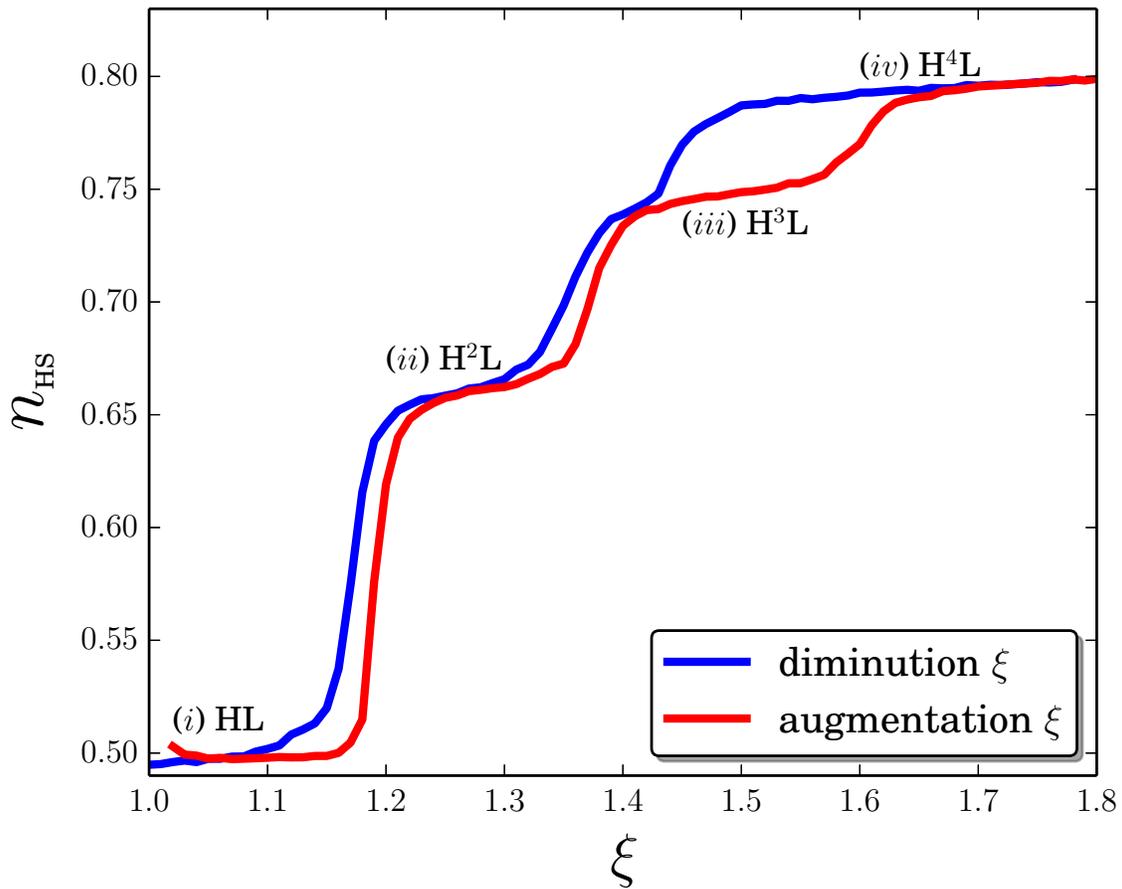


FIGURE 4.18 – Dépendance de la fraction HS en fonction du paramètre de frustration  $\xi$ . Les simulations MC ont été réalisées à  $T=40\text{K}$ . Les différents plateaux marqués HL,  $\text{H}^2\text{L}$ ,  $\text{H}^3\text{L}$  et  $\text{H}^4\text{L}$  correspondent aux configurations spatiales montrées dans les figures 4.16, 4.19, 4.20 et 4.17 respectivement.

d'autres phases d'organisation plus compliquées que les simulations MC en température n'ont pas pu révéler.

Pour rechercher des modes d'organisation plus complexes, nous avons réalisé une simulation MC isotherme à  $T=40\text{K}$  en balayant les valeurs de  $\xi$  (voir figure 4.18). Cette simulation utilise la configuration de la valeur de  $\xi$  précédente, pour diminuer le temps de calcul et pour nous permettre d'obtenir certaines configurations beaucoup plus difficiles d'accès en balayant les températures. Cette expérience numérique ne correspond pas à une expérience réalisable dans le laboratoire, à cause de la réutilisation de la configuration précédente lorsqu'on change la valeur

de  $\xi$ , si chaque  $\xi$  représente un complexe chimique différent. En revanche, une représentation de  $n_{\text{HS}} - \xi$  à basse température pour de différents matériaux pourrait être réalisée. D'un autre côté, la valeur de  $\xi$  pourrait être aussi contrôlée par une pression axiale ce qui permettrait en effet une expérience de ce type. Dans la figure 4.18, il y a 4 plateaux, le premier (i) et le dernier (iv) correspondent aux phases des figures 4.16 et 4.17. Les phases correspondant aux plateaux  $\text{H}^2\text{L}$  et  $\text{H}^3\text{L}$  n'ont pas été obtenues par les simulations MC en température exposées dans les sections précédentes.

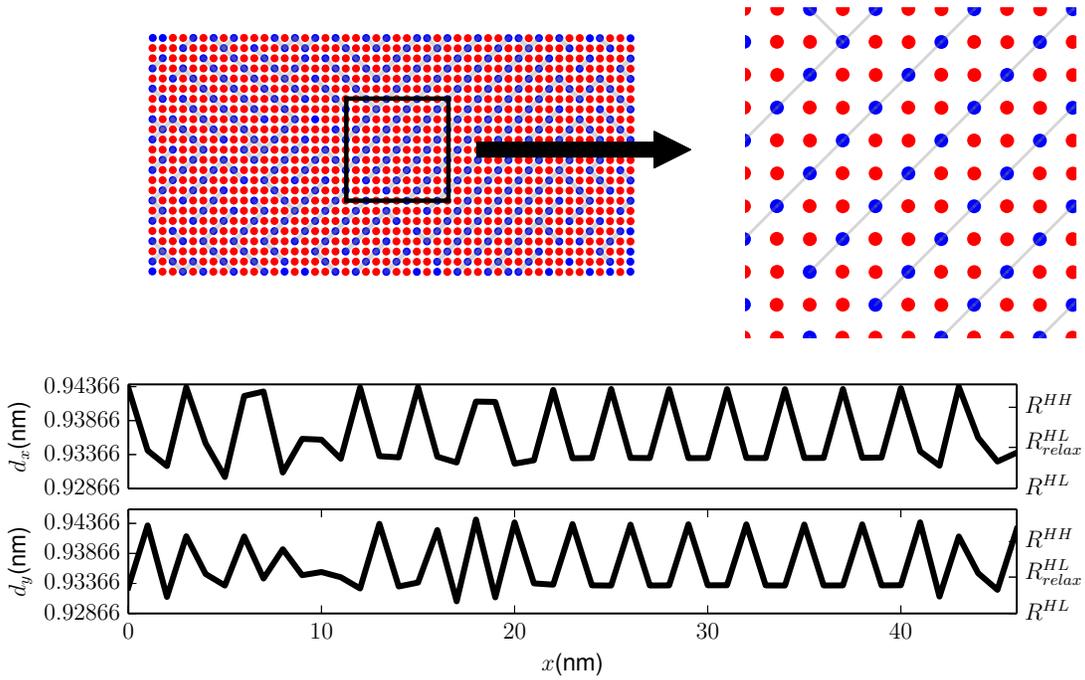


FIGURE 4.19 – Configuration spatiale du plateau noté (ii) de la figure 4.18 pour la valeur  $\xi = 1.35$ . En haut, la position des molécules est représentée par un cercle bleu lorsque la molécule est à l'état LS et rouge pour HS. À droite une représentation de tout le cristal et à gauche un zoom du carré. Les lignes grises connectent les molécules LS pour mettre en évidence la structure. Au-dessous, deux graphiques représentent le paramètre de maille longitudinal et transversal (haut et bas respectivement) à travers de la direction  $x$  à  $j = N_y/2$ .

La figure 4.19 montre la configuration spatiale du réseau dans le plateau  $\text{H}^2\text{L}$  de la figure 4.18. L'organisation dans la direction  $x$  est majoritairement du type  $\text{HHLHHL}$ , de même selon la direction  $y$ . En effet, dans les deux directions cette structure peut former des diagonales de

molécules LS avec deux orientations différentes et ce qui produit des parois d'antiphase formant des coins et des structures imbriquées.

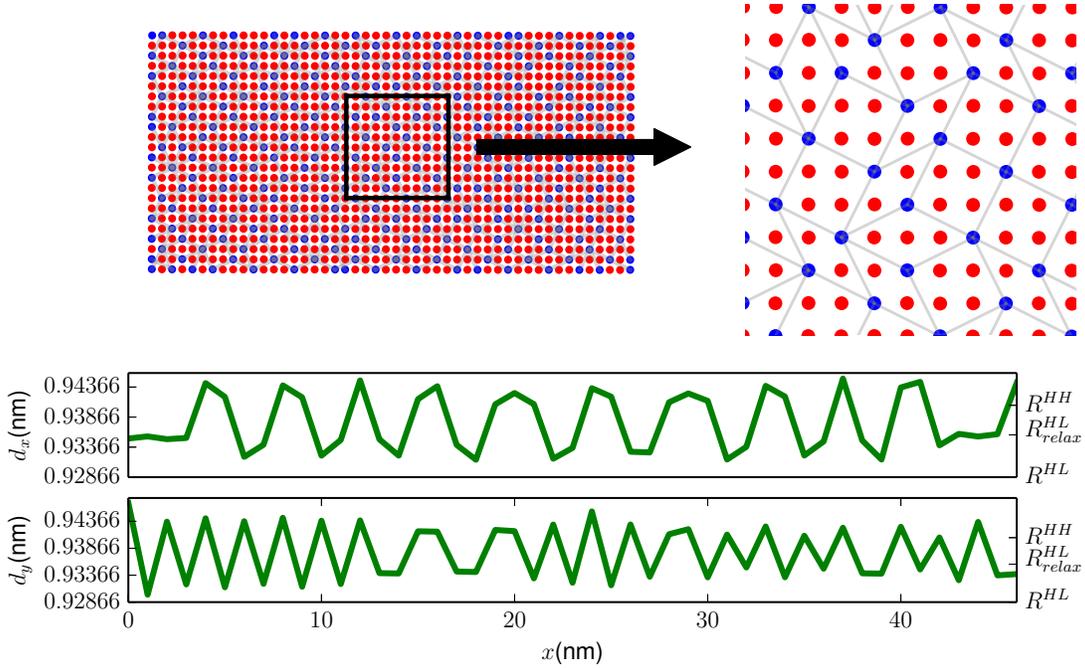


FIGURE 4.20 – Configuration spatiale du plateau noté (iii) de la figure 4.18 pour la valeur  $\xi = 1.5$ . En haut, la position des molécules est représentée par un cercle bleu lorsque la molécule est à l'état LS et rouge pour HS. À droite une représentation de tout le cristal et à gauche un zoom du carré. Les lignes grises connectent les molécules LS pour mettre en évidence la structure. Au-dessous, deux graphiques représentent le paramètre de maille longitudinal et transversal (haut et bas respectivement) à travers de la direction  $x$  à  $j = N_y/2$ .

La figure 4.20 présente l'organisation de spin correspondant au plateau (iii). Celle-ci est un peu plus difficile à voir. Les valeurs de la fraction HS et les structures spatiales en fonction du paramètre de frustration notés (i), (ii) et (iv) dans la figure 4.18 correspondent aux organisations HL, HHL et HHHHL. En conséquence, on pourrait établir que le plateau (iii) devrait correspondre à une organisation spatiale type HHHL, mais dû à l'isotropie des constantes élastiques et des paramètres de maille, le système à deux dimensions cherche à optimiser une configuration à trois molécules dans l'état HS pour chaque molécule dans l'état LS dans les deux directions d'espace et, en même temps, garder une fraction HS,  $n_{HS} \sim 3/4$ , ce qui implique

nécessairement un changement de “polarisation” dans une organisation complexe à 2D, comme on peut l’observer dans la figure 4.20.

## IV Description alternative de la frustration

Nous proposons ici une méthode alternative dans la manière d’introduire la frustration dans le système. Nous avons présenté dans la section II, une “frustration centrée sur l’état HS” et dont sa forme se décrit par l’équation (4.23). Reprenons l’équation (4.14) pour obtenir une description de la “frustration centrée sur l’état HL” où l’état HL est “non-frustré” pour  $\xi = 1$ .

Les mêmes raisonnements que ceux développés précédemment sont suivis pour trouver les équations de la description alternative de la frustration. On rappelle les expressions des équations (4.15) et (4.16) qui restent inchangées,

$$R_d(+1, +1, \xi=0) = \sqrt{2}R(+1, +1) \quad (4.73)$$

$$R_d(-1, -1, \xi=0) = \sqrt{2}R(-1, -1) \quad (4.74)$$

Dans cette description nous souhaitons que pour une valeur du paramètre de frustration  $\xi=1$ , la distance entre paires sv, HH et LL, soient égales à  $\sqrt{2}R^{\text{HL}}$ . Il faut donc changer l’expression des équations (4.17) et (4.18) par

$$R_d(+1, +1, \xi=1) = \sqrt{2}R(+1, -1) \quad (4.75)$$

$$R_d(-1, -1, \xi=1) = \sqrt{2}R(+1, -1). \quad (4.76)$$

Ici, bien évidemment, l’état HL est maintenant “non-frustré” pour  $\xi = 1$ .

L’expression de la fonction  $f$  dans la relation entre pv et sv (4.13) prend la forme suivante

$$f(s_i, s_k, \xi) = -\frac{\sqrt{2}}{4}(s_i + s_k)\delta_R\xi. \quad (4.77)$$

La recherche des distances pv relaxées dans les états LS et HS passe par la minimisation de l'énergie élastique d'un réseau rigide pour les états HS et LS, soit

$$\partial_x E_{elas}^{LS}|_{x=R_{relax}^{LL}} = 0 \quad \text{et} \quad \partial_x E_{elas}^{HS}|_{x=R_{relax}^{HH}} = 0, \quad (4.78)$$

ce qui conduit aux distances suivantes,

$$R_{relax}^{LL} = R^{LL} + \frac{\xi \delta_R}{2\xi_{max}} \quad \text{et} \quad R_{relax}^{HH} = R^{HH} - \frac{\xi \delta_R}{2\xi_{max}}. \quad (4.79)$$

La figure 4.21 présente les résultats des simulations numériques du comportement en température.

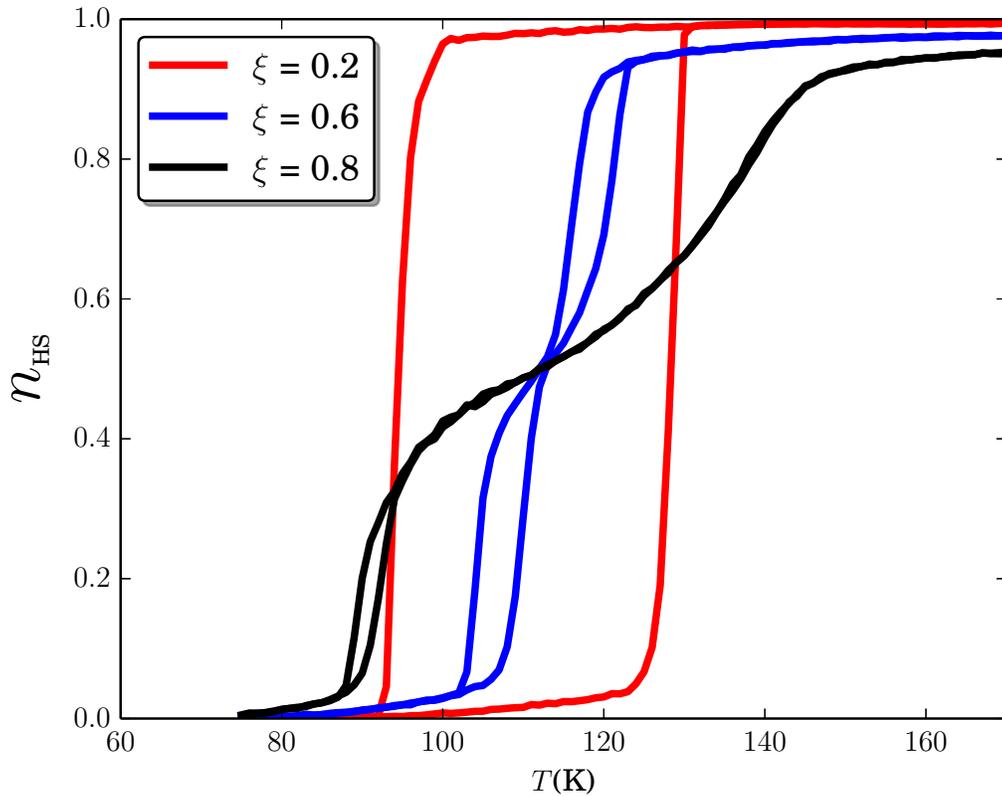


FIGURE 4.21 – Dépendance thermique de la fraction HS pour différentes valeurs de la frustration élastique  $\xi$ , montrant une transition du premier ordre (en rouge), une transition en deux étapes avec cycle d'hystérésis (en bleu) et une transition en deux étapes avec un large plateau autour de  $n_{HS} \sim 0.5$  (en noir).

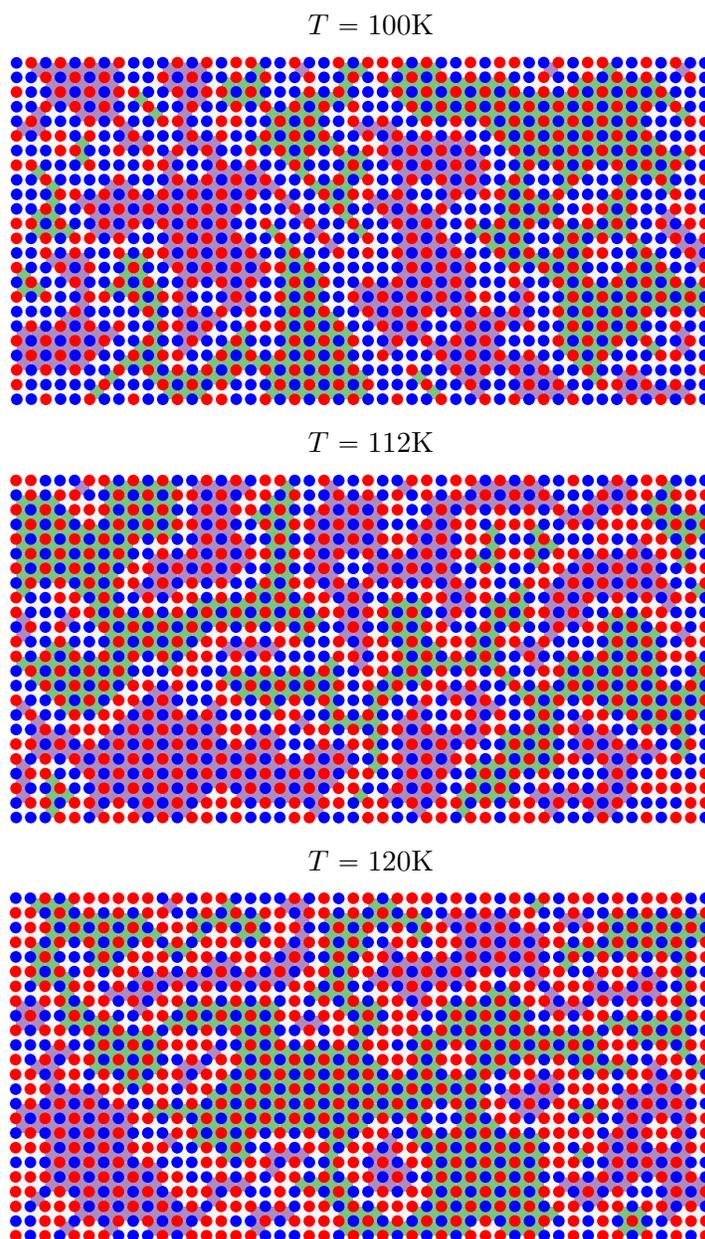


FIGURE 4.22 – Configurations spatiales du réseau pour trois températures lors du processus de refroidissement pour  $\xi = 0.8$  correspondant à la figure 4.21. La position des molécules est représentée par un cercle plein et la couleur indique l'état de spin : bleu  $\equiv$  LS et rouge  $\equiv$  HS. La surface entre quatre molécules est colorée en violet ou vert lorsqu'elles sont organisées antiferro-élastiquement. La couleur violette ou verte dépend de la "polarisation". Pour  $T=100\text{K}$  les parois d'antiphase sont majoritairement LS et pour  $T=120\text{K}$  les parois antiphases sont majoritairement HS.

La première différence remarquable par rapport à la figure 4.6 est qu'il n'y a pas de décalage de la température de transition en fonction de  $\xi$  comme on peut voir dans l'intervalle (i) du diagramme de phase de la figure 4.21. Techniquement cela s'explique par la disparition du terme indépendant du spin dans la nouvelle expression de la fonction  $f$ , en (4.77) en comparaison avec l'expression (4.23). Dans cette description les expressions de la température de transition et du champ de ligand effectif sont en effet,

$$T_{eq}(\xi) = \frac{2\Delta_0}{k \ln g} \quad \text{et} \quad h_i(\xi) = \Delta_0 - \frac{k_B T \ln g}{2}, \quad (4.80)$$

et ne montrent aucune dépendance en fonction de  $\xi$ . L'expression de la valeur du paramètre de frustration critique (à la bifurcation) reste inchangée, tout comme la valeur maximale du paramètre de frustration, mais la température de bifurcation est cette fois-ci constante,  $T_{th} = T_{eq}$ .

Le diagramme de phase  $T - \xi$  de la figure 4.23 est alors symétrique par rapport à  $T_{eq}$ . Pour cette description de la frustration, les deux états HS et LS sont frustrés mais pas l'état HL. Une augmentation de la frustration fait tendre les distances entre sv vers  $\sqrt{2}R_{HL}$ , la température de transition ne diminue plus en fonction de  $\xi$  (voir équation (4.80)). À cause de cela, une augmentation de la valeur du paramètre de frustration  $\xi$  ne suffit plus pour passer d'une transition de phase en deux étapes vers une transition incomplète. Néanmoins, une variation du champ de ligand effectif,  $\Delta_0 - k_B T \ln g$ , pourrait facilement conduire à une transition incomplète, ce qui est souvent observée expérimentalement lorsqu'on change la taille du ligand ou l'anion [4, 7, 19].

Nous avons donc réalisé des simulations MC avec les mêmes paramètres que pour la figure 4.21 sauf pour la valeur du champ de ligand qui a été abaissée à  $\Delta_0 = 100\text{K}$ , ce qui conduit bien à une transition incomplète comme montré dans la figure 4.24. On aurait pu bien évidemment augmenter la valeur de  $g$  pour obtenir les mêmes résultats.

Dans les transitions incomplètes de la figure 4.24 obtenues pour  $\xi = 0.7$  et  $\xi = 1.0$ , la structure électronique du cristal montre la même organisation AF (HLHL) que celle de la figure 4.16. Cependant, pour la valeur  $\xi = 1.5$  la modulation AF est de type HHLLHHLL comme on peut le

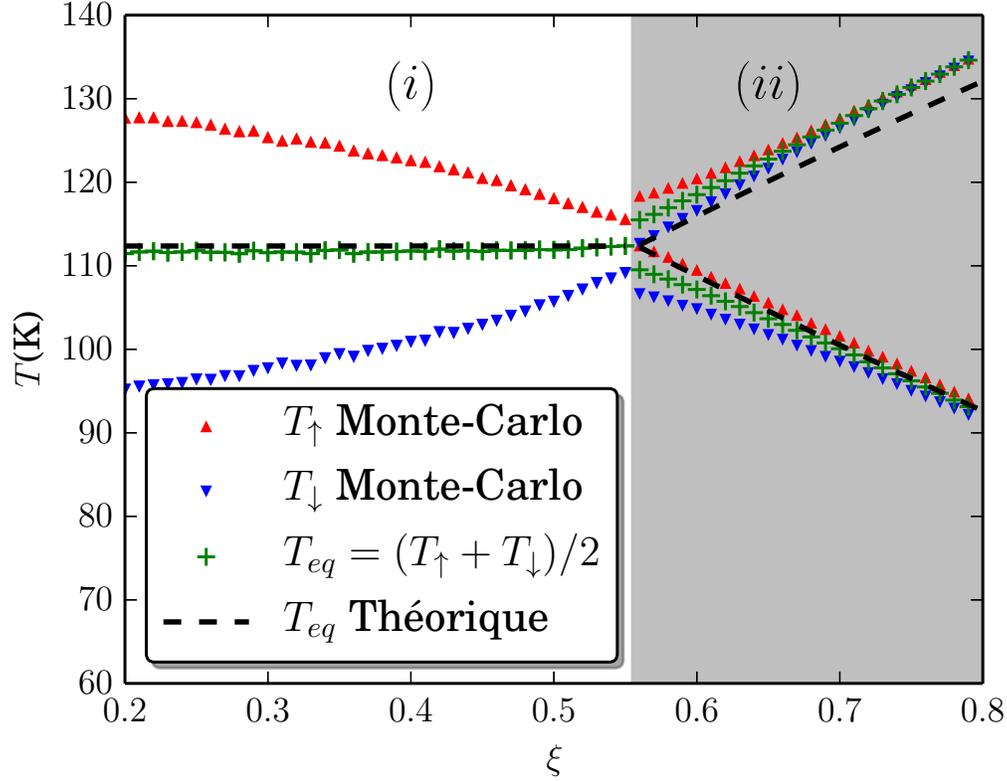


FIGURE 4.23 – Diagramme de phases, température de transition en fonction du paramètre de frustration. Pour chaque valeur de  $\xi$ , une simulation MC en température a été réalisée. La région (i) pour  $\xi < \xi_{th}$ , la transition de phase a lieu entre les états HS et LS, au chauffage avec une valeur  $T_{\uparrow}$  (triangles rouges) et au refroidissement avec  $T_{\downarrow}$  (triangles bleus inversés). Les croix vertes représentent la température de transition  $T_{eq} = (T_{\downarrow} + T_{\uparrow})/2$  des simulations MC et la ligne discontinue noire l'approximation analytique donnée par les équations (4.80), (4.58) et (4.61) prédisant une valeur seuil  $\xi_{th} \approx 0.57$  (4.64). La région (ii) pour  $\xi > \xi_{th}$ , est le domaine des transitions en deux étapes.

voir dans la figure 4.25. Cette organisation peut être orientée vers la direction  $x$  ou  $y$  indistinctement due à l'isotropie des constantes élastiques et des paramètres de maille. Il est important de préciser que  $d_y$  est calculé entre deux paires qui changent d'état,  $\dots \begin{matrix} H & L & H \\ H & L & H \end{matrix} \dots$ , à cause de cela, celle-ci varie entre les valeurs  $R^{HH}$  et  $R^{LL}$ . Si par contre elle était calculée sur une ligne inférieure ou supérieure où la configuration de spins est,  $\dots \begin{matrix} H & L & H \\ L & H & L \end{matrix} \dots$ , la distance  $d_y$  serait constante et égale à  $R^{HL}$

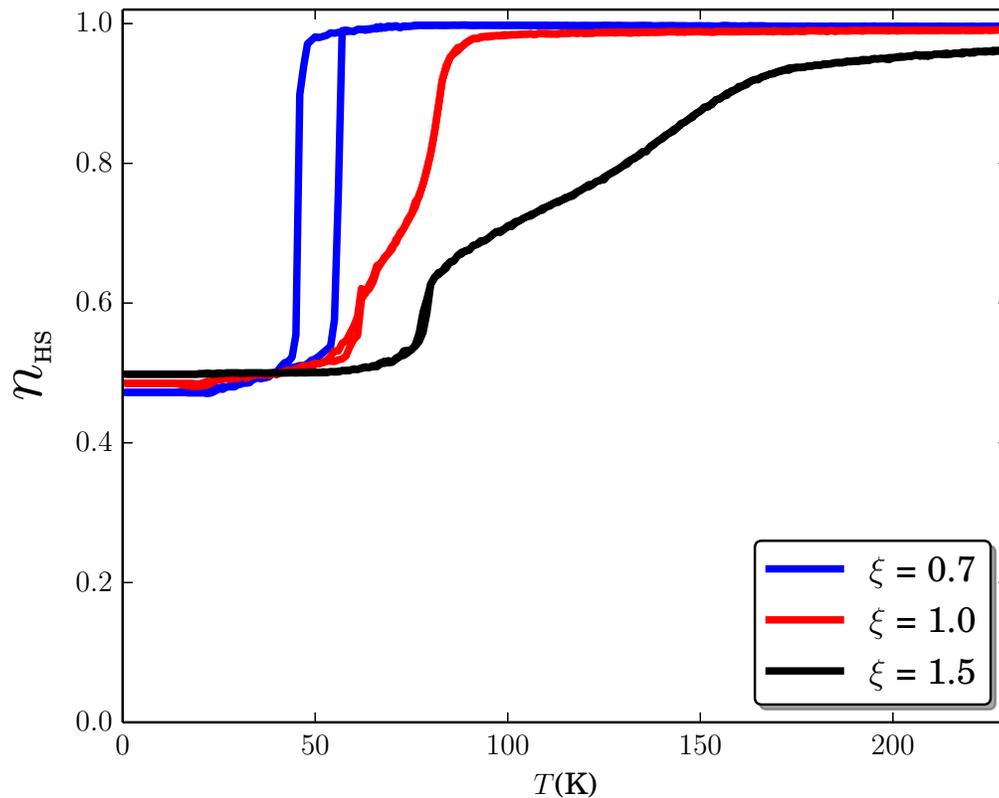


FIGURE 4.24 – Dépendance thermique de la fraction HS pour différentes valeurs de la frustration élastique  $\xi$ , pour les mêmes valeurs des paramètres que les simulations MC montrées dans la figure 4.21, excepté pour la valeur du champ de ligand,  $\Delta_0 = 100\text{K}$  (plus faible).

## Conclusion

Nous avons réussi à obtenir des transitions de phase en deux étapes induites thermiquement dans un modèle élastique cohérent, avec un seul paramètre de contrôle, pour des composés à transition de spin mononucléaire. L'ingrédient clé pour l'émergence d'une transition de spin en deux étapes est l'existence d'une frustration élastique dans le réseau due à la compétition entre les premiers et seconds voisins. Ce phénomène de transition en deux étapes, était jusqu'à maintenant modélisé seulement en utilisant des interactions type Ising antiferromagnétiques phénoménologiques et *ad-hoc* entre les espèces à transition de spin. Le modèle exposé ici en 2D, est élastique et tient compte de la variation de volume au cours du changement de spin avec une frustration élastique selon les seconds voisins, ce qui conduit à trouver l'ensemble

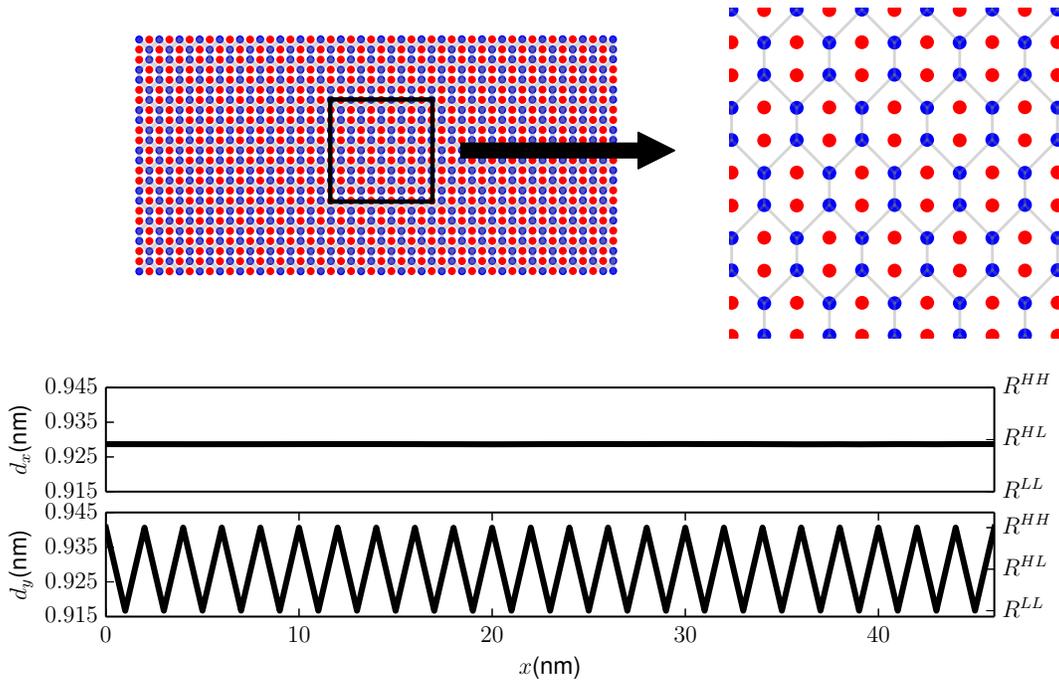


FIGURE 4.25 – Configuration spatiale pour  $\xi = 1.5$  à  $T = 10\text{K}$  de la figure 4.24 pour la description de la frustration centrée sur l'état HL. En haut, la position des molécules est représenté par un cercle bleu lorsque la molécule est à l'état LS et rouge pour HS. À droite une représentation de tout le cristal et à gauche un zoom du carré. Les lignes grises connectent les molécules LS pour mettre en évidence la structure. Au-dessous, deux graphiques représentent le paramètre de maille longitudinal et transversal (haut et bas respectivement) à travers de la direction  $x$  à  $j = N_y/2$ .

des comportements expérimentaux observés dans les systèmes à transition de spin dans la littérature : transition graduelle, abrupte, premier ordre avec hystérésis, transition en deux étapes et transitions incomplètes, en fonction la valeur du paramètre de frustration. L'analyse de l'organisation des espèces HS et LS dans le plateau a montré l'émergence de structures complexes antiferro-élastiques allant d'un simple arrangement en damier de la fraction HS modulées, accompagnée de distorsions modulées, en excellent accord qualitatif avec les récentes observations expérimentales de diffraction X. Nous avons fourni une étude analytique pour prédire les comportements limites et les intervalles de valeurs des paramètres qui peuvent être utilisés. La validité des approximations de cette étude est cependant limitée au cas d'un réseau rigide où la distance entre voisins est constante. Les structures plus complexes montrées dans

les dernières sections (comme HHL, HHHL, etc...) présentent modulations dans les distances intermoléculaires qui impliquent les seconds voisins et parfois même des voisins plus éloignés, ce qui complique leur prédiction.

Dans les systèmes réels, la frustration élastique peut être causée par l'existence de liaisons covalentes ou ioniques renforçant ou affaiblissant la rigidité du réseau dans certaines directions ainsi conduire à une brisure de symétrie. Dans ce chapitre, nous avons étudié le cas spécifique d'un réseau 2D rigide, dans lequel on a injecté une frustration contrôlée (par le paramètre  $\xi$ ) le long des diagonales avec deux possibilités de l'écriture de la fonction de frustration décrivant le comportement entre les distances à l'équilibre des molécules proches voisines et secondes voisines. Dans la première possibilité qu'on a adoptée, nous avons écrit le modèle de manière à maintenir l'état HS libre de toute frustration pour toute valeur du paramètre de contrôle  $\xi$  alors que l'énergie élastique de l'état LS augmente aussi tandis que celle de l'état AF diminue. L'autre possibilité qui a été testée est celle où la frustration affecte les états HS et LS symétriquement alors qu'elle diminue dans l'état AF.

Pour les deux descriptions utilisées de la compétition des distances à l'équilibre entre  $p_v$  et  $s_v$ , l'apparition d'un état intermédiaire stable provoquant une transition en deux étapes se réalise pour la même valeur du paramètre de frustration. Les différences dans le comportement thermique de ces deux descriptions est que pour celle où la phase HS est libre de frustration, elle présente un décalage en température de la transition en fonction de  $\xi$  tandis que pour celle où l'état HL est libre de frustration à  $\xi = 1$  la température de transition ne dépend pas de ce paramètre. L'origine de ce comportement a été expliquée dans les équations analytiques montrées. Dans le premier cas, l'énergie élastique de frustration n'est pas la même pour les états HS et LS ce qui induit un champ de ligand effectif élastique en fonction de  $\xi$ . Alors que dans le second cas, les énergies élastiques de frustrations des états HS et LS sont égales et le champ de ligand effectif élastique ne dépend pas du paramètre  $\xi$ . L'autre différence entre les résultats de deux descriptions est l'inclinaison du plateau en fonction de la température.

Ces résultats contrastent avec toutes les investigations théoriques précédentes sur la transition de spin multi-étapes, où le paramètre induisant la transition en deux étapes varie à la température de transition. De plus le terme qui apporte l'énergie élastique de frustration au

champ de ligand effectif est fonction des constantes élastiques, pour les  $p_v$  et  $s_v$ , donnant ainsi une expression pour la température de transition en fonction de la force d'interaction entre les molécules.

Notre étude a montré que, le modèle élastique présenté ici reproduit plusieurs situations observées expérimentalement, comme la transition en une étape du premier ordre, deux transitions d'étape ainsi que des transitions incomplètes. Dans le cas des transitions incomplètes obtenues pour des valeurs élevés de la frustration, un ordre spatial homogène ordonné des espèces HS et LS, émerge. Le type d'ordre AF et sa complexité dépendent les valeurs de  $\xi$ . Pour de relativement petites valeurs de  $\xi$ , une phase antiferro-élastique a été mise en évidence en excellent accord avec les observations expérimentales, tandis que pour une forte frustration des organisations plus complexes ont été trouvées, dans lesquelles une modulation spatiale des distances des longueurs de liaison a été découverts, ici aussi en excellent accord avec très récentes mesures de diffraction par rayon X. Une riche variété de structures complexes a été trouvée et exposée dans ce chapitre si bien que tous les états n'ont pas été obtenus par un processus numérique reproductible expérimentalement comme les résultats d'une variation de  $\xi$  à température constante. Néanmoins, une recherche systématique des valeurs des paramètres pourrait, sans doute, retrouver ces phases HHL et HHHL complexes dans le cadre d'une simulation MC du comportement thermique.

Nous avons montré qu'un système purement élastique peut décrire le comportement en température d'un composé à transition de spin présentant une transition en deux étapes comme conséquence du rapport entre la relation de ses premiers et deuxièmes voisins. On a présenté ce rapport en fonction d'un paramètre de contrôle nous permettant aussi de trouver les conditions pour que le système présente un comportement critique et de bifurcation entre les différents types de transition en température. Une extension du modèle en ajoutant la relation avec un troisième voisin mènera à de nouvelles structurations pour les transitions de spin à plusieurs étapes dans le plateau, et aussi à l'apparition de structures ordonnées plus complexes. D'autres structures pourraient émerger avec le passage en 3D où il apparaît quatre autres diagonales dans les faces du cubes et une diagonale à l'intérieur du cube (3<sup>ème</sup> voisin). Dans cette étude nous avons gardé les constantes élastiques et les distances à l'équilibre isotropes dans les directions

$x$  et  $y$ ; ajouter une anisotropie pourrait conduire à l'apparition de nouvelles structures ou stabiliser l'une des phases possibles de certaines structures déjà présentées. Par ailleurs, les constantes élastiques elles-mêmes pourraient dépendre de l'état de spin (plus forts dans l'état LS), ce qui montre bien toutes les possibilités qui seront explorées avec la recherche de structures incommensurables dans des travaux futurs.

## Références

- [1] M. Paez-Espejo, M. Sy, and K. Boukheddaden, "Elastic frustration causing two-step and multistep transitions in spin-crossover solids : Emergence of complex antiferroelastic structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 9, pp. 3202–3210, 2016, pMID : 26860531. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b00049>
- [2] P. Gütllich and A. Hauser, "Thermal and light-induced spin crossover in iron(ii) complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 97, pp. 1 – 22, 1990. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010854590800766>
- [3] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, "Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids : Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 014111, Jan 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.014111>
- [4] J.-F. Letard, "Photomagnetism of iron(ii) spin crossover complexes-the t(liesst) approach," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 2550–2559, 2006. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/B603473J>
- [5] S. Bonnet, M. A. Siegler, J. S. Costa, G. Molnár, A. Bousseksou, A. L. Spek, P. Gamez, and J. Reedijk, "A two-step spin crossover mononuclear iron (II) complex with a [HS-LS-LS] intermediate phase," *Chem. Commun.*, no. 43, pp. 5619–5621, 2008. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1039/B811746B>

- [6] S. Bonnet, G. Molnár, J. Sanchez Costa, M. A. Siegler, A. L. Spek, A. Bousseksou, W.-T. Fu, P. Gamez, and J. Reedijk, “Influence of sample preparation, temperature, light, and pressure on the two-step spin crossover mononuclear compound  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ ,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1123–1136, 2009. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1021/cm803414q>
- [7] G. Molnár, T. Guillon, N. O. Moussa, L. Rechinat, T. Kitazawa, M. Nardone, and A. Bousseksou, “Two-step spin-crossover phenomenon under high pressure in the coordination polymer  $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,” *Chemical Physics Letters*, vol. 423, no. 1–3, pp. 152 – 156, 2006. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406003927>
- [8] N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J.-F. Létard, and C. J. Kepert, “Hysteretic three-step spin crossover in a thermo- and photochromic 3D pillared hofmann-type metal-organic framework,” *Angewandte Chemie*, vol. 124, no. 40, pp. 10 301–10 305, 2012. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204387>
- [9] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Ising-like model for the two-step spin-crossover,” *Journal de Physique I*, vol. 2, no. 7, pp. 1381–1403, 1992. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1051/jp1:1992217>
- [10] A. Bousseksou, F. Varret, and J. Nasser, “Ising-like model for the two step spin-crossover of binuclear molecules,” *Journal de Physique I*, vol. 3, no. 6, pp. 1463–1473, 1993. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1051/jp1:1993191>
- [11] K. Boukheddaden, J. Linares, E. Coddjovi, F. Varret, V. Niel, and J. A. Real, “Dynamical ising-like model for the two-step spin-crossover systems,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 7103–7105, 2003. [Online]. Available : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/93/10/10.1063/1.1540038>
- [12] J. Nasser, K. Boukheddaden, and J. Linares, “Two-step spin conversion and other effects in the atom-phonon coupling model,” *The European Physical Journal B - Condensed*

- Matter and Complex Systems*, vol. 39, no. 2, pp. 219–227, 2004. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2004-00184-y>
- [13] M. Nishino and S. Miyashita, “Effect of the short-range interaction on critical phenomena in elastic interaction systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 014108, Jul 2013. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.014108>
- [14] F. Setifi, C. Charles, S. Houille, F. Thétiot, S. Triki, C. J. Gómez-García, and S. Pillet, “Spin crossover (SCO) iron(II) coordination polymer chain : Synthesis, structural and magnetic characterizations of  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\mu - \text{M}(\text{CN})_4)]$  (M = PtII and NiII),” *Polyhedron*, vol. 61, pp. 242 – 247, 2013. [Online]. Available : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538713004592>
- [15] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 796–14 805, Dec 2000. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14796>
- [16] M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, “Structure-driven orientation of the high-spin–low-spin interface in a spin-crossover single crystal,” *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 29, pp. 7669–7672, 2014. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403971>
- [17] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, and H.-B. Bürgi, “Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound—uncovering the nature of the intermediate phase of  $[\text{Fe}(2 - \text{pic})_3]\text{Cl}_2\text{-EtOH}$ ,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 32, pp. 3825–3830, 2003. [Online]. Available : <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200351834>
- [18] S. Pillet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, and P. Guionneau, “Multimetastability, phototrapping, and thermal trapping of a metastable commensurate superstructure in a Fe(II) spin-crossover compound,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 6, p. 064106, 2012. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.064106>

- [19] E. Collet, H. Watanabe, N. Bréfuel, L. Palatinus, L. Roudaut, L. Toupet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, P. Fertey, S. Ravy, B. Toudic, and H. Cailleau, “Aperiodic spin state ordering of bistable molecules and its photoinduced erasing,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 257206, Dec 2012. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.257206>
- [20] R. A. Bari and J. Sivardière, “Low-spin-high-spin transitions in transition-metal-ion compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4466–4471, Jun 1972. [Online]. Available : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4466>

# Conclusion

Au cours de ces travaux nous avons tenté d'apporter des éléments théoriques à la fois dans la description par des modèles macroscopiques et microscopiques des aspects spatio-temporels, statistiques et thermiques permettant de comprendre et reproduire les observations expérimentales récentes, et de prédire de nouveaux comportements dans la thématique de la transition de spin.

Nous avons prouvé la validité de l'équation de réaction-diffusion (RD) pour décrire le comportement macroscopique des cristaux à transition de spin dans le cycle d'hystérésis thermique lors de la transition de phase du premier ordre. Cette description est d'autant plus valide que les effets élastiques à la transition (changement de volume) sont faibles. Le modèle de RD présenté ici est développé à partir de l'Hamiltonien du modèle d'Ising. Un Hamiltonien plus complet tenant compte des interactions élastiques entre les molécules à transition de spin pourrait être utilisé dans les travaux futurs. Néanmoins, cette première approche simple a permis de capturer la complexité des phénomènes observés expérimentalement.

Nous avons modélisé sous forme de système d'équations différentielles les effets photothermiques dans les cristaux de composés à transition de spin. Une analyse de tous les comportements possibles dus au couplage de ces équations non-linéaires a été réalisée. Cela nous a conduit à établir les conditions nécessaires pour l'observation des effets autocatalytiques dans un matériau présentant une bistabilité thermique et des absorptions optiques différentes dans chaque état de spin. Les conditions expérimentales permettant de réaliser cette prédiction théorique sont très difficiles à atteindre à cause de la difficulté à contrôler l'écart entre la tem-

pérature du bain et de l'échantillon, chauffé par la lumière. Mais d'autres effets sous conditions moins extrêmes, comme les oscillations amorties, ont été déjà observés.

Le modèle élastique a encore beaucoup de secrets à nous révéler qui à coup sûr aideront à mieux comprendre le rôle essentiel de l'élasticité et couplage magnéto-élastique dans le phénomène de la transition de spin. Ici, nous avons exposé les divers comportements obtenus via la compétition entre les distances à l'équilibre des premiers et seconds voisins, ce qui engendre une frustration élastique. La frustration élastique s'est révélée comme le paramètre responsable de l'apparition d'une phase antiferro-élastique dans un plateau provoquant une transition en deux étapes ou incomplète. Mais celle-ci s'est révélée beaucoup plus riche et a permis l'obtention de structures organisées ponctuées de désordre, dont la complexité en fait tout l'intérêt. Ces motifs organisés de l'état de spin, avec une périodicité allant jusqu'à 5 molécules émergent d'une variation spatiale du paramètre de réseau, périodique ou apériodique, ce qui pourrait être la clé de la compréhension des phases incommensurables trouvées récemment expérimentalement par divers auteurs.

La perspective générale de ces travaux se situe, en partie, dans la combinaison de ces trois aspects de façon à utiliser le traitement ayant permis d'obtenir l'équation de réaction diffusion à partir de l'Hamiltonien élastique avec la frustration tenant compte les effets photothermiques et optiques à basse température, conduisant ainsi à un modèle macroscopique le plus complet possible. D'un autre côté la méthode utilisée pour obtenir l'équation de réaction-diffusion est déterministe ce qui rend impossible l'apparition de la nucléation-croissance qui est ajouté comme défaut initial pour provoquer la transition. Il serait donc tout à fait souhaitable d'étendre le formalisme en y intégrant du bruit stochastique du type équation de Langevin, ce qui est assez classique. Il sera cependant intéressant de tenir compte d'un éventuel changement de symétrie à la transition. Ce qui n'est pas simple à introduire dans un modèle macroscopique. Ainsi, la description atomistique par Monte Carlo, bien que limitée, a du mérite quand il s'agit de tenir compte de la structure microscopique. Un modèle multiéchelle cohérent, à partir d'un seul Hamiltonien, permettra mieux décrire le phénomène dans sa globalité en profitant au mieux des deux approches précédentes.

# Annexes



## Annexe A

# Méthode Monte-Carlo Metropolis parallèle

Cette annexe est dédiée aux aspects techniques des codes numériques utilisés dans la thèse pour les études la méthode de Monte-Carlo présentées dans le chapitre 4.

La simulation numérique est devenue la troisième *pâte* de la recherche scientifique pour stabiliser l'équilibre entre la théorie et l'expérience.

Les études spécialisées sont toujours encadrées dans le domaine des mathématiques appliqués, mais la simulation numérique est un outil indispensable pour le physicien théorique et expérimental depuis l'apparition des premiers ordinateurs modernes. Elle est devenue une expertise propre et bien différente de l'expérience et la théorie, peu de physiciens se considèrent eux même uniquement experts en physique numérique comme c'est le cas pour la physique théorique ou expérimentale. Ces trois techniques ont besoin d'expertises séparées qui doivent être combinées pour la compréhension des phénomènes physiques.

Les simulations physiques peuvent être considérées comme des expériences numériques, et il vient très vite à l'esprit, d'établir un parallèle entre l'écriture d'un code numérique de haute performance et robuste, et le montage et le calibrage d'une expérience de laboratoire. C'est un effort, souvent à la charge à toute une équipe, de préparer un code exécutable sur un cluster ou super-ordinateur. Depuis peu, nos ordinateurs de bureau sont devenus des "super-ordinateurs"

avec plusieurs coeurs, et on doit utiliser donc les mêmes outils de programmation distribuée qu'avec les clusters spécialisés pour la recherche MPI, openMP, CUDA... pour profiter pleinement de toute la puissance dont dispose notre machine.

CUDA [1] est un langage basé sur C pour réaliser des calculs numériques sur les cartes graphiques NVIDIA. Il est utilisé dans tous les domaines de la recherche académique et industriel. Les cartes graphiques contiennent des centaines de coeurs (avec une mémoire partagée très réduite) comparé aux processeurs généralistes qui ont l'ordre de la dizaine de coeurs. Cette mémoire est partagée par tous les coeurs de la carte graphique ce qui présente un paradigme de programmation différent de celle de MPI où chaque unité de calcul n'a accès qu'à une partie de l'information du problème à résoudre. La problématique la plus importante pour améliorer la performance d'un code CUDA est la communication entre la mémoire généraliste du processeur et la carte graphique.

Jusqu'à présent l'utilisation de ce langage était restreinte aux calculs Monte-Carlo pour la simple raison de l'absence d'un générateur solide de numéros aléatoires qui est maintenant présent dans les dernières versions du compilateur avec la bibliothèque cuRand [2].

## I Méthode Monte-Carlo Metropolis séquentielle

La méthode de Monte-Carlo (MC) Metropolis est une méthode stochastique permettant d'obtenir une approximation de la fonction de partition, ou une autre variable thermodynamique qui pourrait être obtenue à partir d'elle. Nous avons appliqué cette méthode pour obtenir la fraction HS en fonction de la température. Néanmoins, certains comportements spatiotemporels peuvent être observés dans l'échelle de "pas Monte-Carlo" (MCS par ses sigles en anglais) où il faut être prudent car le temps réel entre deux pas MC n'est pas forcément constant. Pour pouvoir caractériser la fonction de partition sans calculer toutes les configurations possibles, nous allons échantillonner statistiquement le système. La méthode de Metropolis, qui est une méthode de Monte-Carlo par chaînes de Markov, nous propose de ne pas échantillonner avec la même probabilité chaque état possible, mais chercher les états du système avec la plus basse

énergie (dont la probabilité est la plus élevée) qui seront les plus représentatifs de la fonction de partition.

Étant donnée une configuration du système par un ensemble de spins fictifs, nous allons tenter le renversement de l'état de spin d'une molécule :

- en calculant l'énergie de la configuration actuelle,
- en changeant l'état de spin,
- en calculant l'énergie de la configuration nouvelle,
- puis en calculant la probabilité de passage

$$P(s_i, s_j \rightarrow -s_i, s_j) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(-s_i, s_j)}}{e^{-\beta \mathcal{H}(s_i, s_j)}}. \quad (\text{A.1})$$

- On tire alors un nombre aléatoire,  $p \in [0, 1]$ . Si  $p < P(s_i, s_j \rightarrow -s_i, s_j)$  la nouvelle configuration est acceptée, dans le cas contraire elle est refusée.

Un pas MC consiste à réaliser un essai de renversement de l'état de spin de chaque molécule. Pour la mesure d'une grandeur thermodynamique dans des conditions déterminées, un nombre important de pas MC sont réalisés pour faire évoluer le système vers l'état d'équilibre sans considérer une partie de l'échantillonnage, c'est la thermalisation. Ensuite, on effectue une mesure suivant une configuration, en réalisant plusieurs pas MC, "burn-out", en nous assurant que les différentes configurations sont statistiquement indépendantes. Cette procédure est réalisée avec les nombres aléatoires obtenus par un algorithme pseudo-aléatoire à partir de ce qui est appelé une graine. Une autre graine donnerait un autre ensemble de nombres aléatoires. Une simulation de Monte-Carlo est la moyenne des mesures répétée pour différents graines.

Cette méthode a été utilisée dans ces travaux de thèse pour calculer la fraction HS en fonction de la température. Dans ce cas, la configuration initiale pour une température donnée était la configuration finale de la température précédente.

Nous avons dit qu'un pas MC consiste à parcourir tous les spins fictifs du système l'un après l'autre pouvant être fait de façon ordonnée ou aléatoire comme cela est montré dans la figure A.1. Dans la version parallèle nous allons tenter le renversement simultané de plusieurs spins fictifs.

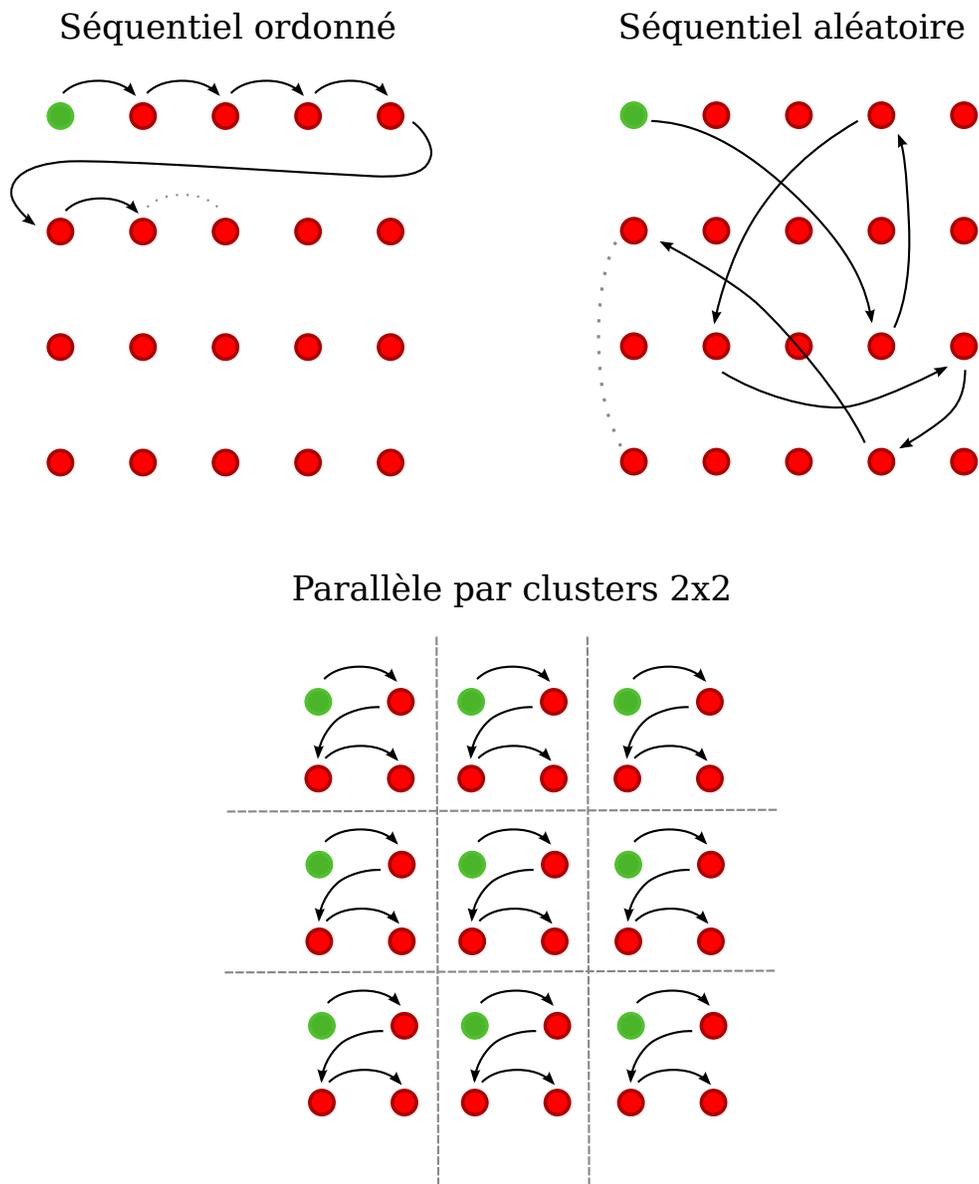


FIGURE A.1 – Schéma de l'ordre du parcours des essais de renversement de spins fictifs pour un pas Monte-Carlo séquentiel et parallèle par clusters. La couleur verte indique le premier site qu'on visite.

## II Méthode Monte-Carlo Metropolis parallèle

L'aboutissement du code de résolution par la méthode de Monte-Carlo écrit en langage Cuda du modèle élastique (McCelas) a déterminé un point d'inflexion dans la performance et la quantité de résultats obtenus, réalisant une simulation de balayage en température d'une semaine dans la version séquentielle à quelques heures pour la version parallèle.

Dans la littérature de calcul MC pour les matériaux à transition de spin, à notre connaissance, il y a peu d'articles sur la parallélisation de la méthode de Monte-Carlo. Jeffrey S. Rosenthal propose dans son article [3] de réaliser la simulation de chaque graine dans chaque processeur indépendamment pour ensuite réaliser une moyenne. Cette méthode réduit le temps global de l'ensemble des simulations Monte-Carlo mais elle ne réduit pas le temps d'une seule simulation. Par ailleurs, la scalabilité (l'augmentation de performance en fonction du nombre de coeurs) qui est limité au nombre des différentes graines utilisées pour faire l'étude statistique du comportement du système. Le nombre de coeurs dans les cartes graphiques est aujourd'hui de l'ordre de 3000 (NVIDIA Tesla K40 ou QUADRO M6000). La solution de paralléliser selon les graines utilisées est donc déjà obsolète. Une parallélisation spatiale s'impose pour profiter de la puissance de calcul des cartes graphiques.

Le modèle élastique tel qu'il est résolu dans le code McCelas a trois variables par molécule : l'état de spin  $s$ , la position  $\vec{x}$  et la vitesse  $\vec{v}$ . Une fois la dynamique choisie, on calcule le vecteur de force agissant sur chaque molécule  $\vec{F} = -\vec{\nabla} \mathcal{H}_{\text{elas}}$ . Les calculs de positions et de vitesses ainsi réalisés sont faciles à paralléliser dans le paradigme de programmation de CUDA.

Chaque coeur de calcul peut résoudre la valeur de la force  $\vec{F}^n$  dans l'instant  $n\Delta t$  avec la position de ses voisins (y compris les deuxièmes voisins)

$$\vec{F}_i^n = - \left( \begin{array}{c} \frac{\mathcal{H}_{\text{elas}}(x_i^n + dx, y_i^n, \vec{x}_j^n) - \mathcal{H}_{\text{elas}}(x_i^n, y_i^n, \vec{x}_j^n)}{dx} \\ \frac{\mathcal{H}_{\text{elas}}(x_i^n, y_i^n + dy, \vec{x}_j^n) - \mathcal{H}_{\text{elas}}(x_i^n, y_i^n, \vec{x}_j^n)}{dy} \end{array} \right) \quad (\text{A.2})$$

et les nouvelles positions,  $\vec{x}^{n+1}$  dépendant de la position et de la vitesse de l'instant précédent

$$\vec{x}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n \Delta t + \vec{x}_i^n. \quad (\text{A.3})$$

L'erreur numérique dans la discrétisation du temps n'augmente pas considérablement au cours de la simulation si le pas de temps  $\Delta t$  est suffisamment petit. Mais les oscillations autour du point d'équilibre peuvent faire diverger la solution de la vitesse. Une viscosité numérique est établie pour éviter la divergence de l'erreur numérique. La forme la plus simple d'implémenter cette viscosité numérique est de multiplier la vitesse entre deux pas de temps par un facteur  $0 \leq \gamma < 1$ .

$$\vec{v}^n = m^{-1} \vec{F}^n \Delta t + \gamma \vec{v}^{n-1} \quad (\text{A.4})$$

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés aux états stationnaires où une relaxation mécanique rapide était souhaité. Nous avons utilisé une valeur  $\gamma = 0$ , mais une valeur  $\gamma \neq 0$  peut amener à des études très intéressantes pour les aspects spatiotemporels.

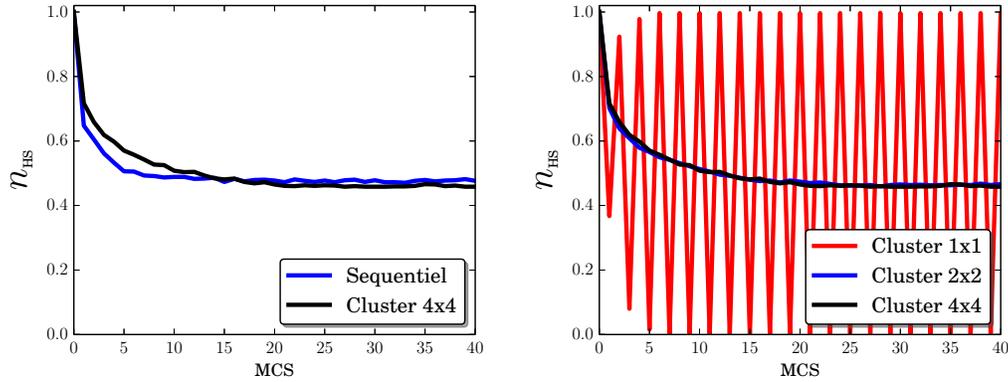


FIGURE A.2 – Relaxation à  $T = 40\text{K}$  pour un système initial à  $n_{\text{HS}} = 1.0$  pour  $\xi = 1.0$  où l'état stable est  $n_{\text{HS}} = 0.5$ . Le premier graphique montre une simulation MC séquentiel et une simulation MC parallèle avec un cluster de  $4 \times 4$ . Le deuxième graphique montre une simulation MC parallèle pour une parallélisation massive (c'est-à-dire avec un cluster de  $1 \times 1$ ), pour un cluster de  $2 \times 2$  et pour un cluster  $4 \times 4$ .

Le calcul de la méthode de Monte-Carlo Metropolis pour l'évolution des états de spin n'est pas massivement parallélisable, c'est-à-dire que nous ne pouvons pas évaluer le renversement tous les spins fictifs simultanément. Dans certains cas cette méthode ne conduit pas à la configuration la plus stable comme il est montré dans la figure A.2. Les processus stochastiques de renversement de l'état de spin de deux molécules voisines ne sont pas deux phénomènes statistiques indépendants. Pour simplifier la démonstration, nous allons supposer un Hamiltonien

d'Ising simple sous champ,

$$\mathcal{H} = \Delta_{eff} \sum_i s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (\text{A.5})$$

dans lequel toutes les molécules sont HS. Essayons de renverser l'état de spin de la molécule centrale avec une probabilité  $P_1$ , l'état de spin de deux molécules voisines simultanément avec une probabilité  $P_2$  ainsi que l'état de spin de deux molécules non voisines avec une probabilité  $P_3$  (voir figure A.3).

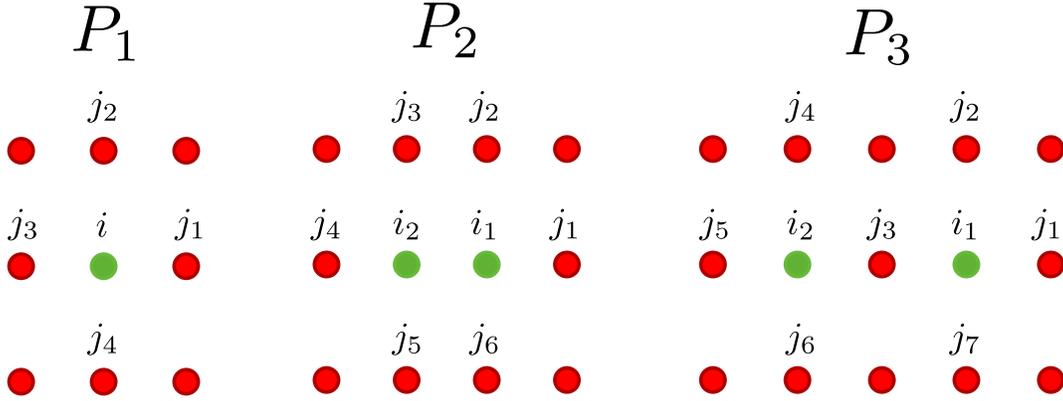


FIGURE A.3 – Représentation des molécules pour le calcul de la probabilité de renversement d'une molécule ( $P_1$ ), la probabilité de renversement de deux molécules voisines ( $P_2$ ) et de deux molécules indépendantes ( $P_3$ ). La couleur verte indique le(s) spin(s) fictif(s) qu'on va essayer de renverser.

Nous allons calculer les énergies selon l'équation (A.5) et la probabilité du renversement avec l'équation (A.1) pour les trois cas.

$$\mathcal{H}_{1old} = \Delta_{eff} + 4J \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{H}_{1new} = -\Delta_{eff} - 4J \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta\mathcal{H}_1 = -2(\Delta_{eff} + 4J) \quad (\text{A.8})$$

Nous avons donc une probabilité de passage de l'état HS vers l'état LS,  $P_1 = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_1}$ .

$$\mathcal{H}_{2old} = 2\Delta_{eff} + 7J \quad (\text{A.9})$$

$$\mathcal{H}_{2new} = -2\Delta_{eff} + J - 6J \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta\mathcal{H}_2 = -4(\Delta_{eff} + 3J) \neq 2\Delta\mathcal{H}_1 \quad (\text{A.11})$$

Nous avons de la même manière la probabilité de renversement simultané

$$P_2 = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_2} \neq e^{-2\beta\Delta\mathcal{H}_1} = P_1^2,$$

ce qui nous indique que ces deux processus ne sont pas indépendants.

$$\mathcal{H}_{3old} = 2\Delta_{eff} + 8J \quad (\text{A.12})$$

$$\mathcal{H}_{3new} = -2\Delta_{eff} - 8J \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta\mathcal{H}_2 = -4(\Delta_{eff} + 4J) = 2\Delta\mathcal{H}_1. \quad (\text{A.14})$$

Mais lorsque les spins fictifs ne sont pas voisins directs, la probabilité de renversement simultané est

$$P_3 = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}_3} = e^{-2\beta\Delta\mathcal{H}_1} = P_1^2,$$

et les deux processus aléatoires sont donc indépendants.

Dans le modèle élastique, la probabilité de passage d'une molécule de l'état HS vers l'état LS (ou vice versa) est dépendante de l'état de spin des voisins ainsi que de ses positions relatives. Comme dans le cas du modèle d'Ising, le calcul de la probabilité du passage simultané de deux molécules voisines donne  $P(HH \rightarrow LL) \neq P(H \rightarrow L)^2$ .

Ceci explique les résultats de la figure A.2 lorsqu'on parallélise massivement, c'est-à-dire en utilisant des clusters  $1 \times 1$ , car on essaie simultanément de renverser l'état de spin pour chaque paire de molécules voisines. Ceci impliquerait de façon erroné qu'on considérerait comme statistiquement indépendant les processus qui ne le sont pas.

Afin d'éviter cela, nous allons paralléliser par clusters de  $n \times n$  pour s'assurer qu'on n'essaie pas de renverser l'état de spin de deux molécules voisines comme cela est montré dans la figure A.1 pour un système  $6 \times 6$  divisé en clusters de  $2 \times 2$ .

Dans le code McCelas nous avons deux processus parallélisés différemment. D'un côté, la dynamique du réseau est massivement parallèle, et chaque coeur de calcul résout les composants

de chaque site. De l'autre côté, on a la parallélisation par clusters du pas Monte-Carlo, où l'on réalise un calcul parmi  $n^2$  sites, où  $n$  est la taille du cluster, pour s'assurer de l'indépendance des processus stochastiques.

### III Gain de performance

Pour finir, nous avons comparé les temps d'exécution d'un code fortran qui utilise la méthode Monte-Carlo pour la résolution de l'état de spin et le calcul du gradient du potentiel pour les positions des molécules avec le code McCelas. Nous avons fait relaxer un système en exécutant 1000 pas MC, où pour chaque pas MC, on a considéré 4 itérations sur le calcul des positions atomiques. Les résultats obtenus pour une machine avec un processeur Intel Xeon E5-2643 et une carte graphique NVIDIA Quadro K2000 sont résumés dans la figure A.4. Pour une petite taille du système de  $12 \times 12$ , le code fortran est plus rapide que le code McCelas .

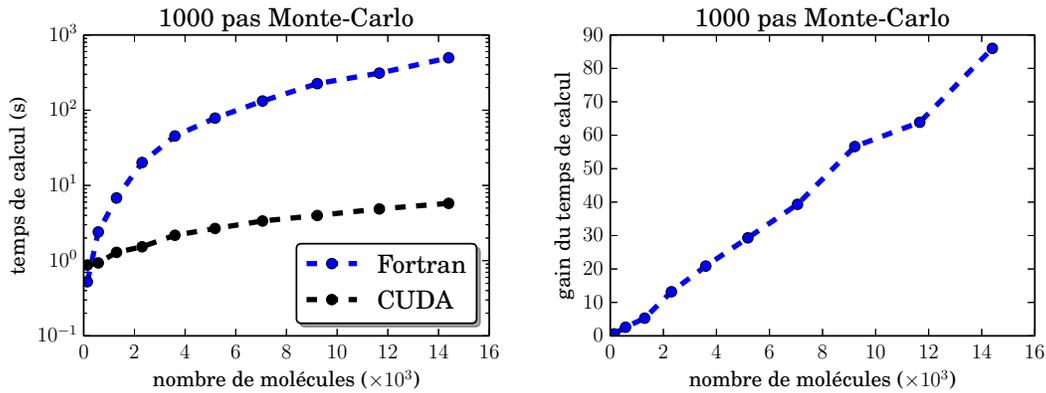


FIGURE A.4 – Au-dessous le temps de calcul pour le code fortran et CUDA en fonction du nombre de molécules du système à résoudre pour 1000 pas MC, au-dessus le rapport entre les deux temps de calcul écoulés en fonction aussi du nombre de molécules

Mais pour des tailles du réseau plus grandes que  $12 \times 12$ , le gain du temps avec le code CUDA augmente jusqu'à presque 90 fois plus rapide pour un système  $120 \times 120$ . Dans le chapitre 4, le système étudié était de  $24 \times 48$  donc le gain est autour de 10 fois, mais si l'on tient compte de ce que l'ancien code fortran (celui-ci a été modifié pour la comparaison) utilisait la méthode Monte-Carlo pour la relaxation des positions et une précision double pour les nombres réels le gain

de performance réel est donc encore plus important. De plus, McCelas utilise la bibliothèque hdf5 pour l'écriture de fichiers.

## Références

- [1] Nvidia, 2007, compute unified device architecture programming guide. [Online]. Available : <http://developer.nvidia.com/object/cuda.html>
- [2] N. Nandapalan, R. P. Brent, L. M. Murray, and A. P. Rendell, *Parallel Processing and Applied Mathematics : 9th International Conference, PPAM 2011, Torun, Poland, September 11-14, 2011. Revised Selected Papers, Part I*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2012, ch. High-Performance Pseudo-Random Number Generation on Graphics Processing Units, pp. 609–618. [Online]. Available : [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-31464-3\\_62](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-31464-3_62)
- [3] J. S. Rosenthal, “Parallel computing and monte carlo algorithms,” *Far east journal of theoretical statistics*, vol. 4, no. 2, pp. 207–236, 2000.

**Titre :** Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin.

**Mots-clés :** transitions de spin, transitions de phase, réaction-diffusion, effets autocatalytiques, frustration élastique, Méthode de Monte-Carlo.

**Résumé :** Ce travail est dédié à la modélisation multi-échelle des phénomènes liés à la transition de spin dans des composés du Fe(II).

Le développement d'un modèle macroscopique type réaction-diffusion pour la transition de phase à partir de l'Hamiltonien d'Ising a permis l'étude théorique des aspects spatio-temporels de la fraction haut-spin lors de la transition de phase du premier ordre dans des monocristaux commutables. La comparaison à l'expérience a conduit à de très bons accords pour le comportement du front de transition, ce qui a permis de mieux comprendre les mesures de microscopie optique.

Ce travail a été étendu à l'étude des effets photo-thermiques qui causent l'échauffement du cristal par la lumière du microscope conduisant à un système d'équations différentielles couplées tenant compte du couplage

thermique avec le bain. Ces équations prédisent des comportements non-linéaires du cristal dans son domaine bistable, tels que l'existence d'effets autocatalytiques, dont les conditions d'émergence ont été précisées.

La dernière partie de la thèse est consacrée à une extension du modèle électro-élastique. Ici on démontre que la frustration élastique est à l'origine de la transition de spin en deux étapes et des transitions incomplètes. Ceci nous a amené aussi à prédire l'organisation de structures complexes de la fraction haut-spin dans les phases intermédiaires. Plusieurs types d'auto-organisation ont été révélés dont des structures modulées de la fraction haut-spin. Ce type de comportements a été observé expérimentalement très récemment dans les composés à transition de spin.

**Title :** Modeling and simulation of spatio-temporal behaviors of phase transitions in spin crossover single crystals.

**Keywords :** spin crossover, phase transition, reaction-diffusion, autocatalytic effects, elastic frustration, Monte-Carlo method.

**Abstract :** This work is devoted to the multiscale modeling of the spin transition phenomena in Fe(II) spin crossover compounds.

The development of a macroscopic reaction-diffusion-like model for the phase transition from the Ising-like Hamiltonian allowed the theoretical study of the spatio-temporal behavior of the high-spin fraction accompanying the first-order phase transition in switchable spin crossover single crystals. The comparison to experiments led to an excellent agreement for the dynamics of the high-spin/low-spin interface which improved the understanding of the optical microscopy measurements.

Next, this work was extended to the study of photo-thermic effects due to the crystal heating by the light of the microscope leading to a coupled system of differen-

tial equations accounting for the thermal coupling with the bath temperature. These equations predict nonlinear behaviors for crystals in the bistable region, such as the autocatalytic effects, for which we established the conditions of their emergence.

The last part of this thesis is devoted to an extension of the electro-elastic model. Here we prove that the elastic frustration is at the origin of the existence of two-step and of incomplete spin crossover transitions. Furthermore, this model allowed us to predict structures of complex patterns in high-spin fractions for intermediate phases. Several types of self-organisation were revealed such as the spatially-modulated structures of the high-spin fractions. Some of these behaviors have been experimentally observed, very recently, in spin crossover compounds.