



**HAL**  
open science

# Etude par microscopie optique des comportements à longue portée et des effets spatiotemporels thermo- et photo-induits dans les monocristaux à transition de spin

Houcem Fourati

► **To cite this version:**

Houcem Fourati. Etude par microscopie optique des comportements à longue portée et des effets spatiotemporels thermo- et photo-induits dans les monocristaux à transition de spin. Physique [physics]. Université Paris-Saclay; Université de Sfax (Tunisie), 2021. Français. NNT : 2021UPAST072 . tel-03289261

**HAL Id: tel-03289261**

**<https://theses.hal.science/tel-03289261v1>**

Submitted on 16 Jul 2021

**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.

Etude par microscopie optique des  
comportements à longue portée et des effets  
spatiotemporels thermo- et photo-induits dans  
les monocristaux à transition de spin  
*Optical microscopy studies of long-range behaviours  
and thermo- and photo-induced spatiotemporal effects  
in spin crossover single crystals*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de  
l'université de Sfax**

École doctorale n° 573, Interfaces : matériaux, systèmes, usages (Interfaces)

Spécialité de doctorat: Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC, 78000, Versailles, France

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,  
le 07/06/2021, par**

**Houcem FOURATI**

**Composition du Jury**

**Pierre-Richard DAHOO**

Professeur des universités, UVSQ  
(LATMOS)

Président

**Moez BEJAR**

Professeur, FSM (LPA)

Rapporteur et Examineur

**Yann GARCIA**

Professeur, UCL (IMCN/MOST)

Rapporteur et Examineur

**Essebti DHAHRI**

Professeur, FSS (LPA)

Examineur

**Smail TRIKI**

Professeur, UBO (CEMCA)

Examineur

**Direction de la thèse**

**Kamel BOUKHEDDADEN**

Professeur, UVSQ (GEMaC)

Directeur de thèse

**Younes ABID**

Professeur, FSS (LPA)

Co-Directeur de thèse



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les directeurs successifs du laboratoire Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC) de l'Université Paris Saclay, David SCHMOOL et Alain LUSSON pour m'avoir accueilli au sein du GEMaC. Pour la même raison, je remercie le directeur du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences de Sfax, Monsieur Essebti DHAHRI.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, le Professeur Kamel BOUKHEDDADEN et le Professeur Younes ABID pour leur accueil très chaleureux au sein de leurs équipes, leur gentillesse, leur soutien permanent et leur disponibilité. Je vous en suis très reconnaissant des connaissances que vous avez gravées et sellées en moi durant toute la durée de ma thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie vivement le Professeur Moez BEJAR à la Faculté des Sciences de Monastir et le Professeur Yann GARCIA à l'Université Catholique de Louvain pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant de le juger en tant que rapporteurs. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements au Professeur Pierre-Richard DAHOO, au Professeur Essebti DHAHRI et au Professeur Smail TRIKI, c'est un grand honneur pour moi que vous fassiez partie de mon jury.

Je tiens à remercier particulièrement encore le Professeur Smail TRIKI du Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique (CEMCA) de l'Université de Bretagne Occidentale qui m'a fourni les échantillons sur lesquels j'ai travaillé durant toute ma thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour sa disponibilité et ses conseils.

J'exprime également tous mes remerciements et ma gratitude aux membres de l'équipe Physique des Matériaux Moléculaires Commutables (P2MC) pour tous les moments et les nombreuses discussions que nous avons partagés ensemble, en particulier mon cher directeur de thèse et responsable de l'équipe Kamel BOUKHEDDADEN, Jorge LINARES, Guillaume BOUCHEZ, Yogendra SINGH, Mamadou NDIAYE et Nour El-Islam BELMOURI. Je remercie également tous les membres du laboratoire GEMaC pour leur amabilité.

Je remercie également tous les membres du LPA de la Faculté des Sciences de Sfax pour leur amabilité, leur accueil et les moments que nous avons partagés ensemble durant mes années de thèse en particulier, Slim ELLEUCH, Thameur DAMMAK, Haitham ABID, Amira SAMET, Ali Ben AHMED, Hamdy BARKAOUI, Olfa MEDHIOUB et Sirine KHEMAKHEM.

Je tiens à remercier les collaborateurs de l'équipe P2MC qui parmi eux anciens thésards avec qui j'ai collaboré et surtout beaucoup appris en particulier Mouhamadou SY, Ahmed SLIMANI, Miguel Ángel PÁEZ ESPEJO, Khanh Van DO, Aymen YANGUI, Hasane OUBOUCHOU, Rachid TRAICHE et Karim AFFES.

J'exprime également tous mes remerciements à toute l'équipe administrative du GEMaC pour son aide dans les différentes démarches entreprises tout au long de ma thèse.

Enfin, tout ce chemin n'aurait pas été possible sans le soutien et l'amour de ma famille :

Mon frère Ismail et ma soeur Marwa en qui tous les mots ne me suffiront pour décrire, mon amour éternel, ma fiancée Oumaima qui sans elle je ne serais jamais arrivée là, merci de tout cœur à toute ma famille en particulier mes chers oncles Ahmed et Mustapha qui m'ont apporté tout leur soutien moral et leur aide durant toute la période de ma thèse, merci du fond du cœur.

Les mots me manquent pour décrire combien je vous suis reconnaissant de m'avoir toujours aimé, aidé, soutenu dans toutes les situations.



*A mes parents...*



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>5</b>
1.1 Transition de spin . . . . .	5
1.1.1 Théorie du champ de ligand . . . . .	5
1.1.2 Description thermodynamique . . . . .	7
1.1.3 Coopérativité . . . . .	8
1.2 Quelques méthodes de détection de la transition de spin . . . . .	10
1.2.1 Mesure de la susceptibilité magnétique . . . . .	10
1.2.2 Calorimétrie à balayage différentiel . . . . .	11
1.2.3 Mesures spectroscopiques vibrationnelles . . . . .	12
1.2.4 Mesures cristallographiques . . . . .	13
1.2.5 Mesures optiques - Microscopie optique . . . . .	14
1.3 Description théorique de la transition de spin . . . . .	18
1.3.1 Modèle type Ising . . . . .	18
1.3.2 Modèle électro-élastique . . . . .	20
<b>2 Corrélation entre la forme d'un monocristal et sa dynamique spatiotem- porelle au cours de la transition de spin</b>	<b>38</b>
2.1 Introduction . . . . .	38
2.2 Les composés $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	39
2.2.1 Structure des composés . . . . .	39
2.2.2 Etude calorimétrique . . . . .	40
2.2.3 Etude magnétique . . . . .	41

2.3	Etude par microscopie optique de la transition thermo-induite . . . . .	42
2.3.1	Le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}].3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	43
2.3.1.1	Transition thermo-induite et aspects spatiotemporels . . .	43
2.3.1.2	Comportement du champ de vitesse de l'interface HS/BS .	52
2.3.1.3	Vitesse instantanée de l'interface HS/BS . . . . .	54
2.3.1.4	Comportement de la longueur de l'interface . . . . .	58
2.3.1.5	Comparaison entre données optiques et structurales . . . .	59
2.3.2	Le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}].3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	63
2.3.2.1	Transition thermo-induite et aspects spatiotemporels . . . .	63
2.3.2.2	Vitesses de propagation de l'interface . . . . .	65
2.3.2.3	Comparaison entre données optiques et structurales . . . .	70
2.4	Modèle de réaction diffusion . . . . .	71
2.4.1	Présentation du modèle . . . . .	71
2.4.2	Aspects spatiotemporels de la fraction HS . . . . .	74
2.5	Conclusion . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Mise en évidence du caractère longue portée de la transition de spin</b>	<b>83</b>
3.1	Introduction . . . . .	83
3.2	Démarche expérimentale . . . . .	84
3.3	Observations quantitative par microscopie optique des effets à longue portée	86
3.3.1	Le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}].3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	87
3.3.1.1	Monocristal rectangulaire R . . . . .	87
3.3.1.2	Monocristal triangulaire T . . . . .	92
3.3.1.3	Monocristal demi-octogone O . . . . .	96
3.3.2	Le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}].3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	99
3.3.3	Le composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpyprz})]$ . . . . .	103
3.4	Modélisation électro-élastique des effets à longue portée . . . . .	106
3.4.1	Présentation du modèle . . . . .	106
3.4.2	Résultats du modèle . . . . .	110
3.5	Conclusion . . . . .	115
<b>4</b>	<b>Transition photo-induite et émergence de domaines dans les monocristaux à transition de spin</b>	<b>122</b>

4.1	Introduction . . . . .	122
4.1.1	Processus de photoexcitation . . . . .	123
4.1.2	Relaxation de l'état HS vers l'état BS . . . . .	124
4.1.3	Light Induced Thermal Hystherisis LITH . . . . .	126
4.2	Mesures magnétiques du composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	127
4.3	Effets photo-induits par microscopie optique sur monocristal du composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	130
4.3.1	Mesures des spectres optiques du monocristal . . . . .	130
4.3.2	photoexcitation par Reverse-LIESST . . . . .	131
4.3.3	Relaxation thermique . . . . .	133
4.3.4	Reverse-LITH . . . . .	135
4.4	Description théorique . . . . .	138
4.4.1	Présentation du modèle . . . . .	138
4.4.2	Transition de spin incomplète . . . . .	140
4.4.3	Phénomènes photo-induits théoriques . . . . .	142
	4.4.3.1 Photoexcitation par reverse-LIESST . . . . .	143
	4.4.3.2 Reverse-LITH . . . . .	144
4.5	Conclusion . . . . .	146
	<b>Conclusion générale</b>	<b>154</b>
	<b>Annexe</b>	<b>160</b>

# Liste des figures

1.1	Vue schématique d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique. . . . .	6
1.2	Levée de dégénérescence des orbitales $d$ d'un ion Fe(II) complexé en symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états fondamentaux HS et BS. . . . .	7
1.3	Evolution thermique du produit $\chi_m T$ montrant différents comportements de la transition de spin. Les figures sont adaptées des références [21–24]. . .	10
1.4	Évolution thermique du produit $\chi_M T$ pour le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17]. . . . .	11
1.5	Mesures DSC montrant les pic de transformations exo- et endo-thermiques pour le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17]. . . . .	12
1.6	Spectre Raman de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'état BS (298 K) et l'état HS (393 K) obtenu avec une excitation à 532 nm. Figure adaptée de la référence [49]. . . . .	13
1.7	L'ensemble des différents composants du dispositif expérimental. . . . .	15
1.8	Sélection d'images d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$ placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse de 2,47mW lors de la transition thermo-induite. Les images sont prises pendant la phase de chauffage avec un balayage thermique de 0.2 $\text{Kmin}^{-1}$ . [24] . . . . .	17
1.9	Evolution thermique de la densité optique verte d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$ (figure 1.8), montrant le cycle d'hystérésis de la transition de spin. . . . .	17

1.10	Evolution thermique de la fraction HS, $n_{HS}$ , pour une transition du 1 <sup>er</sup> ordre obtenue à partir de l'équation 1.8, avec des températures de transitions de $T = 116$ K et $T = 106$ K en chauffage et refroidissement, respectivement. Les deux flèches représentent les températures limites de l'hystérésis. . . . .	20
1.11	Evolution thermique de la fraction HS, $n_{HS}$ , pour une transition du 1 <sup>er</sup> ordre d'un système rectangulaire obtenue à partir des simulations Monte Carlo [95]. . . . .	24
1.12	Nucléation et formation d'une interface HS/BS au cours d'un processus de relaxation de l'état HS vers l'état BS ou en chauffage montrant l'adaptation du front d'interface à la forme du monocristal pour un (a) carrée (b) cercle et (c) rectangle. Ces figures sont adaptées des références [24, 85, 91, 96]. . .	25
2.1	Projection le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ montrant le plan équatorial du $\text{Fe}_2\text{N}_4$ (P2 et P2') est aligné avec le plan $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ (M=Pt ou Pd) tandis que le plan $\text{Fe}_1\text{N}_4$ (P1) apparaît clairement incliné [1]. . . . .	40
2.2	Mesures DSC montrant les transformations exo- et endo-thermiques des composés Fe-Pd et Fe-Pt. Les températures de transition au chauffage (refroidissement), sont déterminées à partir du maximum de l'enthalpie, elles sont 160,6 K (resp. 158,7 K) pour (a) Fe-Pd et 154,4 K (resp. 151,8 K) pour (b) Fe-Pt. La cinétique de température est de 0,4 K.min <sup>-1</sup> [1, 10]. . .	41
2.3	Évolution thermique du produit $\chi_M T$ pour les composés (a) Fe-Pd et (b) Fe-Pt. Les températures d'équilibres sont de $T_{1/2} = 161.75$ pour Fe-Pd et $T_{1/2} = 153$ pour Fe-Pt. La cinétique de température est de 0,4 K.min <sup>-1</sup> [1, 10]. . . . .	42
2.4	Images de microscopie optique des trois monocristaux faisant l'objet de cette étude. De gauche à droite : monocristal rectangulaire (R), triangulaire (T) et demi octogone (O) dans l'état HS du composé Fe-Pd. . . . .	43
2.5	Evolution thermique de la fraction HS obtenue à partir de la densité optique verte extraite des images de microscopie optique montrant un cycle d'hystérésis pour les trois monocristaux R, T et O du composé Fe-Pd. La cinétique de température est de 0.2 K.min <sup>-1</sup> en refroidissement et en chauffage. . . . .	45

2.6	Quelques images de microscopie optique de cristaux de Fe-Pd au cours de la transition thermo-induite en chauffage et en refroidissement pour les trois monocristaux étudiés (a) R, (b) T et (c) O. . . . .	49
2.7	Position de l'interface en fonction du temps, au cours du processus de refroidissement et de chauffage, le long de la direction de propagation des trois monocristaux (a) R, (b) T et (c) O. Les vitesses moyennes de propagation sont résumées dans le <b>tableau 2.2</b> . . . . .	52
2.8	Champ de vitesse expérimental superposé sur les fronts d'interface pour (a) le cristal R en refroidissement et (b) le cristal T en chauffage. L'intervalle de temps entre deux interfaces successives est de 1 s. . . . .	54
2.9	Évolution de la vitesse instantanée en fonction du temps, au cours du processus de refroidissement et de chauffage, le long de la direction de propagation pour le monocristal O, obtenue à partir de la dérivée de la <b>figure 2.7c</b> . . . . .	55
2.10	(a) Evolution en fonction du temps et de la température de la vitesse de l'interface du monocristal R le long du chemin $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ de la figure 2.8a, montrant l'existence de quatre régimes de propagation directement liées à la forme du monocristal. (b) Evolution en fonction du temps et de la température du décalage $\Delta L$ pour le monocristal R (voir image insert) entre les extrémités du haut (I) et du bas (J) de l'interface dans la région 3 – 4. . . . .	57
2.11	(a) Evolution temporelle de la longueur d'interface (courbe bleue) et de la fraction HS-BS, $n_{HB} = \frac{S_{HB}}{S_{Cristal}}$ , (ligne noire). (b) corrélation longueur de l'interface et fraction HS $n_{HB}$ . . . . .	59
2.12	Images de microscopie optique montrant les dimensions des cristaux dans les deux phases haute et basse température (a) R, (b) T et (c) O. . . . .	61
2.13	Evolution thermique de la densité optique verte obtenue par microscopie optique montrant l'émergence d'une hystérésis thermique. La cinétique de température est de $0.5 \text{ K.min}^{-1}$ au refroidissement et au chauffage. . . . .	64
2.14	Images de microscopie optique du monocristal Fe-Pt lors de la transition thermique au refroidissement et au chauffage. . . . .	65

2.15	Position de l'interface en fonction du temps, évalué le long de la diagonale AD et DA (figure 2.14) en refroidissement (bleu) et chauffage (rouge), respectivement. . . . .	66
2.16	Vitesses de l'interface évaluées le long des bords du monocristal comme indiqué sur les images en insert : (a) au chauffage le long de la direction DB (bleu) et DC (rouge) et (b) au refroidissement le long de la direction AB (bleu) et AC (rouge). . . . .	68
2.17	Profil d'intensité de pixel le long des lignes bleues sur les images coupant l'interface de part et d'autre dans les états HS et HS-BS en cours de refroidissement à différentes positions de l'interface. . . . .	70
2.18	Images de microscopie optique du monocristal du composé Fe-Pt montrant les dimensions dans les deux phases haute et basse température. . . . .	71
2.19	Evolution thermique de la fraction HS, $n_{HS}$ , obtenue à partir de l'équation 2.5, avec des températures de transitions de $T = 116$ K et $T = 106$ K en chauffage et en refroidissement, respectivement. Les deux flèches représentent les températures limites de l'hystérésis. Les paramètres du modèle sont : $\Delta = 394$ K, $g = 1097$ , et $J = 155$ K. . . . .	73
2.20	Quelques images de microscopie optique au cours de la transition thermo-induite et des images de simulation obtenues par le modèle réaction diffusion pour les monocristaux étudiés (a) R, (b) T et (c) monocristal du composé Fe-Pt. . . . .	75
3.1	Schématisation de la zone de sélection (carré bleu) pour moyenner et calculer $I_{transmis}$ pour (a) une étude globale avec grande région sélectionnée $\sim 5000 \mu\text{m}^2$ et (b) une étude locale avec une petite région sélectionnée $\sim 4 \mu\text{m}^2$ . . . . .	86
3.2	Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal rectangulaire R du composé Fe-Pd, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de $T_- = 153$ K et $T_+ = 163$ K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement. . . . .	88

3.3	Images du monocristal R au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée. . . . .	89
3.4	Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la <a href="#">figure 3.3</a> durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal R. . . . .	89
3.5	Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la <a href="#">figure 3.3</a> au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal R dont le cycle thermique est donné dans la <a href="#">figure 3.2</a> . Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage. . . . .	92
3.6	Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal triangulaire T du composé Fe-Pd, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de $T_- = 150$ K et $T_+ = 162$ K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement. . . . .	93
3.7	Images du monocristal T au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée. . . . .	94
3.8	Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la <a href="#">figure 3.7</a> durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal T. . . . .	94

3.9	Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la <a href="#">figure 3.7</a> au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal T dont le cycle thermique est donné dans la <a href="#">figure 3.6</a> . Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage. . . . .	96
3.10	Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal O du composé Fe-Pd, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de $T_- = 152$ K et $T_+ = 162$ K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement. . . . .	97
3.11	Images du monocristal O au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée. . . . .	97
3.12	Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la <a href="#">figure 3.11</a> durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal O. . . . .	98
3.13	Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la <a href="#">figure 3.11</a> au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal O dont le cycle thermique est donné dans la <a href="#">figure 3.10</a> . Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage. . . . .	99

3.14	Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal du composé Fe-Pt, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de $T_- = 143$ K et $T_+ = 153$ K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement. . . . .	100
3.15	Images du monocristal du composé Fe-Pt au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée. . . . .	100
3.16	Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la <a href="#">figure 3.15</a> durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal du composé Fe-Pt. . . . .	101
3.17	Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la <a href="#">figure 3.15</a> au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal Fe-Pt dont le cycle thermique est donné dans la <a href="#">figure 3.14</a> . Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage. . . . .	102
3.18	Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal du composé Fe-NCS, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de $T_- = 104$ K et $T_+ = 112$ K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement. . . . .	103
3.19	Images du monocristal du composé Fe-NCS au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée. . . . .	104

3.20	Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la <a href="#">figure 3.19</a> durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal du composé Fe-NCS. . . . .	104
3.21	Evolution temporelle de la densité optique rouge mesurée localement au niveau du carré représenté sur la <a href="#">figure 3.19</a> au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal Fe-NCS dont le cycle thermique est donné dans la <a href="#">figure 3.18</a> . Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage. . . . .	105
3.22	Différentes configurations du réseau relaxé au cours d'une simulation HS $\Rightarrow$ BS montrant l'avancement du front aux positions $N_x = 1$ , $N_x = 12$ , $N_x = 41$ et $N_x = 65$ . La couleur rouge représente les sites HS tandis que la couleur bleue représente le BS. Remarquer la déformation du réseau. . . . .	110
3.23	(a) Représentation d'une configuration du réseau où la position de l'interface est à $i = N_x/2$ . La région bleue représente l'état BS tandis que la région rouge représente l'état HS. (b) Evolution temporelle de l'énergie élastique durant la relaxation mécanique du réseau partant d'une configuration où les spins sont à moitié +1 et -1, et toutes les distances égales à celle de l'état HS. (c) distribution spatiale du champ de pression correspondant à la configuration (a) calculé en utilisant l'équation 3.4. . . . .	111
3.24	Evolution temporelle de la distance moyenne, $\langle d \rangle$ , mesurée dans la région sonde (carré noir de la <a href="#">figure 3.23a</a> ), le long d'une transformation (a) transition HS $\Rightarrow$ BS et (b) BS $\Rightarrow$ HS. . . . .	113
3.25	Évolution temporelle de la densité optique théorique mesurée localement au niveau de la sonde (petit carré noir), déduite directement à partir des données de la <a href="#">figure 3.24</a> et l'équation 3.5 le long d'une transformation (a) transition HS $\Rightarrow$ BS et (b) transition BS $\Rightarrow$ HS. . . . .	115
4.1	Illustration schématique du mécanisme photophysique de LIESST et reverse-LIESST du composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ d'après la référence [10, 11]. . . . .	124

4.2	Evolution temporelle de la fraction HS dans le noir des courbes de relaxation de l'état HS métastable photoexcité du composé $\{[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à différentes température montrant clairement la forme sigmoïdale. Figure adapté de la référence [22]. . . . .	125
4.3	Evolution thermique de la susceptibilité magnétique sous irradiation permanente du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ montrant un cycle LITH. Figure adapté de la référence [27]. . . . .	127
4.4	a) Evolution thermique du produit $\chi_M T$ entre 2 et 300 K dans le noir ( $\circ$ ) et sous irradiation dans le rouge ( $\nabla$ ) avec $\lambda = 830$ nm et $P = 6$ mW à température fixe $T = 10$ K. Les carrés rouges ( $\blacksquare$ ) indiquent la relaxation thermique dans le noir avec une vitesse de balayage thermique $r = 0.4$ K.min <sup>-1</sup> . La figure en insert montre un zoom du cycle d'hystérésis de la transition entre l'état HS et l'état intermédiaire HS-BS. b) Evolution temporelle des effets LIESST et reverse-LIESST à $T = 10$ K . . . . .	128
4.5	Evolution thermique du produit $\chi_M T$ entre 2 et 300 K dans le noir ( $\circ$ ) et sous irradiation dans le rouge ( $\nabla$ ) avec $\lambda = 830$ nm et $P = 6$ mW à température fixe $T = 10$ K. Les carrés rouges ( $\blacksquare$ ) indiquent la relaxation thermique dans le noir avec une vitesse de balayage thermique $r = 0.4$ K.min <sup>-1</sup> . La figure en insert montre un zoom du cycle d'hystérésis de la transition entre l'état HS et l'état intermédiaire HS-BS. . . . .	129
4.6	Evolution thermique du produit $\chi_M T$ sous irradiation permanente dans le rouge (régime reverse-LIESST) avec $\lambda = 830$ nm et $P = 6$ mW en chauffage et refroidissement donnant lieu à un cycle d'hystérésis LITH. La vitesse de balayage thermique est de $r = 0.4$ K.min <sup>-1</sup> . . . . .	130
4.7	Spectre optique d'un monocristal du composé $\{[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans les deux états HS et HS-BS. . . . .	131
4.8	a) Evolution temporelle de la fraction HS lors du processus de reverse-LIESST entre les états HS-BS et BS-BS obtenu à partir des données de microscopie optique à 10 K. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 790$ nm avec une puissance de $P = 0.11$ mW. b) quelques images du monocristal à différents instants lors de la photoexcitation montrant le caractère homogène de la transition. . . . .	133

- 4.9 a) Evolution thermique la fraction HS lors du processus de relaxation dans le noir entre les états BS-BS et HS-BS obtenue à partir des données de microscopie optique. Le pas de température est  $r = 0.5 \text{ K.min}^{-1}$ . b) quelques images du monocristal à différentes températures lors du processus de relaxation thermique montrant l'existence d'une interface diffuse (ligne hachurée blanche) qui traverse tout le cristal. Ce comportement est celui d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre. . . . . 135
- 4.10 a) Evolution thermique la fraction HS lors du processus LITH dans le reverse-LIESST entre les états BS-BS et HS-BS obtenus à partir des données de microscopie optique. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 790 \text{ nm}$  avec une puissance de  $P = 0.11 \text{ mW}$  et le pas de température est  $r = 0.5 \text{ K.min}^{-1}$ . b) quelques images du monocristal à différentes températures lors du refroidissement et chauffage du cycle LITH montrant le caractère nucléation propagation avec une interface (trait pointillé blanc) au cours du chauffage. . . . . 137
- 4.11 a) Evolution thermique la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour des constantes élastiques  $A = 9.10^4 \text{ K.nm}^{-2}$  et  $B = 100 \text{ K.nm}^{-2}$  avec une simulation débutée à partir de l'état HS à haute température. La transition est incomplète avec un plateau antiferro à  $n_{HS} = 0.5$ . b) quelques représentations de la structure électronique du réseau à différentes températures A, B, C, D de (a). Les carrés rouges sont les spins +1 et les carrés bleus représentent les sites BS. 141
- 4.12 a) Evolution thermique la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour des constantes élastiques  $A = 9.10^4 \text{ K.nm}^{-2}$  et  $B = 100 \text{ K.nm}^{-2}$  avec une simulation débutée à partir de l'état BS à basse température. La transition montre une double transition avec un état BS caché stable jusqu'à la température  $T = 60 \text{ K}$  b) Quelques représentations de la structure électronique du réseau à différentes températures E, F, G, H de (a). Les carrés rouges sont les spins +1 et les carrés bleus représentent les sites BS. . . . . 142

- 4.13 a) Résultats de simulation Monte Carlo de l'évolution temporelle de la fraction HS le long du processus reverse-LIESST de l'état intermédiaire HS-BS vers l'état BS-BS, pour différentes valeurs de  $W_{opt}$ . Les points A, B, C et D indiquent les temps pour lesquels on a représenté la configuration du réseau sur la figure b) pour  $W_{opt} = 0.001$ . Le processus de photoexcitation est bien aléatoire. . . . . 144
- 4.14 (a) Evolution thermique de la fraction HS le long d'un cycle reverse-LITH où la photoexcitation est permanente pour  $W_{opt} = 0.001$ . La simulations est effectuée à partir de l'état intermédiaire HS-BS au refroidissement puis au chauffage. b) représentation spatiale des configurations le long du refroidissement (A, B, C, D) et du chauffage (E, F, G, H) montrant des comportements différents pour les deux types de phénomènes. . . . . 146

# Liste des tableaux

1.1	Les différentes longueurs de liaison à l'équilibre entre deux sites proches et second proches voisins suivant les états de spin dans un réseau carré (voir schéma 1). . . . .	22
2.1	Températures de transitions, températures d'équilibre et largeurs des cycles d'hystérésis pour les différents techniques expérimentales : DSC, magnétiques et microscopie optique. . . . .	46
2.2	Vitesses moyennes de propagation du front d'interface dans le régime linéaire de la propagation pour les processus de refroidissement et de chauffage des trois monocristaux R, T et O. . . . .	52
2.3	Comparaison des variations relatives du paramètre de maille obtenues des données de rayons X (Référence [10] et annexe) avec les variations des dimensions des monocristaux R, T et O obtenues par microscopie optique. La propagation a lieu dans le plan (a-b). . . . .	62
2.4	Vitesses du front d'interface au cours du chauffage et refroidissement évaluées le long des directions AB, AC, DB et DC durant les deux régimes identifiés sur la figure 2.16. . . . .	69
2.5	Comparaison de la variation relative du paramètre de maille obtenue à partir des données de rayon X avec les variations relatives des dimensions du monocristal obtenues par microscopie optique. La propagation a lieu dans le plan (a-b). . . . .	71
3.1	Différentes valeurs des constantes élastiques et distances à l'équilibre entre deux sites PV et SV suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée.	109



**Titre:** Etude par microscopie optique des comportements à longue portée et des effets spatio-temporels thermo- et photo-induits dans les monocristaux à transition de spin

**Mots clés:** Transition de Spin, Microscopie Optique, Effets Spatio-temporels, Elasticité, Interactions Longue Portée, Monte Carlo, Réaction Diffusion.

**Résumé:** Ce travail de thèse est dédié à la visualisation par microscopie optique des comportements à longue portée et des effets spatio-temporels émergeant au cours des transitions de phases thermo- et photo-induites dans les monocristaux à transition de spin.

L'étude de différents monocristaux des composés  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec différentes formes géométriques pendant leur transition de spin thermo-induite a permis de démontrer la forte corrélation existant entre la forme du monocristal et celle de son interface haut spin (HS) / bas spin (BS). En effet, ces monocristaux qui effectuent une transition de spin incomplète et du 1er ordre avec un cycle d'hystérésis ont montré l'existence d'un régime de nucléation propagation avec un front d'interface bien défini dans tous les monocristaux lors de leur transformation de phase. Nous avons pu suivre la dynamique en temps réel de cette transition entre les deux états de spin HS et BS, et accéder au cycle d'hystérésis thermique, à la vitesse de propagation de l'interface, au champ de vitesse ainsi qu'à la longueur de l'interface. Nous avons observé que pendant le processus de propagation, l'interface optimise sa forme afin de minimiser l'excès d'énergie élastique résultant de la différence de volume entre les états HS et BS. Nous avons également mis en évidence que la vitesse de l'interface dépend à la fois de la forme de l'interface et du monocristal. Tous ces résultats expérimentaux ont été discutés du point de vue théorique, en décrivant la dynamique de propagation de l'interface par un modèle de réaction diffusion, mettant ainsi en valeur le caractère non-linéaire du phénomène de propagation.

Au-delà de l'exploration des propriétés thermo-induite, nous avons étudié par microscopie optique les effets à longue portée au cours de la transition de spin sur un ensemble de monocristaux provenant de différents composés. Tous ces composés effectuent une transition de phase du premier ordre accompagnée d'une hystérésis thermique. L'évolution temporelle de la densité optique locale, mesurée

dans tous les monocristaux, a révélée l'existence de phénomènes précurseurs, qui se manifestent par l'apparition de changements significatifs du signal de la densité optique de la zone sondée bien avant l'arrivée du front de transformation (interface) dans le cas de la transition de HS vers BS et après le passage de l'interface dans le cas de la transition de BS vers HS. Ces deux effets sont attribués aux interactions élastiques à longue portée qui se déploient lors de la propagation de l'interface HS/BS, et qui sont accompagnées par des contraintes mécaniques résultant du changement de volume conséquent du cristal. Dans tous les monocristaux, cette variation n'est observée que dans la phase HS, ce que nous expliquons par son caractère beaucoup moins rigide que celui de la phase BS. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par un modèle électroélastique dans lequel, au-delà de la considération du changement de volume du réseau, nous avons tenu compte de la différence de rigidités mécaniques des phases HS et BS.

Les études photomagnétiques effectuées sur le composé  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ont montré l'existence d'un état caché à basse température totalement BS qui n'est accessible que par photo-excitation. Cet état est l'état stable du système et donne lieu à un cycle d'hystérésis caché. Nous avons ainsi mené des études sous lumière à très basse température sur un monocristal de ce composé permettant de suivre en temps réel la dynamique de transformation au cours d'une transformation de type LIEST-inverse (LIEST=Light Induced Excited Spin State Trapping) ou LITH-inverse (LITH=Light Induced Thermal Hysteresis). Ces expériences ont permis de démontrer le caractère stable de cet état, noté BS-BS, du cristal en observant des domaines de propagation lors de sa transition vers l'état intermédiaire HS-BS. Ces domaines de spins sont la signature manifeste d'une transition du premier ordre mettant en jeu la coexistence des deux états. Cette observation expérimentale est confirmée par une analyse théorique basée sur un modèle électroélastique, résolu dans sa version homogène.

**Title:** Optical microscopy studies of long-range behaviours and thermo- and photo-induced spatiotemporal effects in spin crossover single crystals

**Keywords:** Spin Transition, Optical Microscopy, Spatio-Temporal Effects, Elasticity, Long-range Interactions, Monte Carlo, Reaction Diffusion.

**Abstract:** This thesis work is devoted to the visualization and study by optical microscopy of long-range behaviours and spatiotemporal effects during thermo- and photo-induced phase transitions in spin crossover single crystals.

The study of different single crystals of the compounds  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with various geometric forms during their thermo-induced spin transition demonstrate the strong correlation between the high spin (HS) / low spin (LS) interface shape and macroscopic single crystals shapes. All single crystals exhibited an incomplete first order phase transition where optical microscopy investigations showed an interface spreading over all crystals during the spin transition. We have been able to follow the real time dynamics of the spin transition between the HS and LS states and we could access the thermal hysteresis loop, interface's velocity, field velocity and interface length of each single crystal, as well. We found that the velocity of the interface is crystal shape-dependent, and accelerates nearby the crystal's borders. Interestingly, we observed that during the propagation process, the interface optimizes its shape so as to minimize the excess of elastic energy arising from the lattice parameter misfit between the LS and HS phases. All of these original experimental results are well reproduced using a spatiotemporal model based on the description of the spin-crossover problem as a reaction diffusion phenomenon.

More than exploring the thermo-induced behaviours, we studied by optical microscopy the long-range character of the interactions acting in different single crystals through an analysis of the optical density variation during the spin transition between HS and LS states. Thus, the time evolution of the local optical density, measured in all single crystals, revealed the existence of precursor phenomena, which manifest themselves through the appearance of significant changes in the signal of the optical density of the probed area well before the arrival of the front interface in the case of HS to LS transition (cooling)

and after the passage of the interface in the case of LS to HS (heating) transition. These two effects are attributed to the manifestation of long-range elastic interactions that develop during the propagation of the HS/LS interface, which is accompanied by a volume change, generating elastic stresses in the material that deploy far from the sources. Interestingly, the experimental investigations indicate that the precursor and the after effect phenomena occur mostly in the HS phase, a behaviour that we explained as due to the softer character of the HS phase compared to that of LS. These original experimental results are well reproduced by an electro-elastic theoretical description model in which we considered, in addition to the lattice misfit between HS and LS states, the existence of different mechanical rigidities between the HS and LS phases.

The photo-magnetic experiments on the compound  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , showed the existence of a fully LS hidden state at low temperature which is accessible only by photo-excitation and also probably by pressure. This state is the stable state of the system which generate a hidden hysteresis loop. We have studied by means of optical microscopy the photo-excitation at very low temperature on a single crystal of this compound allowing to follow in real time, the reverse-LIESST effect (LIESST=Light Induced Excited Spin State Trapping), its thermal relaxation as well as the photo-instability induced by reverse-LITH (Light Induced Thermal Hysteresis). These experiments demonstrated the stability of the fundamental LS-LS state of the crystal, whose transformation on heating to the intermediate HS-LS state, exhibited clear evidence of domains propagation with well identified interfaces. These spin domains, leading to observe the coexistence of the two competing, are the signature of the occurrence of a first order phase transition at equilibrium. This experimental observation is also confirmed by a theoretical analysis based on an electro-elastic model, solved in its homogeneous version.



# Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le développement de matériaux innovants dotés de nouvelles capacités fonctionnelles qui répondent à des exigences d'applications spécifiques s'est imposé un sujet de recherche très dynamique. Les matériaux moléculaires commutables représentent une solution prometteuse à différents besoins technologiques, bénéficiant de leur grande polyvalence et de leur potentiel de réglage des propriétés. Dans ce contexte, les composés à transition de spin s'avèrent de bons candidats et un exemple fascinant où la commutation de l'état de spin au niveau moléculaire affecte un large éventail de propriétés physiques. En effet, une transition entre des configurations Haut Spin (HS) et Bas Spin (BS) peut être déclenchée en utilisant une perturbation extérieure, de manière réversible, entraînant dans certains cas une hystérésis qui rend le système bistable. Ces stimuli sont souvent une variation de température, onde lumineuse, l'application de pression et de champs magnétiques, électrique... Les propriétés optiques, magnétiques, électriques et mécaniques de ces matériaux sont largement impactées par la transition de spin impliquant des transitions électroniques et structurales avec des changements de forme moléculaire et de volume qui se retrouvent à l'échelle macroscopique.

Cette propriété de bistabilité ou de multistabilité, permet d'entrevoir une utilisation des matériaux à transition de spin en tant que dispositifs de stockage de l'information, capteurs optiques ou de pression ou en tant qu'actuateurs. Les matériaux à transition de spin, présentent des avantages distincts, car ils offrent une extrême flexibilité en termes de conception chimique et ont le potentiel de conserver la commutation de spin à l'échelle nanométrique. Les transitions électroniques entre les états de spin peuvent être nettes et intrinsèquement rapides, car elles se produisent au niveau moléculaire et, plus important encore, elles ne se limitent pas aux régimes de basse température. En effet, le développement d'un composé bistable à température ambiante, a contribué à l'augmentation considérable de l'intérêt de cette classe de matériaux. Les propriétés de transition de spin

sont maintenant activement étudiées pour le déploiement en électronique moléculaire, en nanophotonique et en spintronique ; l'objectif principal de la recherche appliquée étant de concevoir des molécules à transition de spin et de les intégrer dans des dispositifs de traitement de l'information.

Pour arriver à la conception de dispositifs pour l'application, une large exploration des propriétés physico-chimiques de ces matériaux à transition de spin est nécessaire. Dans cette thèse, nous allons étudier par microscopie optique les comportements à longue portée et les effets spatiotemporels thermo- et photo-induits dans des monocristaux à transition de spin, ces propriétés permettent une meilleure compréhension en vue d'une meilleure maîtrise des comportements de ces matériaux.

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

- Dans la première partie, nous présentons de manière générale le phénomène des transitions de spin, sa description dans l'approche thermodynamique ainsi que quelques modèles qui décrivent ces transitions.
- Dans la deuxième partie, nous présenterons l'étude de différents monocristaux des composés  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec différentes formes géométriques pendant leur transition de spin thermo-induite. Dans cette étude, nous exposerons les résultats de microscopie optique qui montrent un régime de nucléation propagation avec un front d'interface bien défini dans tous les monocristaux lors de leur transformation de phase. Ces résultats permettront de suivre la dynamique en temps réel de cette transition entre les deux états de spin HS et BS, et d'accéder au cycle d'hystérésis thermique, à la vitesse de propagation de l'interface, au champ de vitesse ainsi qu'à la longueur de l'interface. Tous ces résultats seront discutés en détails et permettront de démontrer la forte corrélation existant entre la forme du monocristal et celle de son interface HS/BS. Nous discuterons également ces résultats du point de vue théorique, en décrivant la dynamique de propagation de l'interface par un modèle de réaction diffusion, mettant ainsi en valeur le caractère non-linéaire du phénomène de propagation.
- Dans la troisième partie, au-delà de l'exploration des propriétés thermo-induites, nous avons étudié par microscopie optique les effets à longue portée au cours de la transition de spin sur un ensemble de monocristaux provenant de différents compo-

sés. L'étude locale de l'évolution temporelle de la densité optique, mesurée dans tous les monocristaux, a révélé l'existence de phénomènes précurseurs, qui se manifestent par l'apparition de changements significatifs du signal de la densité optique de la zone sondée. Ces effets sont attribués aux interactions élastiques à longue portée qui se déploient lors de la propagation de l'interface HS/BS, et qui sont accompagnées par des contraintes mécaniques résultant du changement de volume conséquent du cristal. Dans tous les monocristaux, cette variation n'est observée que dans la phase HS, ce qui démontre le caractère beaucoup moins rigide de cette phase par rapport à la phase BS. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par un modèle électroélastique dans lequel au-delà de la considération du changement de volume du réseau, nous avons tenu compte de la différence de rigidités mécaniques des phases HS et BS.

- Dans la quatrième partie nous étudierons les effets photo-induits sur un monocristal du composé  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  qui présente une transition incomplète. En effet, ce composé a montré l'existence d'un état caché à basse température totalement BS qui n'est accessible que par photo-excitation, et qui se trouve être l'état stable du système. L'étude de ce monocristal par microscopie optique a permis de démontrer le caractère stable de cet état, noté BS-BS, en observant des domaines de propagation lors de sa transition vers l'état intermédiaire HS-BS. Ces domaines de spins sont la signature manifeste d'une transition du premier ordre mettant en jeu la coexistence de deux états. Cette observation expérimentale est confirmée par une analyse théorique basée sur un modèle électro-élastique, résolu dans sa version homogène
- Enfin pour conclure, nous dégagerons les principales informations contenues dans ce travail de thèse et nous donnerons quelques perspectives sur l'étude des transitions de spin.



# Chapitre 1

## Généralités

### 1.1 Transition de spin

Les phénomènes de transition de spin ont été observés pour la première fois dans les années 1930 par Cambi et al [1–3] dans les composés de Fe(III) en solution. Au cours de leurs études, les auteurs ont considéré qu'il s'agissait d'un "comportement magnétique anormal" où ils ont observé un changement du moment magnétique en fonction de la température. Ce n'est qu'en 1964 Baker et Bobonich[4], observent la transition de spin à l'état solide sur des composés à base de Fe(II) sous forme de poudre. Depuis, la transition de spin a été observée dans d'autres composés de plusieurs autres métaux de transition, dont le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le chrome (Cr) et le nickel (Ni). A cause de leur bistabilité et de la variété des propriétés physiques, l'intérêt de ces composés est devenu multiple pour diverses applications telles que le stockage de l'information, les capteurs, la spintronique ... [5–11]

#### 1.1.1 Théorie du champ de ligand

La théorie du champ cristallin et du champ de ligand permettent de décrire ces complexes en se basant sur l'interaction entre les électrons de la couche  $d$  du métal central et les électrons des ligands, ces interactions sont à l'origine de la levée de dégénérescence des orbitales. Les complexes à base de Fe(II) sont les plus explorés dans l'axe de recherche des matériaux à transition de spin. Le Fe(II) dans son état libre possède la configuration  $[Ar]4s^03d^6$ . Une fois complexé en symétrie octaédrique, comme représenté sur la [figure 1.1](#), nous observons une levée de dégénérescence des orbitales  $d$ .

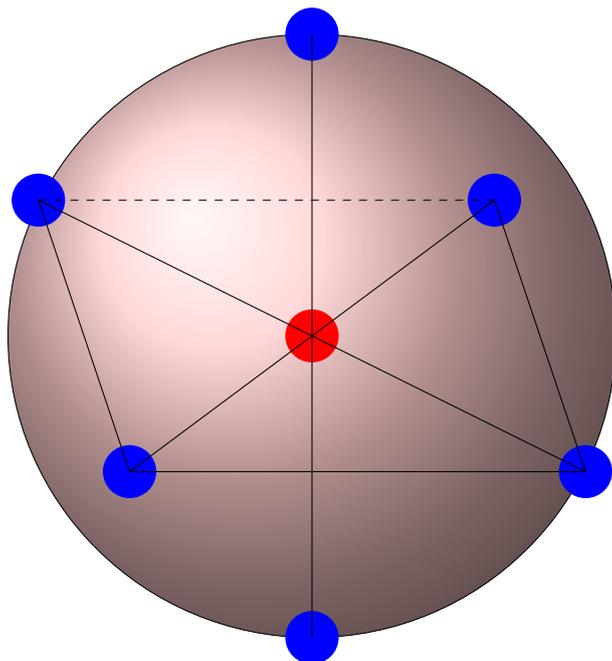


FIGURE 1.1 – Vue schématique d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique.

Cette levée de dégénérescence donne lieu à deux états de spins différents (voir [figure 1.2](#)) : Haut Spin (HS) et Bas Spin (BS), en fonction du rapport entre l'intensité du champ de ligand ( $\Delta$ ) et l'énergie d'appariement des électrons ( $\pi$ ).

- Si  $\Delta \gg \pi$  les électrons s'apparient sur les mêmes orbitales de basse énergie ( $t_{2g}$ ) et cet état est appelé état (BS), le moment de spin total  $S=0$  et le complexe est diamagnétique.
- Si  $\Delta \ll \pi$  les électrons occupent le maximum des orbitales ( $t_{2g}$  et  $e_g$ ) et cet état est appelé (HS) où le moment de spin total est  $S=2$ , le complexe est paramagnétique.
- Si  $\Delta$  est du même ordre de grandeur que  $\pi$ , qui correspond au cas de la plupart des complexes à transition de spin synthétisés, le complexe moléculaire peut passer d'un état à un autre sous l'effet d'une perturbation extérieure (la température, la pression, la lumière, le champ magnétique ou le champ électrique [[12–15](#)]).

Dans l'état HS le champ de ligand  $\Delta$  étant faible, les distances des liaisons Métal-Ligand sont plus grandes par rapport à celles de l'état BS. Ainsi, la molécule dans l'état HS possède un volume plus important que celui de l'état BS. Dans le cas du Fe(II), les élongations des liaisons lors du passage d'un état à un autre sont de l'ordre de 10% [[16](#)], ce qui conduit donc à des variations de volume importante à l'échelle moléculaire [[17](#), [18](#)].

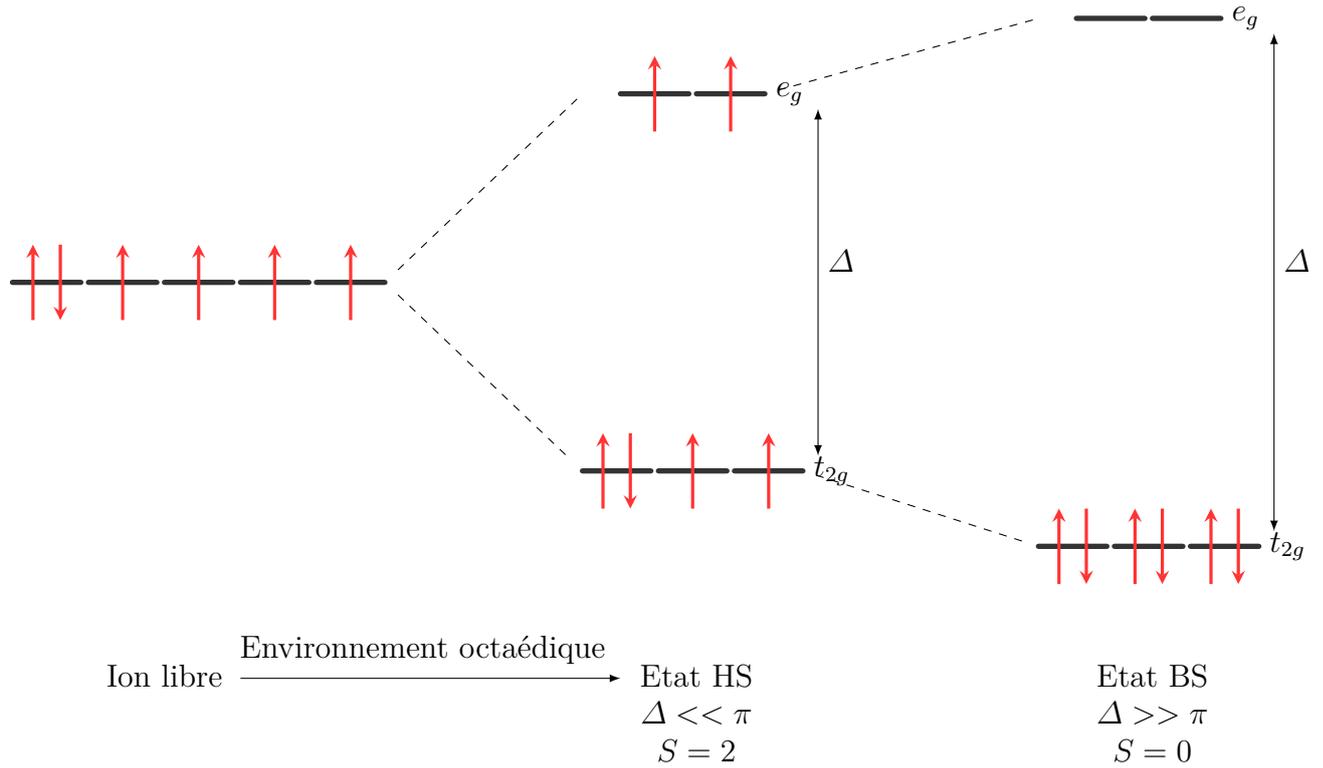


FIGURE 1.2 – Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  d'un ion  $Fe(II)$  complexé en symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états fondamentaux HS et BS.

### 1.1.2 Description thermodynamique

La transition de spin peut être décrite dans un premier temps comme une transition continue d'un système constitué d'un ensemble de molécules à transition de spin sans interactions entre elles. Pour une simple description, nous considérons des conditions expérimentales isobares, ce qui fait que la description thermodynamique est définie par l'enthalpie libre de Gibbs. Dans le cas d'une transition de l'état BS vers l'état HS la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_{HS} - \Delta G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

$\Delta H$  et  $\Delta S$ , [16, 19] correspondent à la variation d'enthalpie et entropie, respectivement, durant la transition (BS  $\rightarrow$  HS). On peut remarquer dans l'équation 1.1, qu'à basse température, le système est dominé par le terme d'enthalpie, cependant, à haute température, on voit bien la prépondérance du terme entropique qui devient un facteur privilégiant le désordre statistique. Le terme d'enthalpie,  $\Delta H$ , peut être défini comme dû à deux contributions : une contribution électronique  $\Delta H_{el}$  et une contribution vibra-

tionnelle  $\Delta H_{vibr}$ . La variation d'enthalpie est généralement considérée comme étant égale à la contribution électronique ( $\Delta H = \Delta H_{el}$ ) qui est 10 à 100 fois plus élevée que celle vibrationnelle (intramoléculaire et réseau). La variation d'entropie se subdivise également en deux contributions électronique et vibrationnelle. La première contribution électronique est liée au changement du moment de spin total S ( $\Delta S_{el}^{spin}$ ) et au changement des moments orbitaux L lors de la transition ( $\Delta S_{el}^{orb}$ ). Ces deux quantités peuvent s'écrire en fonction du rapport de dégénérescence dans les deux états HS et BS :

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln\left(\frac{2S_{HS} + 1}{2S_{BS} + 1}\right) \quad (1.2)$$

$$\Delta S_{el}^{orb} = R \ln\left(\frac{2L_{HS} + 1}{2L_{BS} + 1}\right) \quad (1.3)$$

Dans la plupart des cas, l'approximation  $\Delta S \approx \Delta S_{el}^{spin}$  est utilisée car le terme orbitalaire  $\Delta S_{el}^{orb}$  n'est pris en considération que dans le cas d'une symétrie octaédrique parfaite, ce qui n'est pas le cas des complexes moléculaires. La deuxième variation d'entropie est d'origine vibrationnelle et elle se décompose aussi en deux contributions : vibrations intermoléculaires,  $\Delta S_{vib}^{inter}$  liées au réseau et les vibrations intramoléculaires  $S_{vib}^{intra}$  liées aux modes internes à la molécule. Dans le cas des complexes du Fe(II), la valeur de l'entropie est généralement comprise entre  $40 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  et  $80 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  [19, 20]. De façon générale, on peut dire qu'à basse température le terme dominant est  $\Delta H_{el}$  et l'état BS est l'état stable, en revanche en augmentant la température le terme,  $T\Delta S$ , augmente jusqu'à devenir le terme dominant et l'état HS devient l'état stable. La température d'équilibre,  $T_{1/2}$ , est définie lorsque les proportions des états HS et BS sont égales, ce qui conduit à  $G_{HS} = G_{BS}$  et  $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ .

### 1.1.3 Coopérativité

Les matériaux à transition de spin présentent des interactions inter- et intra-moléculaires, de nature élastique et électronique, qui influencent la transition. Les interactions élastiques dépendent des contacts intermoléculaires entre les sites à transition de spin (Van der Waals, liaisons hydrogène, interactions  $\pi - \pi$  ...). Ces interactions gouvernent la transition de spin et influence sa nature : transition de 1<sup>er</sup> ordre avec ou sans hystérésis, transition continue ... On peut alors définir le terme de coopérativité comme étant l'in-

tensité du lien qui unit un réseau moléculaire, interagissant à courte et à longue portée. Le paramètre d'ordre qui définit la transition de spin est la fraction HS notée,  $n_{HS}$ , qui représente le taux de molécules dans l'état HS. Sur la [figure 1.3](#) nous avons repris et classifié les différents types de transitions thermo-induites, avec des exemples expérimentaux de la littérature représentant le produit  $\chi_m T$  en fonction de la température [21–24]. Tous ces comportements ont été observés expérimentalement avec diverses techniques de détection et pour certains, étudiés théoriquement [19, 25–30].

On parle de coopérativité faible ou absente lorsque les interactions entre les molécules sont faibles et que la transition de spin s'effectue de façon graduelle ([figure 1.3a](#)) sans être contrainte par les interactions du réseau. Chaque centre métallique évolue indépendamment de ses voisins à la transition, avec un étalement de la transition parfois sur des centaines de Kelvin. Quand la coopérativité devient plus significative, une transition de type abrupte peut être observée comme représenté sur la [figure 1.3b](#), résultant de la présence de fortes interactions intermoléculaire de type liaisons hydrogène ou interaction  $\pi - \pi$ . Dans les systèmes très coopératifs, on observe le plus souvent des cycles d'hystérésis ([figure 1.3c](#)) qui peuvent être dus soit à une transition de phase cristallographique accompagnant la transition de spin ou à un simple changement structural intramoléculaire sans changement de groupe de symétrie du réseau cristallin. Bien évidemment ce comportement est gouverné en grande partie par les interactions de nature élastique qui causent le changement de volume accompagnant la transition de spin. La littérature est aussi riche en transitions en deux étapes ou multi étapes [26, 31, 32] ([figure 1.3d](#)) provenant souvent de la nature antagoniste d'interactions à courtes et longues portée dans le matériau [33]. Ces comportements sont souvent observés dans les systèmes à transition de spin binucléaires ou dans les systèmes moléculaires où il existe des sites cristallographiques inéquivalents et dans ces situations un état de spin intermédiaire peut émerger avec un mélange organisé de molécules HS-BS caractérisé par l'apparition d'un plateau à la transition. Finalement, des transition incomplètes comme indiqué sur la [figure 1.3e](#) sont aussi observées. Elles sont dues soit à la présence de sites cristallographiques qui n'effectuent pas la transition ou à des effets de frustrations [34].

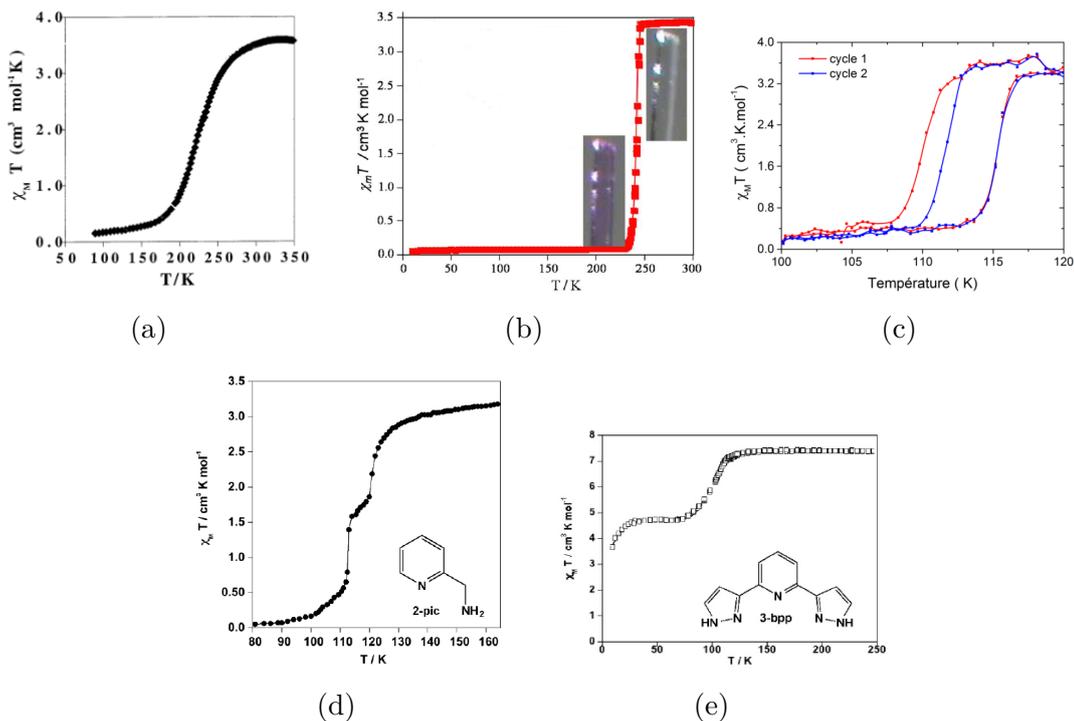


FIGURE 1.3 – Evolution thermique du produit  $\chi_m T$  montrant différents comportements de la transition de spin. Les figures sont adaptées des références [21–24].

## 1.2 Quelques méthodes de détection de la transition de spin

La caractérisation physique de la transition de spin dans les systèmes moléculaires est une tâche très importante dans ce domaine de recherche scientifique. En effet, la transition de spin est accompagnée par une diversité de variations de propriétés micro- et macroscopiques comme par exemple la densité d'états électronique, le moment magnétique, la distance métal-ligand, les propriétés vibrationnelles, le volume de la maille cristalline ...etc. Toutes ces propriétés, font que la transition de spin peut être détectée par diverses techniques de caractérisation et fait intervenir des physiciens, chimistes, cristallographes, théoriciens etc... [35–39]. Dans cette partie, nous allons introduire quelques techniques expérimentales permettant l'étude et l'investigation de ce phénomène de transition de spin.

### 1.2.1 Mesure de la susceptibilité magnétique

L'une des propriétés les plus importantes des matériaux à transition de spin est évidemment la magnétisation,  $M$ , des composés. Quand le composé est exposé à un champ

magnétique extérieur homogène,  $H$ , une magnétisation est alors induite dans le système. Si le champ exercé n'est pas trop fort, on peut exprimer  $M$  en fonction de la susceptibilité magnétique  $\chi$  :  $M = \chi.H$ . Dans les matériaux à transition de spin, on utilise le produit de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M T$ . En effet, pour un paramagnétique  $\chi_M T$  est une constante à toute température (loi de Curie). Il est attendu alors que cette quantité soit nulle dans l'état BS et non nulle dans l'état HS. Ainsi, pour un composé à transition de spin, la connaissance des susceptibilités des états HS et BS purs permet d'extraire la fraction HS. Plusieurs techniques expérimentales permettent de mesurer cette magnétisation telle que la balance de Faraday [40] ou encore le magnétomètre SQUID [41, 42]. Sur la [figure 1.4](#) nous représentons un exemple de mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température du composé à transition de spin  $[\{Fe(2\text{-pytrz})_2[Pd(CN)_4]\}].3H_2O$  que nous allons étudier au cours de cette thèse, montrant une transition de spin incomplète avec un cycle d'hystérésis autour de 161 K [43].

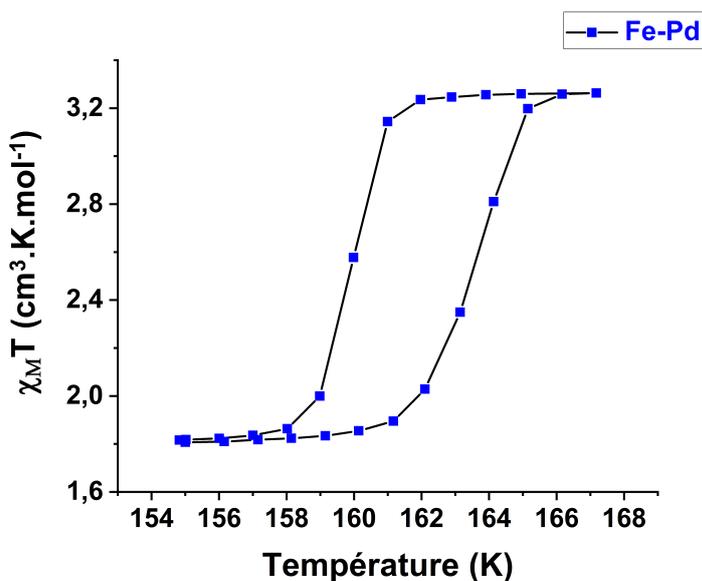


FIGURE 1.4 – Évolution thermique du produit  $\chi_M T$  pour le composé  $[\{Fe(2\text{-pytrz})_2[Pd(CN)_4]\}].3H_2O$  [17].

### 1.2.2 Calorimétrie à balayage différentiel

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC en anglais abréviation de Differential Scanning Calorimetry), est une technique expérimentale utilisée pour identifier la présence et la nature des transitions de phase dans les matériaux solides. Elle permet de déterminer par exemple la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de fusion et

de cristallisation, l'enthalpie de réaction, la chaleur spécifique, stabilité à l'oxydation et diverses autres propriétés physiques dans la plupart des matériaux (plastiques, les caoutchoucs, les résines, poudres, fibre, textile ...). La DSC consiste à mesurer le changement de la capacité calorifique du matériau en fonction de la variation de la température tout en comparant le flux de chaleur. Parmi les différentes transitions existantes, la transition de spin peut également être détectée en utilisant la DSC, le comportement typique pour un matériau à transition de spin correspond à un pic endothermique en chauffage de BS vers HS et un pic exothermique en refroidissement de HS vers BS [44–46]. Nous présentons l'exemple du composé  $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dans la [figure 1.5](#).

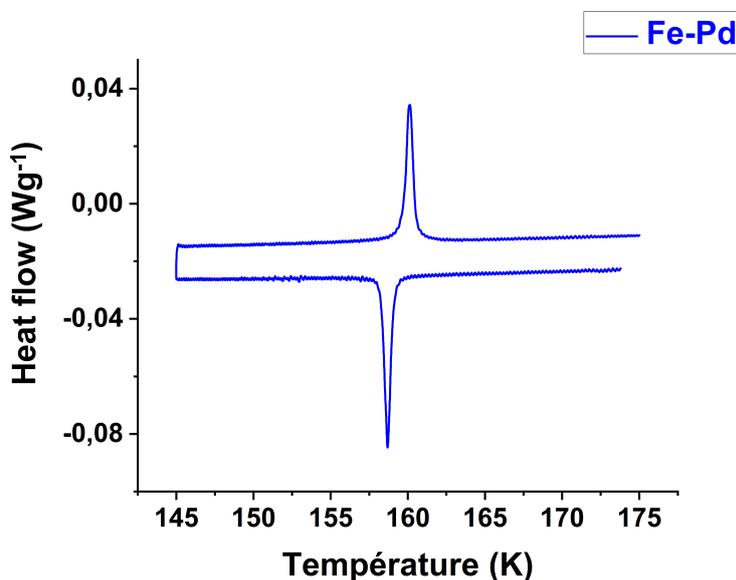


FIGURE 1.5 – Mesures DSC montrant les pic de transformations exo- et endo-thermiques pour le composé  $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [17].

### 1.2.3 Mesures spectroscopiques vibrationnelles

La variation des spectres de vibration dans les matériaux à transition de spin entre les états HS et BS permet une caractérisation par la spectroscopie Raman ou infrarouge [47, 48]. En effet, les fréquences de vibrations métal-ligand, induite par la variation des distances Fe-ligand à la transition, sont de plus hautes énergies dans l'état BS que dans l'état HS. La [figure 1.6](#) montre l'exemple d'un spectre Raman du composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$  étudié dans la référence [49]. Ce composé effectue une transition de spin avec cycle d'hystérésis à une température d'équilibre aux alentours de  $T = 358$  K. Ce spectre est obtenu en utilisant une excitation à 532 nm, à partir de parti-

cules déposées sur une lame de verre. On remarque, comme les auteurs l'ont souligné, que à température ambiante  $T = 298$  K, (système dans l'état BS) des modes vibrationnels sont détectés à 200, 214, 287 et 301  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes disparaissent à haute température lorsque le système est dans l'état HS.

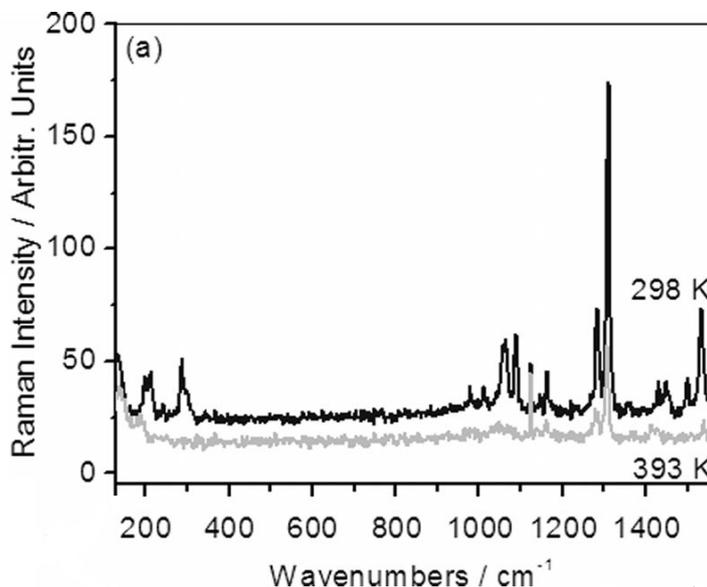


FIGURE 1.6 – Spectre Raman de particules  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4) \cdot H_2O$  dans l'état BS (298 K) et l'état HS (393 K) obtenu avec une excitation à 532 nm. Figure adaptée de la référence [49].

#### 1.2.4 Mesures cristallographiques

La transition de spin, est toujours accompagnée par divers changements de propriétés physiques dues à la variation du champ de ligand et l'occupation des orbitales atomiques. Ainsi, les changements cristallographiques peuvent être détectés en utilisant la diffraction des rayons X, qui peut se faire en fonction de la température, permettant de caractériser le changement des elongations des distances métal-ligand entre les deux états de spin, l'augmentation de volume et les distorsions angulaires etc... Cette investigation thermique de rayons X, peut se faire sur la poudre ou sur monocristal, permettant d'obtenir des informations sur le type de la transition (graduelle, abrupte..), le groupe d'espace et les distances atomiques etc... [50, 51]

### 1.2.5 Mesures optiques - Microscopie optique

L'une des propriétés les plus remarquables des matériaux à transition de spin, est leur thermochromisme. En effet les bandes d'absorption UV visible et IR sont affectées par la transition de spin permettant ainsi une bonne caractérisation optique de ces matériaux par spectroscopie optique [52].

L'autre technique avec laquelle on peut effectuer la caractérisation du changement de couleur et sur laquelle on va s'attarder un peu, est la microscopie optique. Cette technique est utilisée pour caractériser les aspects spatiotemporels des monocristaux à transition de spin au cours de leur transition de phase. La microscopie optique est une technique d'analyse largement présente dans les laboratoires de recherche. Le but principal de la microscopie est de fournir une image agrandie d'un petit objet. Historiquement, le début du XVIIe siècle, une combinaison de lentilles aboutissent à l'invention du microscope. La microscopie optique a connu un essor dans le domaine de la biologie où elle est devenue un outil incontournable. C'est la technique principale qui va être utilisée dans cette thèse pour l'étude des monocristaux à transitions de spin. Le microscope optique utilisé dans le groupe de Versailles est de modèle Nikon Eclipse LV100 permettant la caractérisation de matériaux transparents et opaques, fonctionnant dans les deux modes d'illumination diascopique et épiscopique autrement dit en réflexion et en transmission [53–55].

Ce microscope optique est combiné à un système cryogénique à circulation d'azote ou d'hélium liquide d'Oxford Instruments, qui permet une étude en température entre 5 K et 400 K. Le microscope est équipé également de 3 objectifs d'agrandissement  $\times 5$ ,  $\times 20$  et  $\times 50$  et il est relié à une caméra couleur Dalsa Falcon 1.4M100, qui peut capturer jusqu'à 100 images par seconde. Le cristal est placé dans une cellule porte échantillon qui est en contact avec le doigt froid du cryostat. L'ensemble est relié à un contrôleur de température et mis sous vide grâce à un pompage dynamique. Tout le dispositif est représenté sur la [figure 1.7](#).

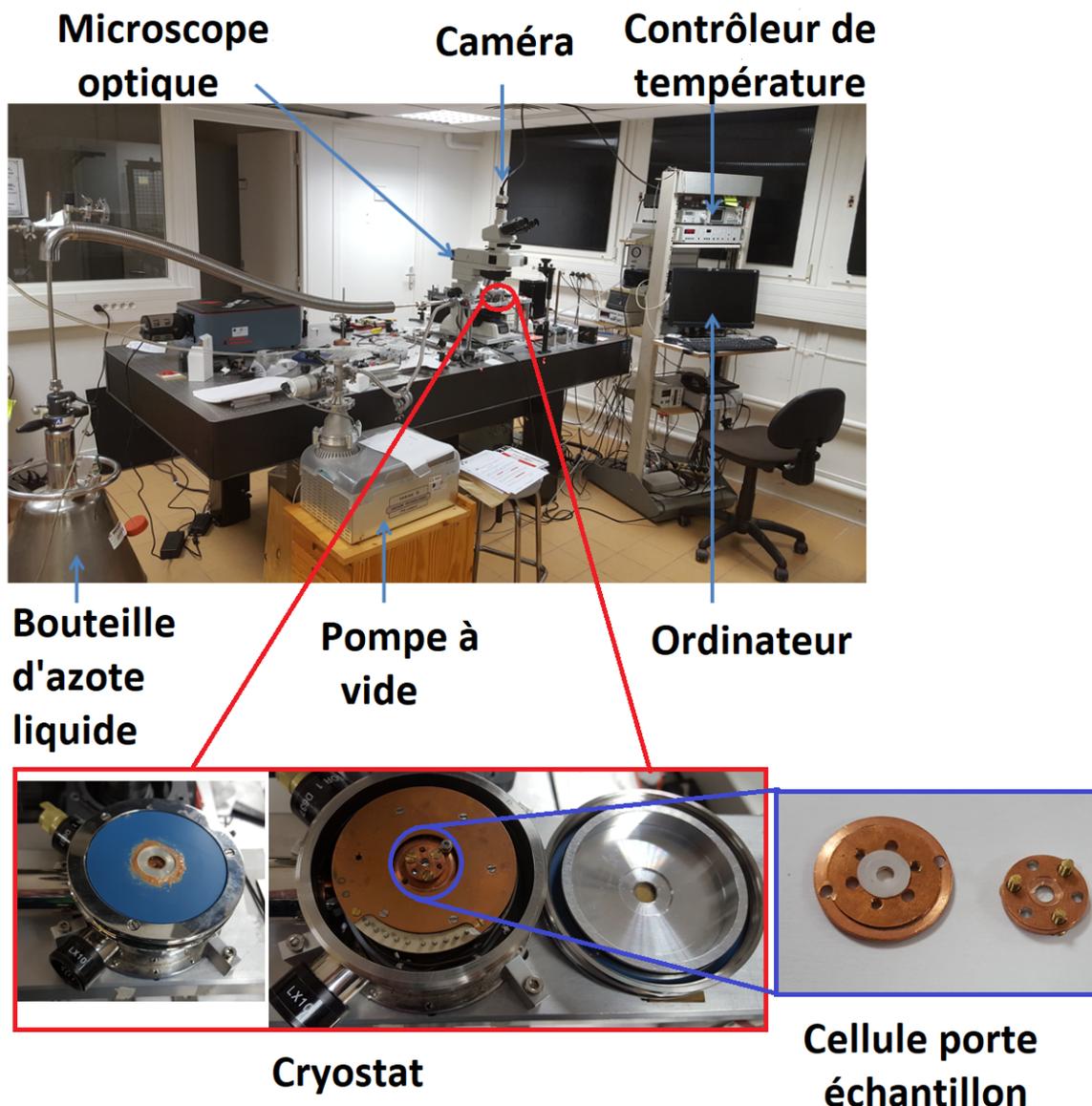


FIGURE 1.7 – *L'ensemble des différents composants du dispositif expérimental.*

L'analyse des aspects spatiotemporels des transitions de phases observées repose sur le traitement des images collectées dans le disque dur de la caméra, ces dernières sont enregistrées sous la forme de trois matrices associées au système de couleur le plus utilisé : RGB (pour les composantes Red, Green, Blue). Pour chaque canal RGB la valeur d'intensité est codée avec 8-bits soit en une valeur entière dans l'intervalle  $[0 : 255]$ . On peut séparer l'information stockée dans un pixel en trois composantes et la moyenner dans une région d'intérêt du cristal ou du fond brillant. Nous déterminons, ainsi, la densité optique moyenne dans une région d'intérêt du cristal, en prenant le rapport de  $I_{incident}$  qui est

l'intensité du fond et  $I_{transmis}$  l'intensité transmise à travers le monocristal :

$$OD = \log_{10}\left(\frac{I_{incident}}{I_{transmis}}\right) \quad (1.4)$$

Le choix de la région d'intérêt dans les monocristaux étudié est un paramètre très important qui permet d'accéder, selon la taille choisie pour la région, à des variations locales ou globales de la densité optique, c'est sur cette propriété que repose l'étude des interactions à longue portée dans le chapitre 3 de cette thèse. Ainsi, une multitude d'informations physiques peuvent être déduites à partir de l'analyse des images de microscopie optique comme la fraction HS,  $n_{HS}$ , permettant de remonter à la nature de la transition, la vitesse de propagation ou le champ de vitesse de l'interface HS/BS, les variations de longueurs des monocristaux entre les deux phases etc ... [17, 18, 54, 56–65]

Sur la [figure 1.8](#) nous avons représenté des images d'un monocristal du composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$  étudié dans le cadre de la thèse de Mouhamadou SY (équipe P2MC) [24]. Ces images sont obtenues via le microscope optique et montrent une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre avec un régime de nucléation propagation d'interface HS/BS. Le cristal apparaît plus clair dans l'état HS et plus sombre dans l'état BS. Une analyse de la densité optique selon la méthodologie décrite plus haut permet de remonter au cycle d'hystérésis de la transition thermique que nous avons représenté sur la [figure 1.9](#).

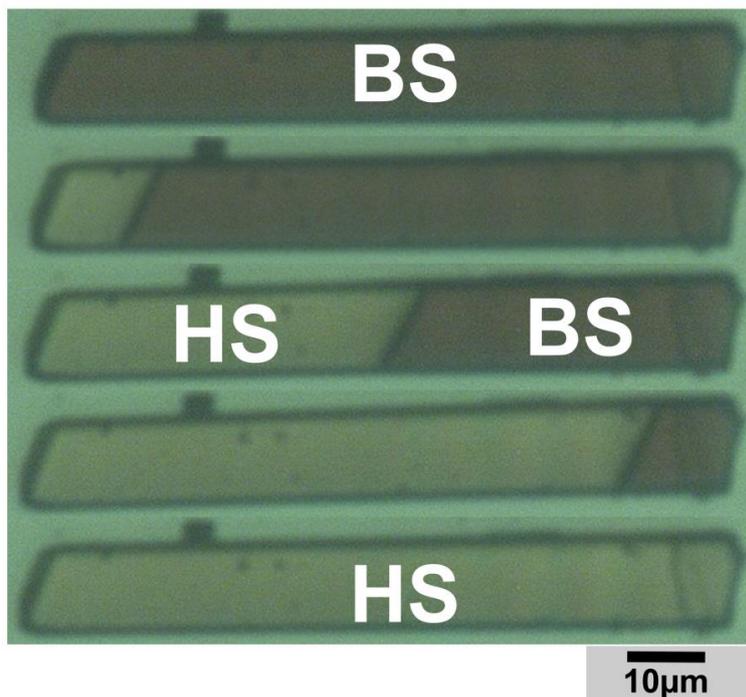


FIGURE 1.8 – Sélection d'images d'un monocristal du composé  $[\{Fe(NCSe)(py)_2\}_2(m-bpypz)]$  placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse de  $2,47mW$  lors de la transition thermo-induite. Les images sont prises pendant la phase de chauffage avec un balayage thermique de  $0.2 Kmin^{-1}$ . [24]

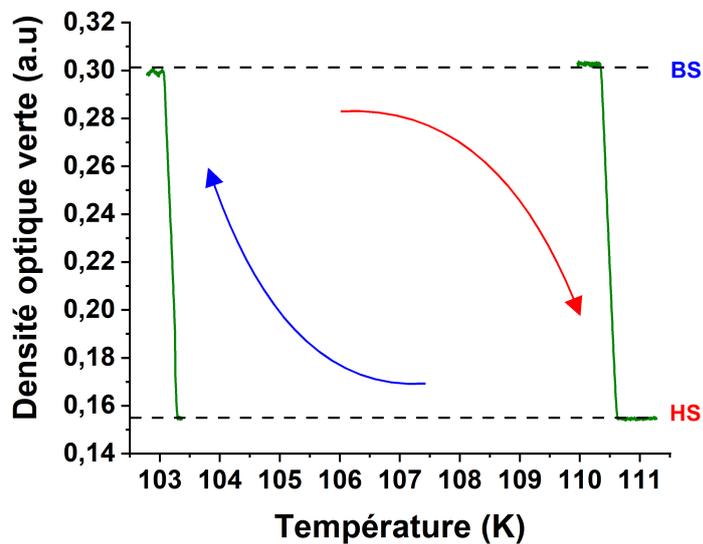


FIGURE 1.9 – Evolution thermique de la densité optique verte d'un monocristal du composé  $[\{Fe(NCSe)(py)_2\}_2(m-bpypz)]$  (figure 1.8), montrant le cycle d'hystérésis de la transition de spin.

### 1.3 Description théorique de la transition de spin

#### 1.3.1 Modèle type Ising

Le modèle de Lenz-Ising nommé Ising est un modèle simple et très puissant qui sert de base à de nombreux modèles. Il permet de décrire qualitativement et/ou même quantitativement un certain nombre de comportements et de situations liés à des systèmes à deux ou plusieurs états (modèle de Potts) en interaction. Il est présent dans beaucoup de domaines tels que : l'économie, la biologie, le magnétisme [66, 67] et également et surtout dans les transitions de phase, de façon générale, et la transition de spin en particulier. En 1944, Onsager [68] avec le développement du modèle d'Ising bidimensionnel montre l'existence d'une transition de phase à la limite thermodynamique donnant lieu à de nombreux développements sur l'étude des phénomènes critiques. Pour la transition de spin, le modèle d'Ising permet de reproduire de manière assez réaliste des effets collectifs engendrés par des interactions entre les molécules. Le système considéré est à deux niveaux ; le niveau de l'état BS constitue l'état fondamental et l'état HS, l'état l'excité [24].

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

$$H = \frac{\Delta_{eff}}{2} \sum_i S_i - J \sum_{i,j} S_i S_j \quad (1.5)$$

où  $J$  est terme de couplage exprime ici des interactions de nature élastique.  $\Delta_{eff} = 2\Delta - k_B T \ln(g)$  est le champ de ligand effectif dépendant de la température où  $2\Delta = E_{HS} - E_{BS}$  correspond à la différence d'énergie entre les deux états HS et BS,  $g = \frac{g_{HS}}{g_{LS}}$  est le rapport des dégénérescences entre les états HS et BS et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. En effet dans ce problème, les états  $+1$  et  $-1$  sont dégénérés en raison de la multiplicité vibrationnelle qui engendre ainsi des effets entropiques. Par ailleurs, il existe aussi une dégénérescence de spin non négligeable  $(2S + 1) = 5$  dans l'état HS ( $S = 2$ ) et  $(2S + 1) = 1$  avec ( $S = 0$ ) dans l'état BS [24].

La première sommation dans l'équation 1.5 est effectuée sur les particules isolées et

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

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

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \left( \frac{\Delta_{eff}}{2} - Jq \langle S \rangle \right) S_i \quad (1.6)$$

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

$$\langle S \rangle = m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{S_i} g_i S_i e^{(-\beta E_i)} \quad (1.7)$$

où  $Z = \sum_{S_i} g_i e^{(-\beta E_i)}$  est la fonction de partition et  $E_i$  l'énergie de la configuration  $i$ . Un simple traitement de statistique canonique; conduit à l'équation auto-consistante :

$$m = \tanh \left[ \beta (qJm - \Delta + \frac{k_B T}{2} \ln g) \right] \quad (1.8)$$

Ici l'aimantation moyenne est lié à la fraction HS par  $n_{HS} = \frac{m+1}{2}$

La résolution numérique de l'équation 1.8 permet d'obtenir le comportement de l'aimantation en fonction de la température suivant les valeurs des paramètres utilisés. En analysant l'équation 1.8, nous pouvons remarquer que  $m = 0$  est toujours solution et que la température d'équilibre pour  $n_{HS} = \frac{1}{2}$  est  $T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln g}$ .

La **figure 1.10**, représente le cas d'une transition de spin thermo-induite du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis, obtenue pour les valeurs suivantes des paramètres du modèle :  $\Delta = 394$  K,  $g = 1097$ , et  $J = 155$  K ( $k_B = 1$ ). Trois principales régions émergent dans le cycle : la région de solutions stables en noir, métastables en rouge et instables en bleu.

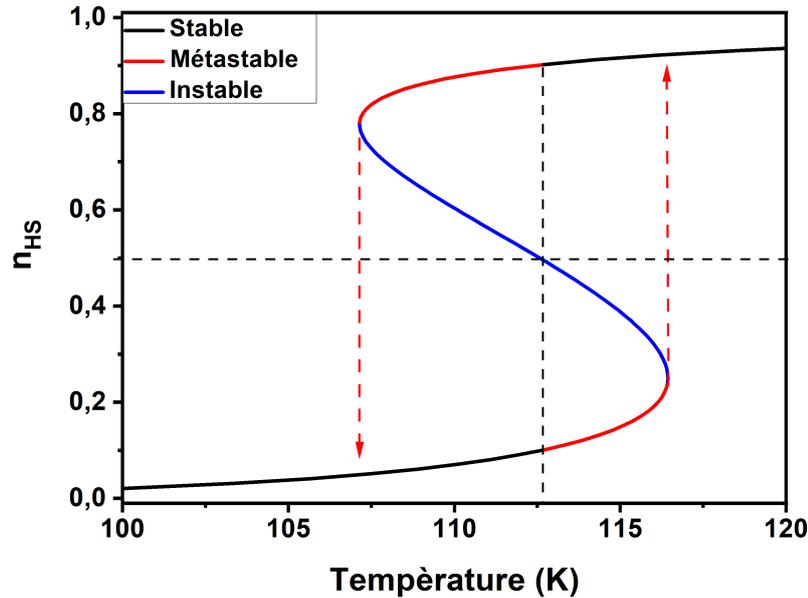


FIGURE 1.10 – Evolution thermique de la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre obtenue à partir de l'équation 1.8, avec des températures de transitions de  $T = 116$  K et  $T = 106$  K en chauffage et refroidissement, respectivement. Les deux flèches représentent les températures limites de l'hystérésis.

De nombreuses études ont été consacrées par le passé à ce type de modèles [24, 69–76]. Elles ont concerné notamment des extensions dynamiques basées sur sa résolution par équations maîtresses, mais aussi d'autres développements tenant compte des corrélations à courte portée entre les spins [77]...

Dans un souhait de mieux expliquer les observations expérimentales et de toujours comprendre en profondeur les interactions intermoléculaires et intramoléculaires liées à la transition de spin, de nouveaux modèles ont été développés [78–86]. Ces approches permettent de tenir compte des aspects structuraux, de la différence de volume entre l'état HS et l'état BS et également de l'espace. De nombreuses équipes ont ainsi mis en place des modèles élastiques ayant permis de franchir un pas décisif dans la description réaliste de la transition de spin [78, 82, 87–90]. Dans ce qui suit nous exposons le modèle électro-élastique, développé dans l'équipe Versaillaise [85, 91–94].

### 1.3.2 Modèle électro-élastique

Jusque là, le modèle type-Ising reproduit de manière qualitative la coopérativité dans les transitions de spin. Cependant, l'envie de se rapprocher encore plus de la réalité et de

l'origine des interactions dans un système à transition de spin, a conduit à l'émergence du modèle électro-élastique qui s'avère en très bon accord avec les résultats expérimentaux (microscopie optique, diffraction X) où on observe un changement significatif du volume à la transition de spin et d'où l'importance de tenir compte des propriétés élastiques dans les modélisations. Par ailleurs, le modèle électro-élastique [85, 86] donne une représentation des aspects spatiotemporels de la transition de spin qui sont très réalistes et qui reproduisent les comportements observés par microscopie optique comme on le verra plus loin [24].

Dans cette partie nous allons essayer de présenter brièvement les briques qui décrivent ce modèle. Les interactions élastiques entre les molécules à transition de spin sont modélisées par des ressorts dans un plan bidimensionnel. Les nœuds d'un réseau bidimensionnel sont identifiés à des molécules à transition de spin liées à des états de spins fictifs qui peuvent être soit dans l'état HS :  $S_i = +1$  ou l'état BS :  $S_i = -1$ . De plus, dans ce modèle nous tenons compte des interactions élastiques qui se font entre les paires proches premiers voisins notés  $nn$  (les sites  $j$  du schéma 1) et second voisins  $nnn$  (les sites  $k$  du schéma 1), et la distance d'équilibre entre deux sites dépend de leur état de spin. En effet, les interactions entre seconds voisins  $nnn$  aident à assurer la stabilité mécanique du réseau en évitant des contraintes de cisaillement du système bidimensionnel.

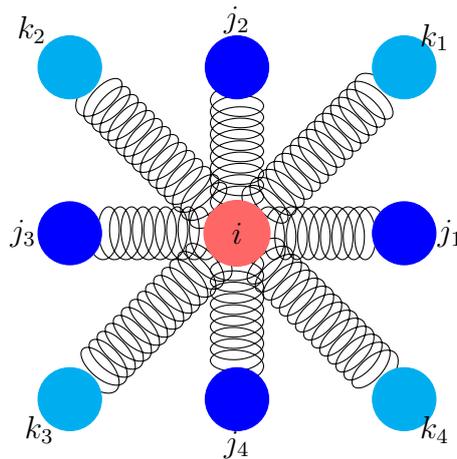


Schéma 1 : *Topologie des liaisons entre le site  $i$  et ses premiers voisins ( $j_1, j_2, j_3$  et  $j_4$ ) et ses seconds voisins ( $k_1, k_2, k_2$  et  $k_4$ ).*;

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

$$H = H_{elec} + H_{elas} \quad (1.9)$$

Le premier terme électronique  $H_{elec}$  de l'équation 1.9 dont l'expression est donnée dans l'équation 1.10 est le gap énergétique séparant les états BS et HS d'une molécule isolée. Ce premier terme est exprimé en fonction de la contribution énergétique,  $\Delta$ , résultant de la différence des énergies du champ ligand entre les états HS et BS, et la contribution entropique,  $k_B T \ln g$  résultant du rapport de dégénérescence électro-vibrationnelle,  $g = \frac{g_{HS}}{g_{LS}}$  entre les états HS et BS.

$$H_{elec} = \sum_i \frac{(\Delta - k_B T \ln g) S_i}{2} \quad (1.10)$$

Le deuxième terme de l'Hamiltonien représente l'énergie élastique du réseau avec les contributions des premiers voisins et celles des seconds voisins  $H_{elas} = H_{elas}^{nn} + H_{elas}^{nnn}$ , qui s'écrit comme suit :

$$H_{elas} = \frac{A}{2} \sum_{i,j} [r_{ij} - R_0(S_i, S_j)]^2 + \frac{B}{2} \sum_{i,k} [r_{ik} - R_0(S_i, S_k)]^2 \quad (1.11)$$

A et B sont les constantes élastiques entre les plus proches voisins  $nn$  (i et j du schéma 1) et les seconds proches voisins  $nnn$  (i et k du schéma 1), respectivement.  $r_{ij}$  et  $r_{ik}$  sont les distances instantanées.  $R_0(S_i, S_j)$  est la distance à l'équilibre entre proches voisins  $nn$  entre les sites  $i$  et  $j$ , tandis que  $R_0(S_i, S_k)$  est la distance à l'équilibre entre seconds proches voisins  $nnn$  entre les sites  $i$  et  $k$ . Ces distances dépendent des états électronique des sites connectés par les liaisons considérées. Le tableau 1.1 récapitule l'ensemble des distances utilisées dans le modèle.

$S_i$	$S_j$ ou $S_k$	$R_0(S_i, S_j)$	$R_0(S_i, S_k)$
-1	-1	$R_0^{BB}$	$\sqrt{2}R_0^{BB}$
-1	+1	$R_0^{BH}$	$\sqrt{2}R_0^{BH}$
+1	-1	$R_0^{HB}$	$\sqrt{2}R_0^{HB}$
+1	+1	$R_0^{HH}$	$\sqrt{2}R_0^{HH}$

TABLEAU 1.1 – Les différentes longueurs de liaison à l'équilibre entre deux sites proches et second proches voisins suivant les états de spin dans un réseau carré (voir schéma 1).

La dépendance des distances à l'équilibre (paramètre de maille) en fonction des états

de spins, impose au système de changer de volume lorsqu'il change d'état de spin. Par ailleurs, il est facile de montrer que les distances à l'équilibre imposées dans le tableau précédent (Table 1.1 ci-dessus) peuvent facilement s'écrire en fonction des états de spin comme suit :

$$R_0(S_i, S_j) = R_0^{HB} + \frac{\delta_R}{4}(S_i + S_j) \quad (1.12)$$

où  $\delta_R = R_0^{HH} - R_0^{BB}$  correspondant à la différence de paramètre de maille entre l'état HS et l'état BS, on peut donc la considérer comme le désaccord de paramètre de maille entre HS et BS.

Pour la résolution de l'Hamiltonien 1.9, nous utilisons une procédure en deux étapes successives entre la partie électronique et mécanique du réseau par Monte Carlo. Dans un premier temps la position des sites est figée, un site du réseau est choisi aléatoirement, puis, son état de spin est changé ou pas selon la procédure Monte Carlo Métropolis. Dans une deuxième étape, les états de spins sont gelés, puis, le réseau est relaxé mécaniquement soit par dynamique Moléculaire, soit par la méthode Monte Carlo. Pour tenir compte de la déformation du réseau, on adopte des conditions aux limites ouvertes.

Ainsi le modèle électro-élastique ci dessus dans sa forme la plus générale, développé dans l'équipe versaillaise, permet d'observer les comportements spatio-temporels lors des transitions de phase tout en considérant les déformations générées par la transition de spin. La résolution de ce modèle se fait numériquement par des simulations Monte Carlo qui permettent de confirmer l'importance de l'élasticité dans les phénomènes de nucléation et l'observartion expérimentale des domaines HS/BS lors de la transition de spin.

Les résultats de simulations de la fraction HS en fonction de la température sont représentés sur la figure 1.11 adaptée de la référence [95], où on observe une transition du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis pour un réseau 2D de forme rectangulaire.

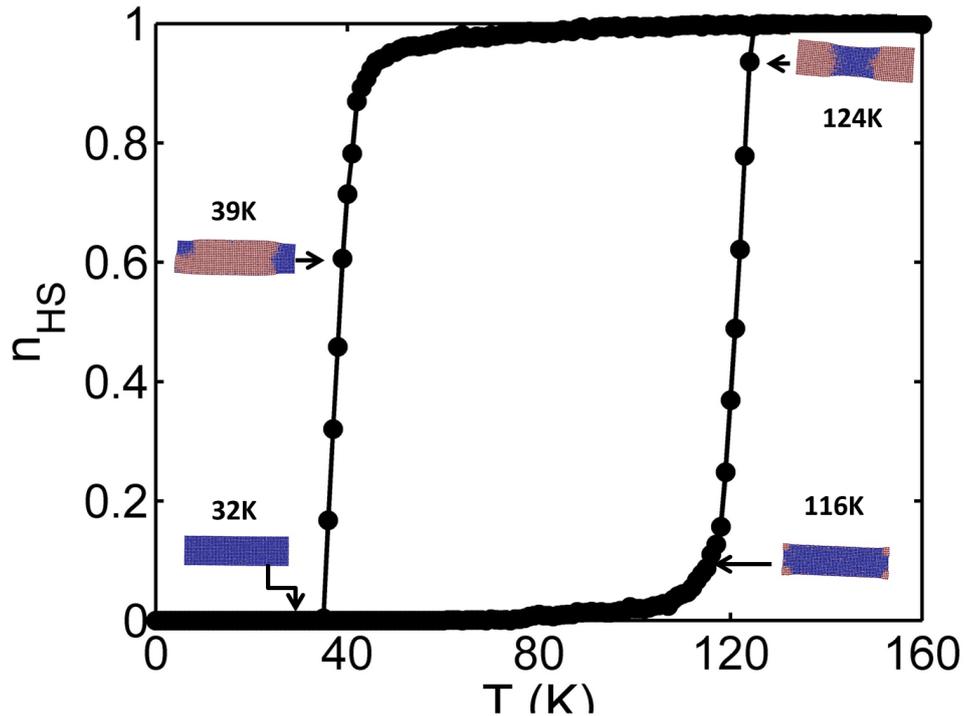
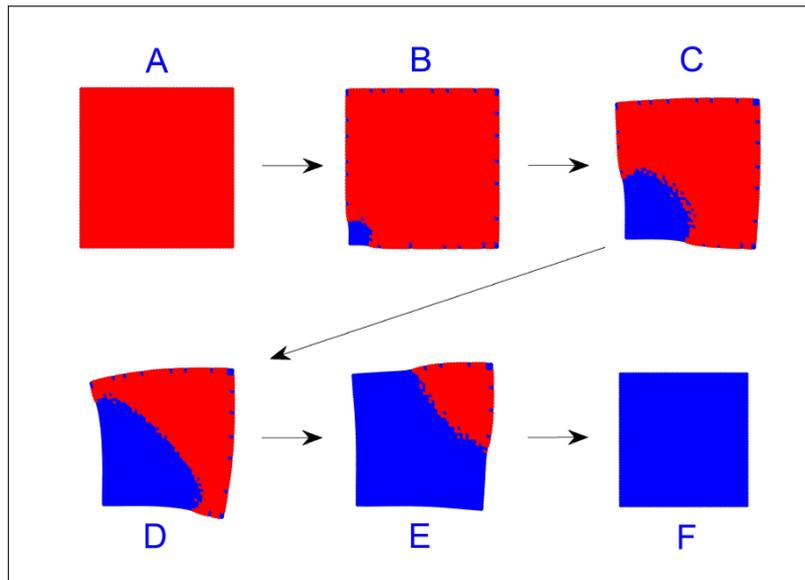
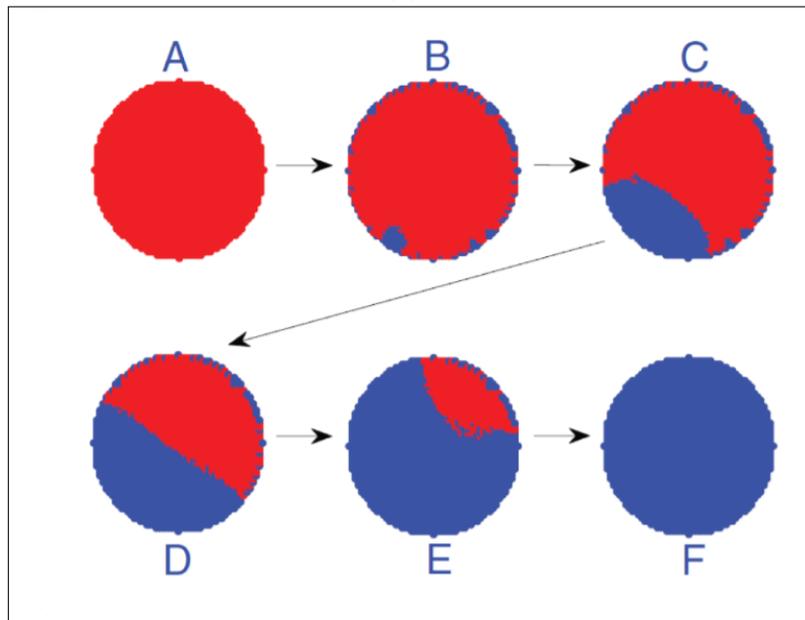


FIGURE 1.11 – Evolution thermique de la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre d'un système rectangulaire obtenue à partir des simulations Monte Carlo [95].

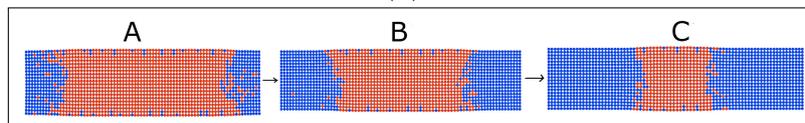
Sur la [figure 1.12](#), nous avons représenté quelques résultats adaptés de travaux précédents de l'équipe [85, 91, 96] montrant les aspects spatiotemporels, où on note des régimes de nucléation propagation avec une interface HS/BS. Ces simulations permettent d'étudier une variété de formes de monocristaux permettant d'analyser l'adaptation des formes d'interfaces par rapport à la forme du monocristal.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 1.12 – Nucléation et formation d’une interface HS/BS au cours d’un processus de relaxation de l’état HS vers l’état BS ou en chauffage montrant l’adaptation du front d’interface à la forme du monocristal pour un (a) carrée (b) cercle et (c) rectangle. Ces figures sont adaptées des références [24, 85, 91, 96].

# Références

- [1] L. Cambi and L. Szegö, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 64, no. 10, pp. 2591–2598, 1931.
- [2] 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.
- [3] L. Cambi and L. Szegö, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mittel.),” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 66, no. 5, pp. 656–661, 1933.
- [4] W. A. Baker and H. M. Bobonich, “Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II),” *Inorganic Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 1184–1188, 1964.
- [5] J. Zarembwitch and O. Kahn, “Spin-Transition Molecular Systems : Towards Information Storage and Signal Processing,” *ChemInform*, vol. 22, no. 38, 1991.
- [6] O. Kahn, J. Kröber, and C. Jay, “Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording,” *Adv. Mater.*, vol. 4, p. 718–728, 1992.
- [7] O. Kahn and C. Jay-Martinez, “Spin Transition Polymers : From Molecular Materials Toward Memory Devices ,” *Science*, vol. 279, no. 5347, pp. 44–48, 1998.
- [8] J. Linares, E. Codjovi, and Y. Garcia, “Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection,” *Sensors*, vol. 12, no. 4, p. 4479, 2012.
- [9] K. Boukheddaden, M. H. Ritti, G. Bouchez, M. Sy, M. M. Dîrtu, M. Parlier, J. Linares, and Y. Garcia, “Quantitative Contact Pressure Sensor Based on Spin Crossover

- Mechanism for Civil Security Applications,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 14, pp. 7597–7604, 2018.
- [10] E. Coronado, “Molecular magnetism : from chemical design to spin control in molecules, materials and devices,” *Nature Reviews Materials*, 2019.
- [11] T. K. Ekanayaka, G. Hao, A. Mosey, A. S. Dale, X. Jiang, A. J. Yost, K. R. Sapkota, G. T. Wang, J. Zhang, A. T. N’Diaye, A. Marshall, R. Cheng, A. Naeemi, X. Xu, and P. A. Dowben, “Nonvolatile Voltage Controlled Molecular Spin-State Switching for Memory Applications,” *Magnetochemistry*, vol. 7, no. 3, 2021.
- [12] C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, W. Nicolazzi, A. Rotaru, and A. Bousseksou, “Unidirectional electric field-induced spin-state switching in spin crossover based microelectronic devices,” *Chemical Physics Letters*, vol. 644, pp. 138–141, 2016.
- [13] A. B. Gaspar, G. Molnár, A. Rotaru, and H. J. Shepherd, “Pressure effect investigations on spin-crossover coordination compounds,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, pp. 1095–1120, 2018.
- [14] S. Chorazy, T. Charytanowicz, D. Pinkowicz, J. Wang, K. Nakabayashi, S. Klimke, F. Renz, S.-i. Ohkoshi, and B. Sieklucka, “Octacyanidorhenate(V) Ion as an Efficient Linker for Hysteretic Two-Step Iron(II) Spin Crossover Switchable by Temperature, Light, and Pressure,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 36, pp. 15 741–15 749, 2020.
- [15] Y. Li, A. Benchohra, B. Xu, B. Baptiste, K. Béneut, P. Parisiades, L. Delbes, A. Soyer, K. Boukheddaden, and R. Lescouëzec, “Pressure-Induced Conversion of a Paramagnetic FeCo Complex into a Molecular Magnetic Switch with Tuneable Hysteresis,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 39, pp. 17 272–17 276, 2020.
- [16] E. König, *Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes*, ser. Structure and Bonding. Springer Berlin Heidelberg, 1991, vol. 76, book section 2, pp. 51–152.
- [17] H. Fourati, E. Milin, A. Slimani, G. Chastanet, Y. Abid, S. Triki, and K. Boukheddaden, “ Interplay between a crystal’s shape and spatiotemporal dynamics in a

- spin transition material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 15, pp. 10 142–10 154, 2018.
- [18] H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : Experiment and Theory,” *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.
- [19] P. Gütllich, 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.
- [20] M. Sorai and S. Seki, “Phonon Coupled Cooperative Low-Spin  $^1\text{A}_1 \rightleftharpoons$  High-Spin  $^5\text{T}_2$ , Transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  Crystals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 35, pp. 555–570, 1974.
- [21] N. Moliner, M. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, and J. A. Real, “Spin-crossover in the  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$  (X=S, Se) system : structural, magnetic, calorimetric and photomagnetic studies,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 291, no. 1, pp. 279–288, 1999.
- [22] N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, and M. Marchivie, “Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover  $\text{Fe}^{II}$  Material With Exceptional Mechanical Resilience,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 2, pp. 490–494, 2017.
- [23] N. Ortega-Villar, M. Muñoz, and J. Real, “Symmetry Breaking in Iron(II) Spin-Crossover Molecular Crystals,” *Magnetochemistry*, vol. 2, no. 1, p. 16, 2016.
- [24] M. Sy, “Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l’auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin,” Theses, Université Paris Saclay, 2016.
- [25] J. Cruddas and B. J. Powell, “Structure–property relationships and the mechanisms of multistep transitions in spin crossover materials and frameworks,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, pp. 4424–4437, 2020.
- [26] M. Ndiaye, Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, B. Lo, and K. Boukheddaden, “Isomorphism between the electro-elastic modeling of the spin transition and Ising-like model with

- competing interactions : Elastic generation of self-organized spin states,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 15, p. 153901, 2021.
- [27] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, and J. A. Real, *Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 229–257.
- [28] J. A. Real, A. B. Gaspar, and M. C. Munoz, “Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials,” *Dalton Trans*, no. 12, pp. 2062–79, 2005.
- [29] N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J. F. Letard, and C. J. Kepert, “Hysteretic three-step spin crossover in a thermo- and photochromic 3D pillared Hofmann-type metal-organic framework,” *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 51, no. 40, pp. 10 154–8, 2012.
- [30] 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,” *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 9, pp. 3202–10, 2016.
- [31] C.-J. Zhang, K.-T. Lian, G.-Z. Huang, S. Bala, Z.-P. Ni, and M.-L. Tong, “Hysteretic four-step spin-crossover in a 3D Hofmann-type metal-organic framework with aromatic guest,” *Chem. Commun.*, vol. 55, pp. 11 033–11 036, 2019.
- [32] C.-J. Zhang, K.-T. Lian, S.-G. Wu, Y. Liu, G.-Z. Huang, Z.-P. Ni, and M.-L. Tong, “The substituent guest effect on four-step spin-crossover behavior,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, pp. 911–917, 2020.
- [33] H. Romstedt, H. Spiering, and P. Gülich, “Modelling of two step high spin  $\rightleftharpoons$  low spin transitions using the cluster variation method,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, no. 8, pp. 1353–1362, 1998.
- [34] D. Fedouai, Y. Bouhadja, A. Kaiba, P. Guionneau, J.-F. Létard, and P. Rosa, “Complexation of 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridine–Bis(thiocyanato)iron(II) with a Bridging 4,4-Bipyridine : A New Example of a Dinuclear Spin Crossover Complex,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2008, no. 7, pp. 1022–1026, 2008.
- [35] O. Kahn, *Molecular Magnetism*. Wiley, 1993.

- [36] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, “Spin Crossover Nanomaterials : From Fundamental Concepts to Devices,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 5, p. 1703862, 2018.
- [37] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications*, ser. Spin-Crossover Materials. John Wiley & Sons Ltd, 2013.
- [38] P. Gamez, J. S. Costa, M. Quesada, and G. Aromi, “Iron spin-crossover compounds : from fundamental studies to practical applications,” *Dalton Trans*, no. 38, pp. 7845–53, 2009.
- [39] K. Senthil Kumar and M. Ruben, “Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 346, pp. 176–205, 2017.
- [40] W. Haase, “R. L. Carlin : Magnetochemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1986. 328 Seiten, Preis : DM 108,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 92, no. 3, pp. 453–453, 1988.
- [41] D. Drung, C. Abmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede, and T. Schurig, “Highly Sensitive and Easy-to-Use SQUID Sensors,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 17, no. 2, pp. 699–704, 2007.
- [42] S. Foner, “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [43] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, and K. Boukheddaden, “Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal Organic Framework,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 22, pp. 11 652–11 661, 2016.
- [44] O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J. G. Haasnoot, and J. Reedijk, “Calorimetric Investigation of Triazole-Bridged Fe(II) Spin-Crossover One-Dimensional Materials : Measuring the Cooperativity,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 12, pp. 3003–3012, 2011.

- [45] M. Sorai, Y. Nagano, A. J. Conti, and D. N. Hendrickson, “Calorimetric study of spin-state transformation of ferric spin-crossover complexes in the solid state—2. Heat capacity of  $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 4, pp. 317–326, 1994.
- [46] A. Rotaru, M. M. Dîrtu, C. Enachescu, R. Tanasa, J. Linares, A. Stancu, and Y. Garcia, “Calorimetric measurements of diluted spin crossover complexes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  with  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$  and  $\text{Ni}$ ,” *Polyhedron*, vol. 28, no. 13, pp. 2531–2536, 2009.
- [47] J. H. Takemoto and B. Hutchinson, “Effect of magnetic crossover on the low-frequency IR spectrum of  $[\text{Fe}(\text{1,10-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2]$ ,” *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 8, no. 9, pp. 769–772, 1972.
- [48] A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis, and M. L. Boillot, “Raman spectroscopy of the high- and low- spin states of the spin crossover complex  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  : an initial approach to estimation of vibrational contributions to the associated entropy change,” *Chemical Physics Letters*, vol. 318, no. 4, pp. 409–416, 2000.
- [49] Y. A. Tobon, C. Etrillard, O. Nguyen, J. Létard, V. Faramarzi, J. Dayen, B. Doudin, D. M. Bassani, and F. Guillaume, “Resonance Raman Study of Spin-Crossover  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  Particles Coated with Gold,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, no. 35, pp. 5837–5842, 2012.
- [50] 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,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 38, no. 4, pp. 541–552, 2004.
- [51] P. Guionneau, F. L. Gac, S. Lakhoufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A. K. Howard, and J.-M. Léger, “X-ray diffraction investigation of a spin crossover hysteresis loop,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326211, jul 2007.
- [52] B. Benaïcha, K. Van Do, A. Yangui, N. Pittala, A. Lusson, M. Sy, G. Bouchez, H. Fourati, C. J. Gómez-García, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Interplay between

- spin-crossover and luminescence in a multifunctional single crystal iron(ii) complex : towards a new generation of molecular sensors,” *Chemical Science*, 2019.
- [53] F. Varret, C. Chong, A. Slimani, D. Garrot, Y. Garcia, and A. D. Naik, *Real-Time Observation of Spin-Transitions by Optical Microscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2013, pp. 425–441.
- [54] H. Fourati and K. Boukheddaden, “Experimental evidence for the elastic long-range character of the spin crossover transition in cooperative single crystals,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 22, p. 224101, 2020.
- [55] C. Chong, “Thèse : Observations et modélisation d’effets d’auto-organisation dans les solides thermo et photocommutables.” Thesis, Université Versailles-St Quentin en Yvelines, 2010.
- [56] F. Varret, C. Chong, A. Goujon, and K. Boukheddaden, “Light-induced phase separation (LIPS) in  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  spin-crossover single crystals : Experimental data revisited through optical microscope investigation,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 148, no. 1, p. 012036, 2009.
- [57] 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  $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2$  single crystals : Size effect and mechanical instability,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 504, no. 1-3, pp. 29–33, 2011.
- [58] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jęftic, Y. Garcia, A. D. Naik, J. C. Ameline, and E. Collet, “An optical microscope study of photo-switching and relaxation in single crystals of the spin transition solid  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ , with image processing,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 14–15, pp. 4055–4064, 2008.
- [59] 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  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ ,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 5, pp. 1975–1984, 2010.

- [60] 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,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 9, p. 094442, 2011.
- [61] M. Sy and K. Boukheddaden, “Dance of Interference Patterns during the Spin Transition of a Single Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 51, pp. 28 093–28 107, 2020.
- [62] 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  $[Fe(btr)_2(NCS)_2](H_2O)$  Single Crystals, Observed by Optical Microscopy,” *New J. Chem.*, vol. 35, p. 2333, 2011.
- [63] M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kazaki, “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.
- [64] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations on Light-Driven High-Spin–Low-Spin Interface Dynamics in the Thermal Hysteresis Region of a Spin-Crossover Single Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 36, pp. 20 952–20 962, 2018.
- [65] V. M. Hiiuk, K. Ridier, I. A. Gural’skiy, A. A. Golub, I. O. Fritsky, G. Molnár, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, “Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals,” *Chemical Physics Letters*, vol. 770, p. 138442, 2021.
- [66] P. Bak, K. Chen, J. Scheinkman, and M. Woodford, “Aggregate fluctuations from independent sectoral shocks : self-organized criticality in a model of production and inventory dynamics,” *Ricerche Economiche*, vol. 47, no. 1, pp. 3–30, 1993.
- [67] E. Domany and W. Kinzel, “Equivalence of Cellular Automata to Ising Models and Directed Percolation,” *Physical Review Letters*, vol. 53, no. 4, pp. 311–314, 1984.
- [68] L. Onsager, “Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition,” *Physical Review*, vol. 65, no. 3-4, pp. 117–149, 1944.

- [69] J. Linares, C. Cazelles, P.-R. Dahoo, and K. Boukheddaden, “A First Order Phase Transition Studied by an Ising-Like Model Solved by Entropic Sampling Monte Carlo Method,” *Symmetry*, vol. 13, no. 4, 2021.
- [70] W. Nicolazzi, J. Pavlik, S. Bedoui, G. Molnár, and A. Bousseksou, “Elastic Ising-like model for the nucleation and domain formation in spin crossover molecular solids,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 222, no. 5, pp. 1137–1159, 2013.
- [71] S. E. Allal, C. Harlé, D. Sohier, T. Dufaud, P.-R. Dahoo, and J. Linares, “Three Stable States Simulated for 1D Spin-Crossover Nanoparticles Using the Ising-Like Model,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2017, no. 36, pp. 4196–4201, 2017.
- [72] A. Atitoaie, R. Tanasa, A. Stancu, and C. Enachescu, “Study of spin crossover nanoparticles thermal hysteresis using FORC diagrams on an Ising-like model,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 368, no. 0, pp. 12–18, 2014.
- [73] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, and F. Varret, “Two-dimensional Ising-like model with specific edge effects for spin-crossover nanoparticles : A Monte Carlo study,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 5, 2011.
- [74] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 22, pp. 14 796–14 805, 2000.
- [75] H. Bolvin and O. Kahn, “Ising model for low-spin high-spin transitions in molecular compounds; within and beyond the mean-field approximation,” *Chemical Physics*, vol. 192, no. 3, pp. 295–305, 1995.
- [76] F. Varret, S. A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, p. Coudjovi, C. Enachescu, and J. Linares, “The Ising-like model applied to switchable inorganic solids : discussion of the static properties,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 3, pp. 385–393, 2003.
- [77] B. Hôo, “Modèles dynamiques dans les systèmes type Ising : effets des corrélations et application a la relaxation de l’état métastable de solides a transition de spin,” Thesis, Université Versailles-St Quentin en Yvelines, 2001.

- [78] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu, and A. Stancu, “Monte Carlo Metropolis study of cluster evolution in spin-crossover solids within the framework of a mechanoelastic model,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 5, pp. 054 114–054 120, 2012.
- [79] C. Enachescu, L. Stoleriu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Stancu, M. Lorenc, R. Bertoni, H. Cailleau, and E. Collet, “Theoretical approach for elastically driven cooperative switching of spin-crossover compounds impacted by an ultrashort laser pulse,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 22, p. 224107, 2017.
- [80] K. Boukheddaden, J. Linares, E. Codjovi, 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.
- [81] K. Boukheddaden and A. Bailly-Reyre, “Towards the Elastic Properties of 3D Spin-Crossover Thin Films : Evidence of Buckling Effects,” *EPL*, vol. 103, p. 26005, 2013.
- [82] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions,” *Scientific Reports*, vol. 1, p. 162, 2011.
- [83] M. Nishino, T. Nakada, C. Enachescu, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, “Crossover of the roughness exponent for interface growth in systems with long-range interactions due to lattice distortion,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 9, 2013.
- [84] H. Oubouchou, A. Slimani, and K. Boukheddaden, “Interplay between elastic interactions in a core-shell model for spin-crossover nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 10, 2013.
- [85] 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, p. 194706, 2013.
- [86] 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, no. 1, pp. 014 111–014 121, 2013.

- [87] S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, and P. A. Rikvold, “Realization of the mean-field universality class in spin-crossover materials,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 1, p. 014105, 2008.
- [88] A.-I. Popa, L. Stoleriu, and C. Enachescu, “Tutorial on the elastic theory of spin crossover materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 13, p. 131101, 2021.
- [89] C. Enachescu and W. Nicolazzi, “Elastic models, lattice dynamics and finite size effects in molecular spin crossover systems,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, pp. 1179–1195, 2018.
- [90] J. Cruddas and B. J. Powell, “Spin-State Ice in Elastically Frustrated Spin-Crossover Materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 50, pp. 19 790–19 799, 2019.
- [91] K. Affes, H. Fourati, A. Slimani, and K. Boukheddaden, “Effects of High-Spin-Low-Spin Lattice Misfit on the Nucleation and Propagation Velocities of Elastic Interfaces in Cooperative Spin-Crossover Solids,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 88, no. 12, p. 124701, 2019.
- [92] R. Traiche, M. Sy, and K. Boukheddaden, “Elastic Frustration in 1D Spin-Crossover Chains : Evidence of Multi-Step Transitions and Self-Organizations of the Spin States,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 7, pp. 4083–4096, 2018.
- [93] Y. Singh, H. Oubouchou, M. Nishino, S. Miyashita, and K. Boukheddaden, “Elastic-frustration-driven unusual magnetoelastic properties in a switchable core-shell spin-crossover nanostructure,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 054105, 2020.
- [94] H. Oubouchou, Y. Singh, and K. Boukheddaden, “Magnetoelastic modeling of core-shell spin-crossover nanocomposites,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 014106, 2018.
- [95] K. Boukheddaden, A. Slimani, M. Sy, F. Varret, H. Oubouchou, and R. Traiche, *Physical properties of 2D spin-crossover solids from an elastonic description : effect of shape, size and spin-distortion interactions*. Pan Stanford Publishing, 2016, p. 70.
- [96] —, *Physical Properties of 2D Spin-Crossover Solids from an Electro-Elastic Description : Effect of Shape, Size, and Spin-Distortion Interactions*. Pan Stanford, 2016, pp. 333–434.



# Chapitre 2

## Corrélation entre la forme d'un monocristal et sa dynamique spatiotemporelle au cours de la transition de spin

*Adapté des articles "Interplay between a crystal's shape and spatiotemporal dynamics in a spin transition material" [1] et "Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of  $[Fe(2-pytrz)_2[Pt(CN)_4]] \cdot 3H_2O$  : Experiment and Theory" [2]*

### 2.1 Introduction

La microscopie optique est une technique parmi tant d'autres utilisée dans l'analyse et l'investigation des matériaux à transition de spin. En effet le caractère thermochrome de ces matériaux permet une étude qualitative et quantitative pertinente via le microscope optique, permettant d'apporter une valeur ajoutée appréciable dans la compréhension du phénomène de la transition de spin. Cette technique expérimentale, associée à un système cryogénique, nous permet un suivi en temps réel en fonction de la température de la transition de spin, sur un monocristal unique ou sur un ensemble de monocristaux, entre les deux phases HS et BS. En effet, nous arrivons à quantifier la transition de spin en utilisant les données de microscopie optique. Une diversité de comportements thermo- et photo-induits

peut être observée d'un monocristal à un autre dépendant de sa forme, sa robustesse, sa couleur, son épaisseur etc. . . , donnant lieu à des aspects spatiotemporels fascinants [1–8]. Dans ce chapitre, nous allons étudier différents monocristaux de deux composées ( $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$  et  $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$ ) subissant une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis. Ces derniers effectuent la transition avec un régime de nucléation et propagation, avec un front d'interface bien défini entre les états HS et BS. Ce type de transition, avec un front d'interface, est très souvent observé dans de nombreuses autres familles de matériaux effectuant une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre impliquant la coexistence de deux phases différentes [9]. Ce changement de phase est accompagné par une variété de changements de propriétés physiques, notamment dans les systèmes à transition de spin, où un changement de volume accompagne la transition. Le but de cette étude, ici, est d'observer et d'analyser la corrélation entre la forme du monocristal et celle du front d'interface au cours de la transition. Il s'agit donc d'établir ou du moins de s'assurer de l'existence d'un lien entre un phénomène prenant naissance à l'échelle microscopique avec une propriété macroscopique du cristal, qu'est sa forme.

## 2.2 Les composés $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$ et $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$

### 2.2.1 *Structure des composés*

Les composés étudiés, dans ce chapitre, ont été synthétisés et obtenus grâce à la collaboration fructueuse que mène l'équipe Versaillaise depuis de nombreuses années avec l'équipe de chimie de Brest du Professeur Smail Triki. Nous allons brièvement présenter quelques propriétés de ces matériaux avant d'entamer l'objectif de ce chapitre et de détailler leurs études spatiotemporelles sur monocristal par microscopie optique. Ces deux composés sont analogues, de formule chimique  $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$  et  $\{\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}\}.3\text{H}_2\text{O}$ , que nous noterons, pour plus de simplicité, dans la suite, Fe-Pd et Fe-Pt respectivement. Les détails du processus de synthèse est présenté dans les Refs [1, 2, 10]. Du point de vue structural, les deux composés sont isostructuraux et sont constitués de deux centres métalliques Fe(II) (Fe1 et Fe2) non équivalents, entourés d'atomes d'azote et qui sont reliés par des atomes de palladium (Pd) ou de platine (Pt). Les données de diffraction X en fonction de la température peuvent être consultées en annexe et dans la référence [10]. Sur la [figure 2.1](#), nous avons représenté la structure moléculaire

des composés analogues. En effet, l'environnement Fe2 correspondant au plans  $P2$  et  $P2'$ , possède une géométrie plus distordue que celle du Fe1 du plan  $P1$ . Par conséquent, seul le Fe1 présente une transition abrupte de l'état HS vers l'état BS accompagné d'un cycle d'hystérésis, le Fe2 quant à lui reste piégé dans l'état HS. Ce comportement donne lieu à une transition incomplète du matériau augmentant ainsi leur robustesse à la transition grâce à la diminution des contraintes mécaniques générées par la transition de spin.

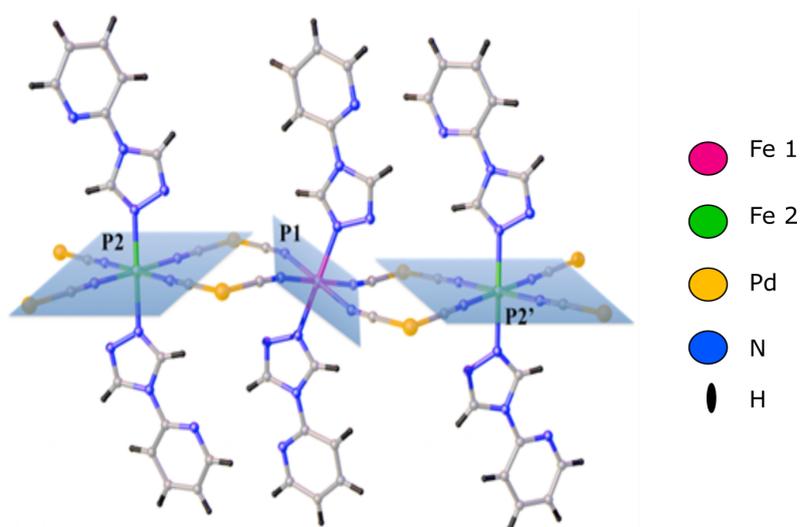


FIGURE 2.1 – Projection le long de la direction  $[0\ 1\ 0]$  montrant le plan équatorial du  $Fe_2N_4$  ( $P2$  et  $P2'$ ) est aligné avec le plan  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M=Pt$  ou  $Pd$ ) tandis que le plan  $Fe_1N_4$  ( $P1$ ) apparaît clairement incliné [1].

De ce fait de la transition incomplète, nous définirons pour la suite 3 états de spin différents :

- L'état HS-HS lorsque le cristal est à haute température et les deux atomes de fers sont dans l'état HS.
- L'état HS-BS qui est l'état intermédiaire atteint après la 1<sup>ère</sup> transition, où quelques atomes de fers ont transités vers l'état BS.
- L'état BS-BS qui est l'état atteint à basse température par effet photo-induit, représente le passage de tous les atomes de fers dans l'état BS.

### 2.2.2 Etude calorimétrique

La mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), brièvement introduite au chapitre 1, est une technique utilisée pour étudier le comportement thermodynamique d'un

matériau lors d'un changement de phase [11]. Sur la [figure 2.2](#), nous avons représenté les résultats de mesures de DSC des deux composés Fe-Pd et Fe-Pt, montrant clairement la bistabilité de ces derniers. La variation thermique du flux de chaleur montre des transitions exo et endothermiques caractéristiques d'une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre. Sur la [figure 2.2a](#), où on représente le résultat du composé Fe-Pd, on observe des températures de transitions en refroidissement et chauffage de  $T = 158.7$  K et  $T = 160.6$  K respectivement. Pour le composé Fe-Pt ([figure 2.2b](#)) ces températures de transitions sont  $T = 151.8$  K et  $T = 154.4$  K pour le refroidissement et chauffage, respectivement. Les transitions de phase s'effectuent avec des variations respectives d'enthalpie et d'entropie égales à  $\Delta H = 4.8$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $\Delta S = 30$  J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature des matériaux à transition de spin [2, 12].

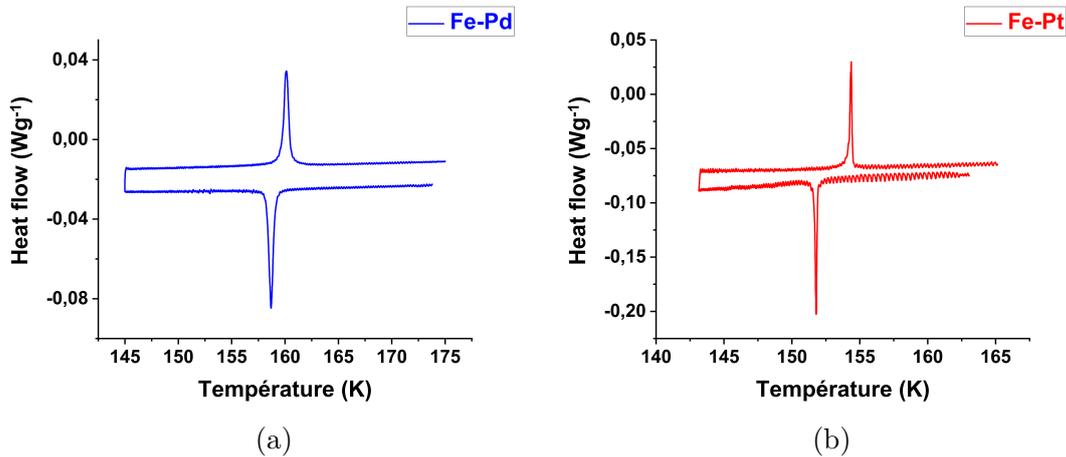


FIGURE 2.2 – Mesures DSC montrant les transformations exo- et endo-thermiques des composés Fe-Pd et Fe-Pt. Les températures de transition au chauffage (refroidissement), sont déterminées à partir du maximum de l'enthalpie, elles sont 160,6 K (resp. 158,7 K) pour (a) Fe-Pd et 154,4 K (resp. 151,8 K) pour (b) Fe-Pt. La cinétique de température est de 0,4 K.min<sup>-1</sup> [1, 10].

### 2.2.3 Etude magnétique

Les investigations magnétiques des deux composés Fe-Pd et Fe-Pt ont été réalisées par un magnétomètre SQUID à Bordeaux. La [figure 2.3](#) représente l'évolution thermique du produit  $\chi_M T$ , avec un balayage de température  $r = 0.4$  K.min<sup>-1</sup>. Les deux graphes permettent de bien identifier le cycle d'hystérésis confirmant le caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition. La [figure 2.3a](#), relative au composé Fe-Pd, montre des températures de transitions de  $T = 160$  K et  $T = 163.5$  K au refroidissement et au chauffage, respectivement.

Nous pouvons également remarquer, au delà du caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition, sa nature incomplète. En effet, le produit  $\chi_M T$  passe de la valeur de l'état totalement HS  $3.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à  $\chi_M T = 1.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , qui représente un mélange de HS et BS (l'état HS-BS). La même observation peut être faite sur le composé Fe-Pt (voir [figure 2.3b](#)) avec des températures de transitions légèrement différentes qui sont de  $T = 152 \text{ K}$  et  $T = 154 \text{ K}$  en refroidissement et en chauffage, respectivement.

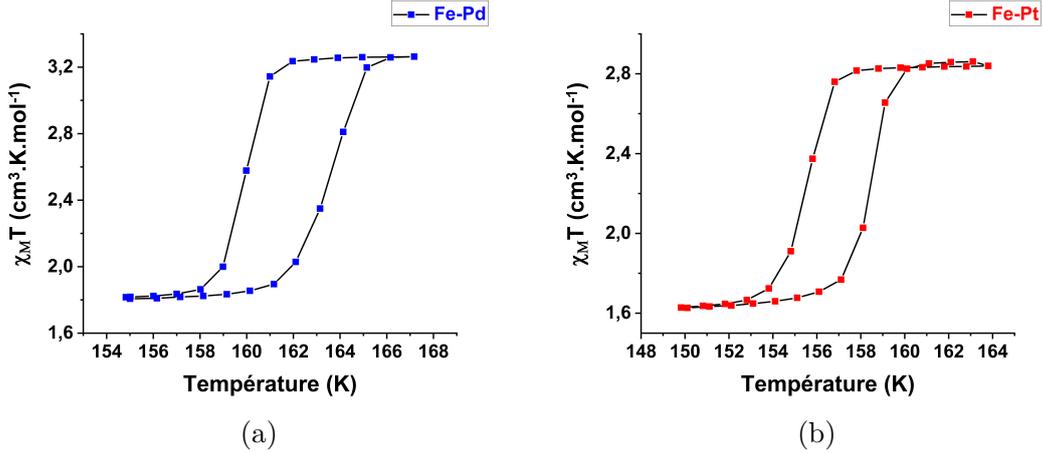


FIGURE 2.3 – Évolution thermique du produit  $\chi_M T$  pour les composés (a) Fe-Pd et (b) Fe-Pt. Les températures d'équilibres sont de  $T_{1/2} = 161.75$  pour Fe-Pd et  $T_{1/2} = 153$  pour Fe-Pt. La cinétique de température est de  $0,4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  [1, 10].

### 2.3 Etude par microscopie optique de la transition thermo-induite

Le caractère thermochrome des matériaux à transition de spin permet une caractérisation par microscopie optique des monocristaux lors de la transition entre les deux phases haute et basse température. L'utilisation de la microscopie optique donne accès à une analyse et visualisation en temps réel des aspects spatiotemporels de la transition de spin. Les matériaux avec une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre impliquant la coexistence de deux phases HS et BS, effectuent généralement leur transition avec un régime de nucléation propagation. Ceci implique souvent la visualisation d'un domaine avec un front d'interface bien défini entre les deux états. Ce front d'interface est régi par : (i) la minimisation de l'énergie interfaciale entre les deux phases HS,BS (ii) l'adaptation à la structure du monocristal ainsi (iii) qu'aux contraintes mécaniques accompagnant le changement de volume à la transition. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'exploration de la transition thermo-induite par microscopie optique sur monocristal en vue de comprendre cette adaptation entre la forme du cristal et celle de l'interface lors de

la dynamique de cette dernière.

### 2.3.1 Le composé $[Fe(2-pytrz)_2[Pd(CN)_4]] \cdot 3H_2O$

Les monocristaux de ce composé, Fe-Pd, se présentent sous différentes formes avec parfois plusieurs défauts en surface. Nous avons essayé de choisir les monocristaux avec le minimum de défauts visuels en surface. Nous avons alors sélectionné trois monocristaux avec différentes formes, dont les images sont représentées sur la [figure 2.4](#). La longueur de ces cristaux est d'environ  $130 \mu\text{m}$ . Nous pouvons rappeler que ce choix varié de forme est lié à l'objectif de l'étude qui est de voir la corrélation entre la forme du cristal et celle de l'interface au cours de son évolution. Dans la suite du chapitre, nous avons nommé les monocristaux et énuméré leurs coins pour faciliter la discussion des aspects spatiotemporels. Le premier monocristal qui est presque rectangulaire sera noté R, le deuxième, ayant une forme triangulaire sera noté T et le troisième en forme de demi octogone sera noté O.

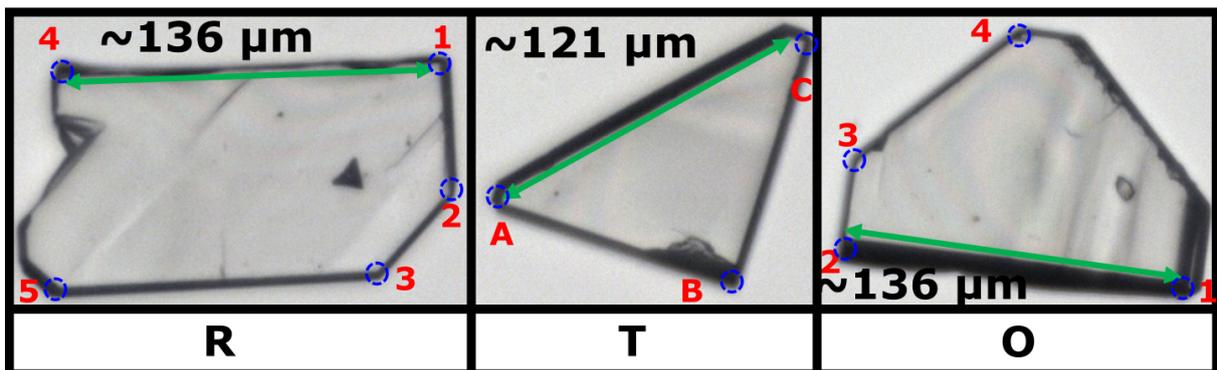


FIGURE 2.4 – Images de microscopie optique des trois monocristaux faisant l'objet de cette étude. De gauche à droite : monocristal rectangulaire (R), triangulaire (T) et demi octogone (O) dans l'état HS du composé Fe-Pd.

#### 2.3.1.1 Transition thermo-induite et aspects spatiotemporels

L'étude de la transition thermo-induite par microscopie optique consiste en un balayage thermique permettant de voir le comportement des monocristaux en temps réel. En effet, après avoir placé les monocristaux dans la cellule porte échantillon qui est en contact avec le doigt froid du cryostat du microscope et une mise sous vide grâce à un pompage dynamique, nous démarrons l'expérience à partir de la phase haute température dans de l'état HS-HS. Pour cela, nous programmons le contrôleur de température de telle sorte à effectuer un processus de refroidissement avec une cinétique de température que nous avons choisi dans ce cas de  $0.2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Au fur et à mesure de l'avancement de ce

processus, nous enregistrons les images des monocristaux sur le disque dur de la caméra tout en utilisant l'objectif X20 du microscope afin d'avoir les 3 monocristaux sur la même image, et ce avec une vitesse d'enregistrement de 10 images par seconde. Ces images ainsi collectées serviront à extraire, à partir du changement de couleur entre les deux phases, la densité optique qui nous permettra de remonter au cycle de transition relatif à chaque monocristal, tout en suivant la méthode d'analyse décrite dans le chapitre 1. Cette même procédure est valable, également, pour le chauffage où les paramètres de cinétique de température, vitesse d'enregistrement et objectif du microscope sont maintenus les mêmes. Pour ces monocristaux nous avons remarqué que le signal de densité optique verte est celui qui présente le moins de fluctuations, raison pour laquelle nous l'avons utilisée pour remonter à la fraction HS,  $n_{HS}$ , de la transition. Une étude plus détaillée sur le choix de la densité optique sera présentée au chapitre 3. Ainsi, après traitement de données par un programme dédié écrit sous Matlab [1, 6], nous obtenons les résultats de la [figure 2.5](#) où nous avons représenté la fraction HS,  $n_{HS}$ , en fonction de la température. Il est important de signaler que la fraction HS,  $n_{HS}$ , est liée à la densité optique par l'expression simple :

$$n_{HS} = \frac{OD(x, y) - OD_{HS}}{OD_{HS} - OD_{BS}} \quad (2.1)$$

où  $OD(x, y)$  est la densité optique instantané mesuré dans la région d'intérêt du monocristal et  $OD_{HS}$  et  $OD_{BS}$  sont respectivement les valeurs de densités optiques dans l'état HS et BS.

Comme on peut le voir ([figure 2.5](#), les trois monocristaux exhibent des cycles d'hystérésis. Les températures de transitions entre les deux états HS-HS et HS-BS sont  $T = 152$  K et  $T = 163$  K pour le monocristal R,  $T = 150$  K et  $T = 162$  K pour le monocristal T et de  $T = 152$  K et  $T = 162$  K pour le monocristal O, en refroidissement et en chauffage, respectivement. D'abord on peut remarquer que ces résultats sont en assez bon accord avec les mesures magnétiques et DSC en terme de températures de transition, cependant la petite différence, que ce soit pour la température de transition ou la largeur des cycles, peut être due au fait que la mesure est effectuée sur un seul monocristal en microscopie optique alors que celle-ci a lieu sur de la poudre pour les mesures magnétiques et calorimétriques. De plus les trois cristaux étudiés par microscopie proviennent du même batch, ce qui signifie qu'il y a déjà une petite différence de comportement thermique d'un cristal

à l'autre. Il est donc tout à fait plausible de considérer que les résultats de caractérisation sur de la poudre qui traduisent la réponse moyenne statistique des températures de transition distribuées sur un grand nombre de monocristaux de formes et de tailles différemment à des résultats un peu différents. Ces résultats de températures de transition, de température d'équilibre et de largeur des cycles d'hystérésis pour les différentes études magnétiques, DSC et microscopie optique, sont résumés dans le tableau 2.1.

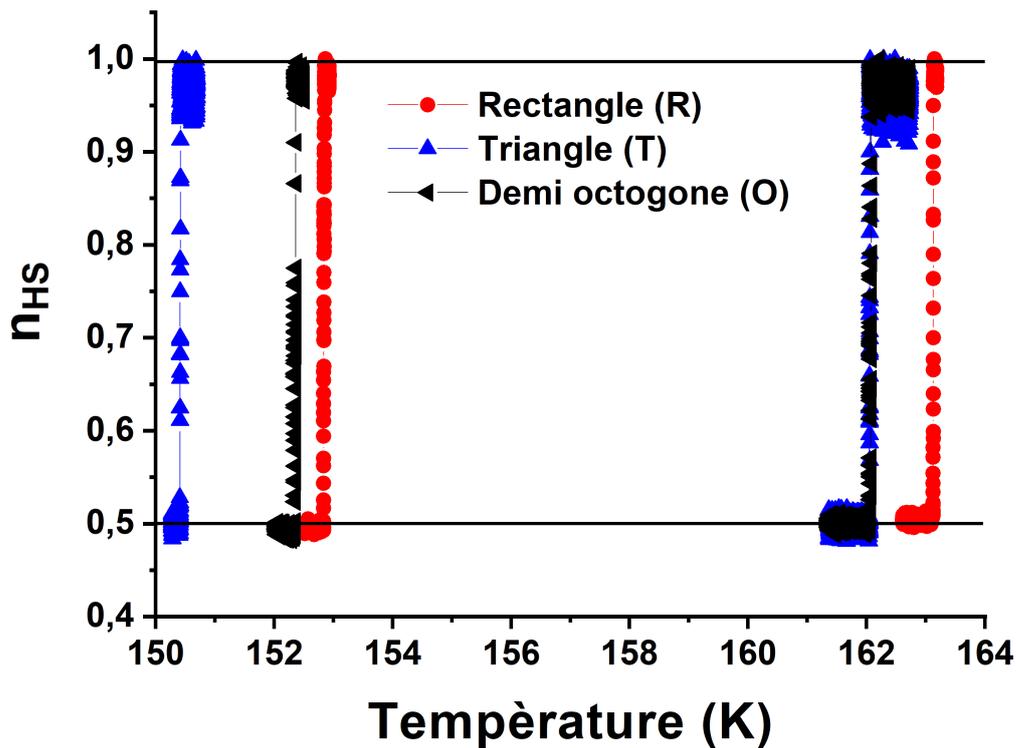


FIGURE 2.5 – Evolution thermique de la fraction HS obtenue à partir de la densité optique verte extraite des images de microscopie optique montrant un cycle d'hystérésis pour les trois monocristaux R, T et O du composé Fe-Pd. La cinétique de température est de  $0.2 \text{ K.min}^{-1}$  en refroidissement et en chauffage.

Technique expérimentale	Microscopie optique			Magnétisme	DSC
	R	T	O		
Monocristal	R	T	O	Poudre	Poudre
$T_{refroidissement}$ (K)	152.8	150.4	152.3	160.0	158.7
$T_{chauffage}$ (K)	163	162	162	163.5	160.6
Température d'équilibre (K)	157.9	156.2	157.1	161.75	159.65
Largeur d'hystérésis (K)	10.2	11.5	10.3	3.5	1.9

TABLEAU 2.1 – *Températures de transitions, températures d'équilibre et largeurs des cycles d'hystérésis pour les différents techniques expérimentales : DSC, magnétiques et microscopie optique.*

Les images enregistrées de la transition montrent que la transformation entre l'état HS-HS et l'état intermédiaire HS-BS s'effectue avec un régime de nucléation et de propagation de domaine avec une interface bien définie entre les états de spin. Nous avons sélectionné quelques images au cours de la transition en chauffage et en refroidissement à différentes températures et diverses positions de l'interface pour les différents monocristaux R, T et O. Ces images sont représentées sur la [figure 2.6](#). Dans ce qui suit, nous discutons la propagation de l'interface pour les différents monocristaux :

**Monocristal R** Les images relatives à la transformation du monocristal R sont regroupées dans la [figure 2.6a](#). En refroidissement et en chauffage, sur toutes les images, nous pouvons identifier deux phases (couleurs différentes) séparées par une interface sombre causée par la diffusion de la lumière. Nous pouvons remarquer, que la transition et l'apparition du nouveau domaine commence du coin 1 le plus aigu du monocristal, pour le chauffage (voir image à  $t = 0.1s$ ) et pour le refroidissement (voir image à  $t = 0.1s$ ). En effet, le démarrage de ce coin coûte le moins d'énergie pour la nucléation. On remarquera également qu'au démarrage l'interface a une forme circulaire, avec des angles de contact avec les bords du cristal de  $\simeq 90^\circ$ , correspondant à un optimum en termes de coût d'énergie. Il est important d'expliquer que dans ce premier régime le système est contraint d'optimiser la longueur de l'interface pour des angles de contacts et des bords fixes.

Il s'agit là d'un problème de mathématiques tout à fait intéressant que l'on retrouve en théorie des liquides pour les problèmes des formes de gouttes d'eau où la tension de surface et les angles de contact jouent un rôle très important. Dans notre cas, au vu de la forme du cristal, l'interface circulaire est celle qui conduit à la longueur d'interface la plus

courte à fraction HS fixée. Le lecteur peut par exemple facilement vérifier que la situation de la figure ci contre (schéma 1) pour une même surface l'arc de cercle  $\widehat{BC}$  est plus court que la diagonale  $B'C'$ , alors même que les surfaces sont égales c'est à dire que l'on a :  $\frac{\pi AB^2}{4} = \frac{A'B'^2}{2}$ . Le rapport entre les deux longueurs d'interface  $\frac{\widehat{BC}}{B'C'} < 1$ . Par ailleurs, il est important de signaler que si dans un même cristal on dispose de plusieurs angles (voir schéma 2) aigus ou obtus, le raisonnement précédant conduit à prédire que la nucléation sera beaucoup plus favorable. En effet, prenant la situation schématique ci contre, où l'angle  $\theta$  est plus grand que l'angle  $\alpha$ . Pour la même surface  $S = \frac{\alpha AB^2}{2} = \frac{\theta A'B'^2}{2}$ , on a un rapport de longueur d'interfaces  $\frac{\widehat{BC}}{B'C'} = \sqrt{\frac{\alpha}{\theta}} < 1$ .

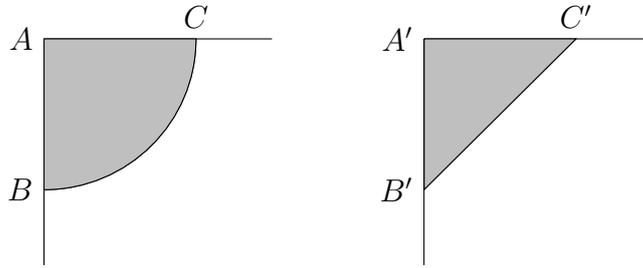


Schéma 1 : Configuration d'interface pour un même angle

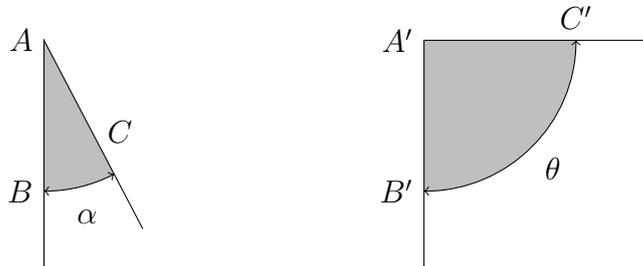


Schéma 2 : Configuration d'interface pour deux angles différents

Cette forme circulaire s'adapte à chaque changement de condition de bord durant l'évolution et la propagation du nouveau domaine. Par exemple en refroidissement à  $t = 7.4$  s, l'interface devient presque rectiligne pour s'adapter au nouveau coin 2 quand elle le croise. Ceci est observé en chauffage également à  $t = 13.9$  s. Ainsi l'interface change au fur et à mesure de la propagation (demi cercle, rectiligne, sigmoïde, demi cercle), pour s'adapter à la forme du monocristal et minimiser son énergie interfaciale entre les deux états de spins en choisissant la forme qui minimise sa longueur tout en tenant compte des contraintes d'angles de contact.

**Monocristal T** La [figure 2.6b](#) représente la transformation pour le cristal T, en observant cette forme triangulaire, nous pouvons remarquer que les coins les plus aigus A et C du monocristal ont presque le même angle ( $\simeq 49^\circ$ ). Cette égalité, fait que la probabilité de nucléation est presque la même à partir de ces deux coins A ou C. Elle dépendra, par exemple, des défauts aux alentours du coin qui favoriseront le déclenchement. En effet, la nucléation démarre du coin C en refroidissement (image à  $t = 0.1s$ ) et du coin A en chauffage (image à  $t = 0.1s$ ). La propagation du nouveau domaine s'effectue ici également en adaptant son interface à la forme du cristal tout en gardant des angles de contact  $\simeq 90^\circ$  avec les bords, répondant ainsi à la règle d'optimisation d'énergie interfaciale.

**Monocristal O** Les images de microscopie optique du monocristal O, au cours de la transition en chauffage et en refroidissement sont représentées sur la [figure 2.6c](#). Ici également le monocristal possède deux angles aigus, coins 1 et 2, de même valeur ( $\simeq 90^\circ$ ). Le début de la transition commence une fois d'un seul côté (coin 1) en refroidissement (voir image à  $t = 0.1s$ ) et des deux côtés simultanément (coins 1 et 2) en chauffage (voir image à  $t = 4s$ ), ce qui montre bien que les deux événements sont équiprobables. La aussi, après la nucléation le front d'interface adapte sa forme et sa longueur afin de minimiser l'énergie interfaciale tout en gardant des angles de contact de  $\simeq 90^\circ$  avec les bords du monocristal.

Tous ces comportements de formes d'interfaces gardant des angles de contact de  $\simeq 90^\circ$  et choisissant la forme qui minimise leurs longueurs au cours de la propagation sont en très bon accord avec les études théoriques se basant sur un modèle électro-élastique dans la description de la transition de spin [13–18] Ceci étant dit, il est important de signaler que de tels comportements ne sont pas attendus dans le cas où les transitions de phases sont accompagnées de changement cristallographiques importants. Dans ce cas l'énergie élastique devient prépondérante et la vue d'une interface régie par une loi de Laplace  $\Delta P = \frac{\sigma}{R}$  comme ici devient vite dépassé. C'est le cas par exemple du cristal  $[\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2]_2(m\text{-bpy})_2$  où l'interface n'est pas perpendiculaire aux bords du cristal. Elle est même oblique alors que le cristal a la forme d'un bâtonnet très long [19]. Ainsi, le présent cas est un cas d'école intéressant par sa particularité qui est attribué au fait qu'il n'effectue qu'une demi-transition, ce qui limite le changement de volume et amoindrit les contraintes élastiques.

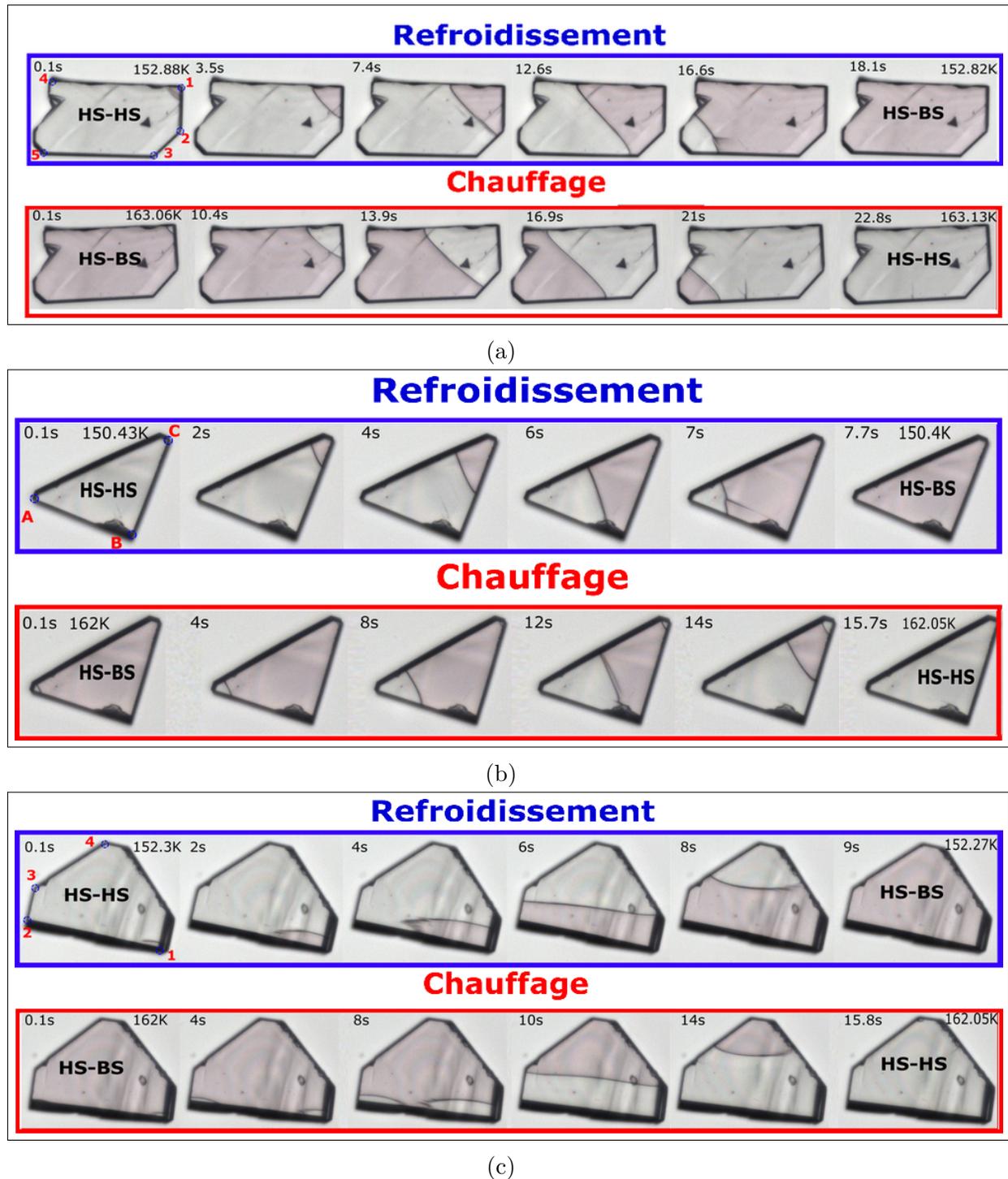
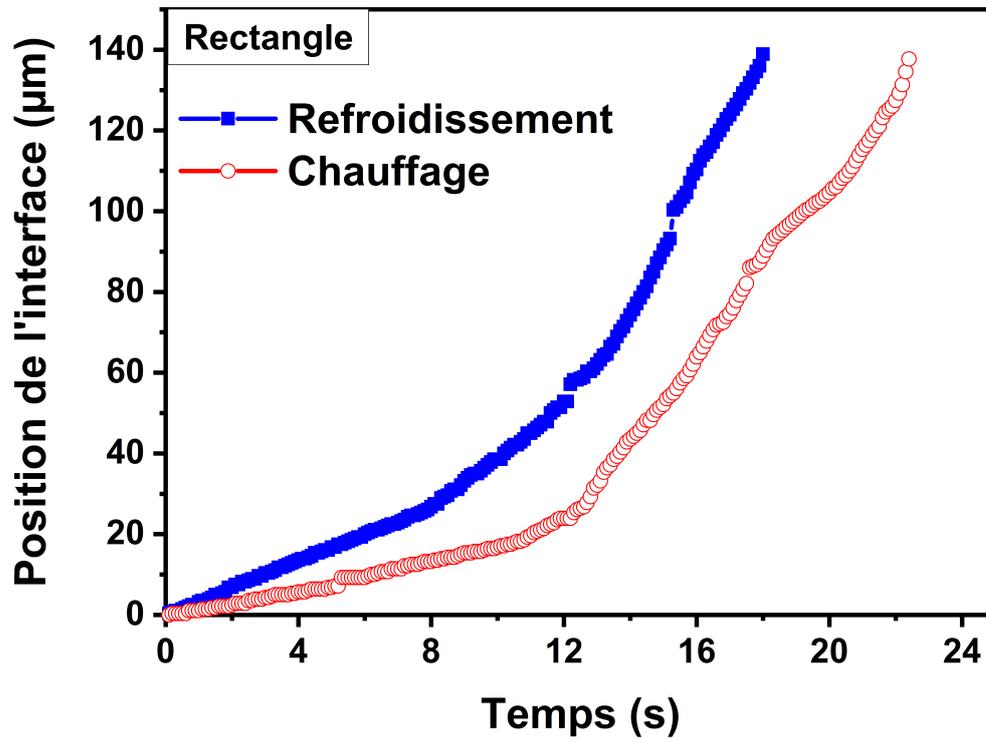


FIGURE 2.6 – Quelques images de microscopie optique de cristaux de Fe-Pd au cours de la transition thermo-induite en chauffage et en refroidissement pour les trois monocristaux étudiés (a) R, (b) T et (c) O.

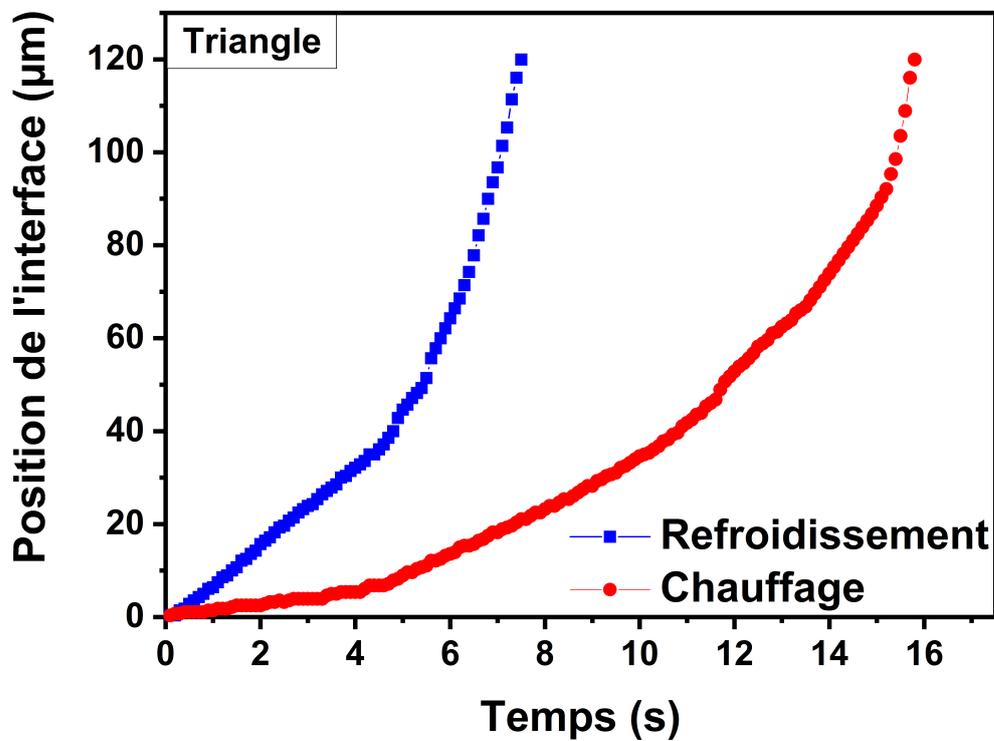
Après cette description qualitative de la dynamique des fronts d'interface des monocristaux de Fe-Pd lors de la transition de phase avec une adaptation de la forme de l'interface à la forme du monocristal, nous allons compléter l'étude par une analyse quantitative en calculant les vitesses de propagation du front, suivant la direction de propagation de

l'interface au cours du temps. La [figure 2.7](#), résume la position de l'interface à chaque instant  $t$  pour les trois monocristaux R, T et O. Une première observation nous amène à remarquer que la vitesse moyenne de propagation de l'interface est plus importante au refroidissement qu'au chauffage pour nos trois monocristaux. On voit également que les courbes possèdent différents régimes que nous attribuons à la nature irrégulière de la forme du cristal et de l'auto adaptation de l'interface pour minimiser l'énergie interfaciale. L'autre observation commune aux trois figures est le régime accéléré vers la fin de la transition, expliqué par la libération des contraintes mécaniques liées au changement de volume et au ressenti des bords du monocristal causé par les interactions à longue portée. Ce dernier régime est en très bon accord avec de précédentes études expérimentales effectuées par microscopie optique dans le groupe de Versailles [20, 21] et qui sont reproduites par le modèle électro-élastique [22, 23].

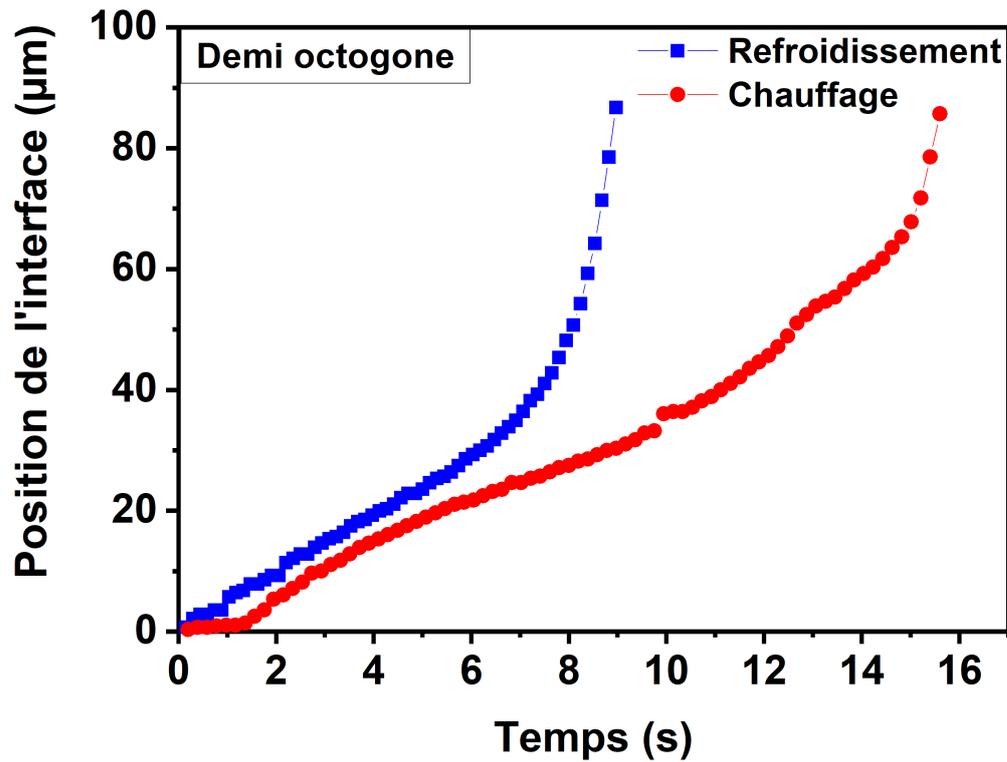
Nous avons calculé les valeurs des vitesses dans le régime linéaire au début de la transition. Pour le monocristal R, sur la [figure 2.7a](#), des vitesses mesurée de  $4.4\mu m.s^{-1}$  et de  $2.5\mu m.s^{-1}$  au refroidissement et au chauffage, sont obtenues. Pour le monocristal T ([figure 2.7b](#)), ces vitesses sont de  $8.5\mu m.s^{-1}$  et de  $5.5\mu m.s^{-1}$  au refroidissement et au chauffage, respectivement. Et enfin pour le monocristal O ([figure 2.7c](#)), ces vitesses sont de  $4.7\mu m.s^{-1}$  et de  $3.6\mu m.s^{-1}$  au refroidissement et au chauffage, respectivement. Toutes ces valeurs sont résumées dans le [tableau 2.2](#) ci dessous et sont en très bon accord avec les vitesses des autres composés à transition de spin déjà étudiés [7, 21, 24].



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.7 – Position de l'interface en fonction du temps, au cours du processus de refroidissement et de chauffage, le long de la direction de propagation des trois monocristaux (a) R, (b) T et (c) O. Les vitesses moyennes de propagation sont résumées dans le [tableau 2.2](#).

Monocristal	R	T	O
Vitesse de propagation en refroidissement ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	4.4	8.5	4.7
Vitesse de propagation en chauffage ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	2.5	5.5	3.6

TABLEAU 2.2 – Vitesses moyennes de propagation du front d'interface dans le régime linéaire de la propagation pour les processus de refroidissement et de chauffage des trois monocristaux R, T et O.

### 2.3.1.2 Comportement du champ de vitesse de l'interface HS/BS

Après avoir décrit les aspects de formes d'interfaces et vitesses de propagation qui montrent bien la corrélation entre la forme du monocristal et celle du front d'interface ainsi que sa vitesse lors de la transition de spin, et pour mieux comprendre et quantifier cette corrélation, nous avons étendu l'investigation au calcul du champ de vitesse pour les deux monocristaux R et T représentés sur la [figure 2.8](#). Ici les vitesses de propagation

locales au niveau de l'interface sont calculées à partir de l'expression

$$\vec{v}(x, y) = \frac{\Delta S}{\Delta t} \frac{\vec{\nabla} n_{HS}}{\|\vec{\nabla} n_{HS}\|} \quad (2.2)$$

où  $\vec{\nabla} n_{HS}$  est le gradient de la fraction HS qui donne la direction locale de la vitesse de l'interface,  $\Delta S$  est le déplacement local de l'interface le long de la direction  $\vec{\nabla} n_{HS}$  pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ . Le gradient de la fraction HS correspond dans notre cas, au gradient de densité optique.

Nous représentons dans la [figure 2.8a](#) la cartographie du champ de vitesse pour le monocristal R en refroidissement, et sur la [figure 2.8b](#) celle du monocristal T en chauffage. L'intervalle de temps entre deux interfaces successives pour les deux monocristaux est de 1 s. On fait remarquer à nouveau que le phénomène de nucléation et de propagation du front d'interface s'effectue tout en gardant des angles de contact de l'interface égaux à  $\simeq 90^\circ$  avec les bords des deux monocristaux. Il apparaît aussi clairement que l'amplitude des vecteurs vitesse diffère d'une position de l'interface à une autre ainsi qu'au niveau de la même interface. Ceci est clairement la preuve de l'auto-adaptation de la forme du front d'interface aux conditions de bords imposées par la forme du monocristal et par la présence de défauts. Il est tout aussi intéressant de signaler le caractère lent de la propagation au tout début du processus. Ceci est expliqué par le régime stochastique d'incubation de la transition thermique. En revanche, en s'approchant de la fin de la transition, on remarque une nette accélération de la propagation (la vitesse atteint son maximum) qui est causée par le champ de contrainte véhiculé par l'interface et qui s'évacue plus facilement en surface.

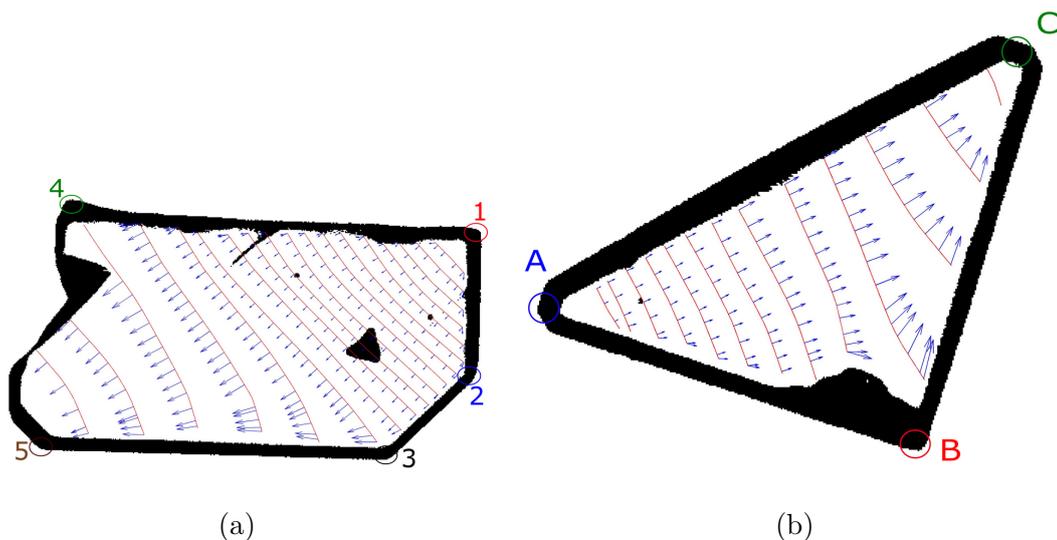


FIGURE 2.8 – *Champ de vitesse expérimental superposé sur les fronts d'interface pour (a) le cristal R en refroidissement et (b) le cristal T en chauffage. L'intervalle de temps entre deux interfaces successives est de 1 s.*

### 2.3.1.3 Vitesse instantanée de l'interface HS/BS

(a) Cas du cristal O :

Nous avons également calculé la dépendance temporelle de vitesse instantanée pour le monocristal O, représentée sur la [figure 2.9](#), et obtenue à partir de la dérivée des données de la [figure 2.7c](#). Ce qui est très remarquable sur la [figure 2.9](#) c'est l'augmentation de vitesse à la fin de la transition. Celle-ci atteint 10 fois la vitesse initiale du début du processus. Cette augmentation est causée par l'interaction du champ de contrainte (changement de volume) accompagnant le front de transition lors de sa propagation avec la surface et les bords du monocristal à la fin du processus. Cette augmentation brusque, en refroidissement, sur la [figure 2.9](#) commence à l'instant  $t \simeq 7.5$  s, qui correspond au moment où l'interface dépasse le dernier coin 3 du monocristal (images en refroidissement aux instants  $t = 6$  s et  $t = 8$  s sur la [figure 2.6c](#) que nous avons insérée dans la [figure 2.9](#)) et adapte la forme circulaire avant de basculer dans l'état intermédiaire HS-BS. Le même comportement est aussi obtenu au chauffage avec une accélération débutant à l'instant  $t = 14$  s qui correspond au passage de l'interface par le dernier coin 3 du monocristal (images en chauffage  $t = 10$  s et  $t = 14$  s sur la [figure 2.6c](#) et insert de la [figure 2.9](#)).

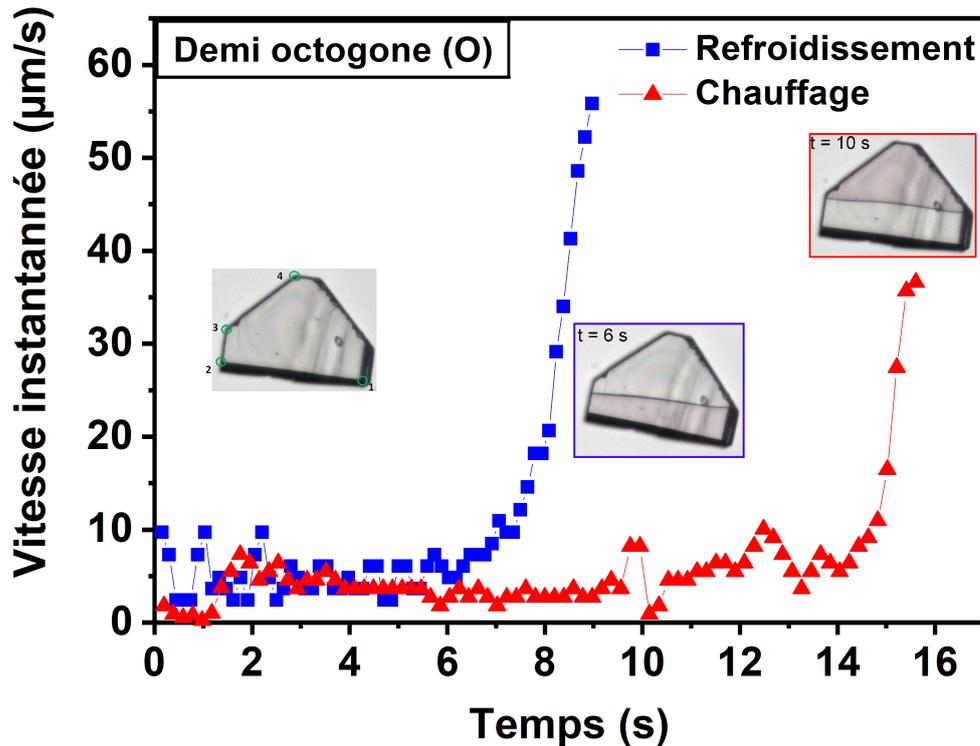
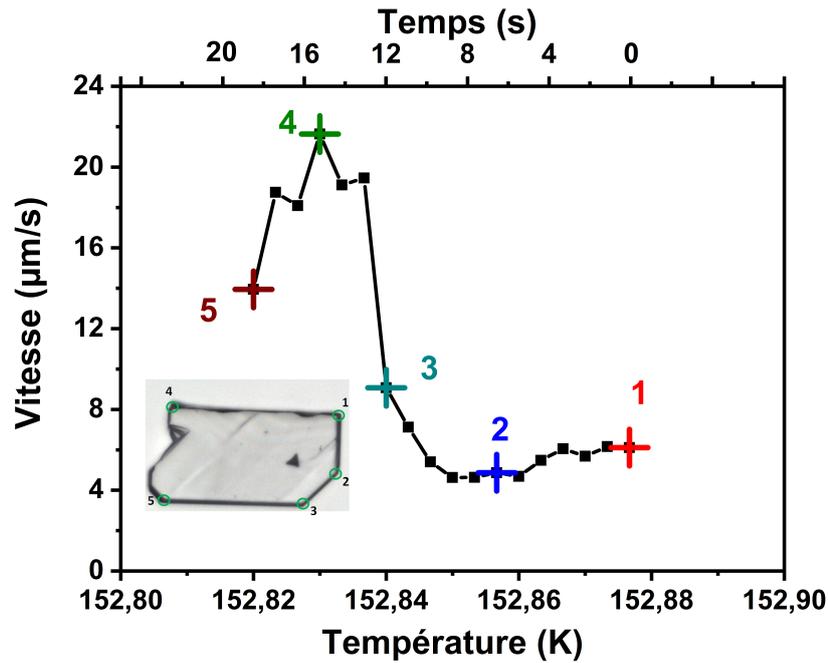


FIGURE 2.9 – Évolution de la vitesse instantanée en fonction du temps, au cours du processus de refroidissement et de chauffage, le long de la direction de propagation pour le monocristal O, obtenue à partir de la dérivée de la figure 2.7c.

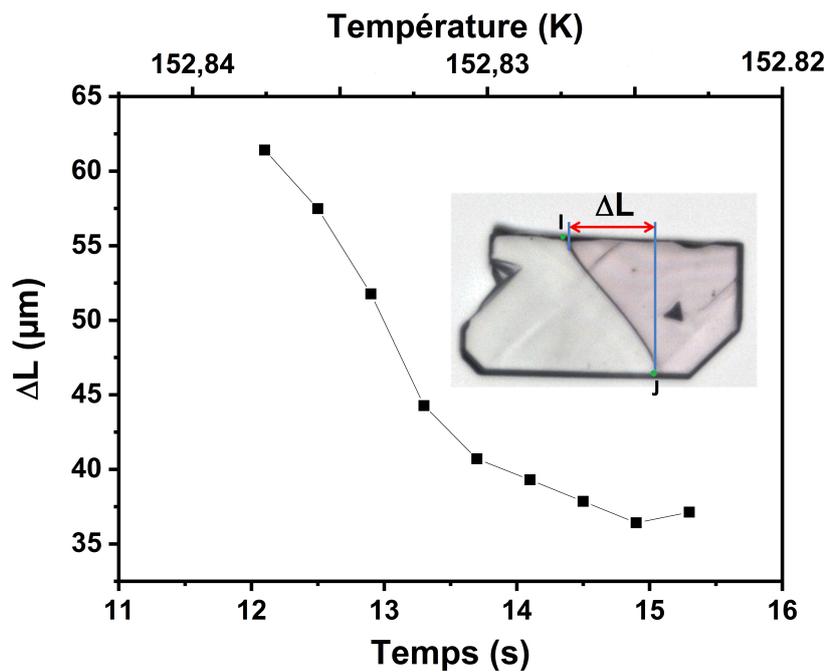
(b) Cas du cristal R :

Au delà de l'exploration du champ de vitesse et toujours dans le but de mieux comprendre la corrélation entre la forme de l'interface et celle du monocristal, nous avons suivi la vitesse de l'interface localement pour le monocristal R, en commençant du coin 1 et en suivant la propagation selon le bord  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ . La figure 2.10a résume le comportement de cette vitesse en fonction de la température et du temps. Nous pouvons clairement identifier 4 régimes de propagation (voir les croix sur la figure 2.10a) Le début de chaque régime correspond bien à l'arrivée de l'interface au niveau d'un endroit (coin) où le monocristal change de forme. Comme dit précédemment, cette auto-adaptation de la forme, de la vitesse et de la longueur de l'interface a pour but de minimiser l'énergie interfaciale au cours de la propagation. La figure 2.10a, montre d'abord un premier régime  $1 \rightarrow 2$  où la transition commence avec une forme d'interface en demi cercle stable dans toute

cette zone avec une vitesse minimale de  $\sim 4\mu m$ . Cette stabilité de la forme de l'interface est clairement liée à la stationnarité de la forme des bords du cristal dans cette zone. En arrivant au point 2 où l'interface rencontre le coin 2, les conditions de bords changent et un nouveau régime démarre et prend place allant de  $2 \rightarrow 3$  avec une augmentation de vitesse (presque parabolique) ainsi qu'une adaptation de la forme de l'interface gardant toujours des angles de contact de  $\frac{\pi}{2}$  avec le bord du monocristal. Au point 3 où les deux bords du monocristal deviennent parallèles, l'interface entame un nouveau régime  $3 \rightarrow 4$  où la forme de l'interface devient de forme sigmoïdale. Il est important de signaler qu'en arrivant au point 3 les points de l'interface situés sur le bord du haut (I) et le bord du bas (J) du cristal sont décalés, ce qui est à l'origine de sa forme oblique sigmoïdale, imposée par les angles de raccordement. A partir de là, on note que le point de contact en bas accélère pour essayer de rattraper le point du haut et former une interface rectiligne pour minimiser la longueur de l'interface. Nous avons alors mesuré la distance,  $\Delta L$ , entre les points de raccord interface/bord du cristal (I) en haut et en bas (J) dans ce régime  $3 \rightarrow 4$  et suivi son évolution dans le temps dans la [figure 2.10b](#). On remarque que cette distance qui vaut au départ  $62\mu m$  diminue en cours de la propagation montrant ainsi le fait que le point J essaye de rattraper le point I afin de réduire la longueur de l'interface. Il est donc attendu que sur un monocristal assez long nous aurions à la fin  $\Delta L = 0$  avec une forme bien rectiligne de l'interface comme cela a été démontré théoriquement dans l'équipe [13, 15]. Finalement un dernier régime  $4 \rightarrow 5$  apparaît où la forme circulaire de l'interface est retrouvée avant que celui-ci ne bascule vers le nouvel état.



(a)



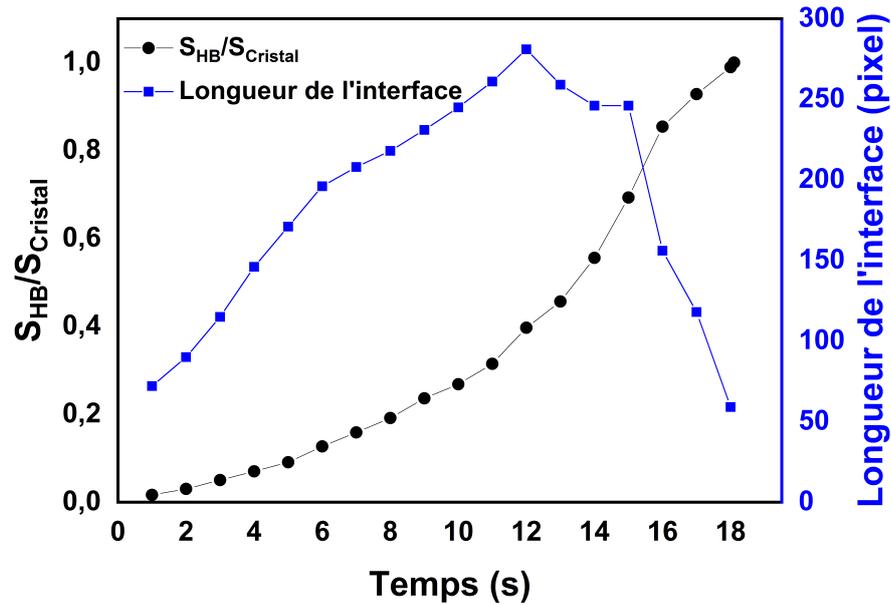
(b)

FIGURE 2.10 – (a) Evolution en fonction du temps et de la température de la vitesse de l'interface du monocristal R le long du chemin  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$  de la figure 2.8a, montrant l'existence de quatre régimes de propagation directement liées à la forme du monocristal. (b) Evolution en fonction du temps et de la température du décalage  $\Delta L$  pour le monocristal R (voir image insert) entre les extrémités du haut (I) et du bas (J) de l'interface dans la région 3 – 4.

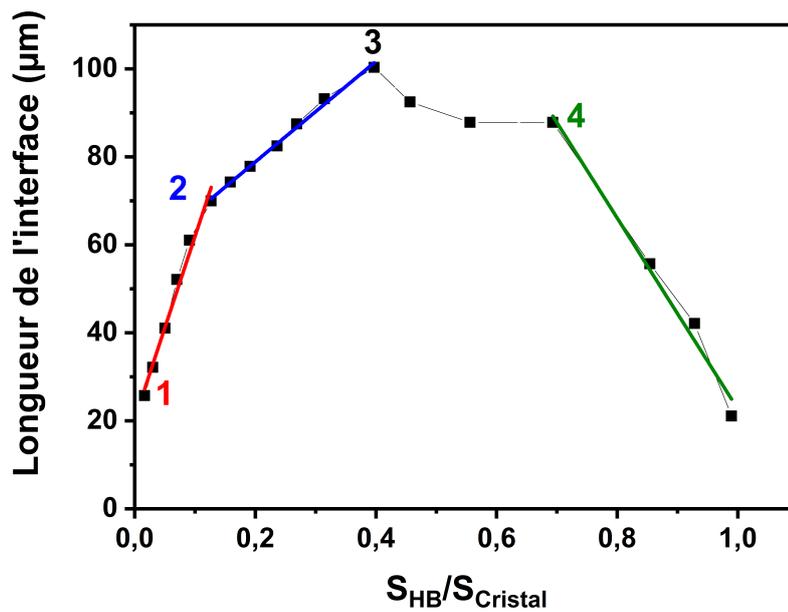
#### 2.3.1.4 Comportement de la longueur de l'interface

La longueur de l'interface est un paramètre clé dans le phénomène de nucléation propagation. En effet, à cause du changement de volume lors de la transition, le maximum du champ de contrainte se trouve aux alentours de la zone d'interface avec une longue portée des contraintes mécaniques, gouvernant ainsi la propagation de l'interface. Le système doit minimiser son énergie lors de la propagation, et à cause de la nature irrégulière de la forme du cristal, l'interface doit s'auto-adapter à ces conditions ce qui conduit à des changements remarquables de sa forme et sa longueur lors de la propagation. Sur la [figure 2.11a](#), nous avons représenté en fonction du temps, au cours de refroidissement pour le monocristal R, l'évolution de la longueur de l'interface et de la fraction HS-BS,  $n_{HB}$ , ( $n_{HB} = \frac{S_{HB}}{S_{Cristal}}$  où  $S_{HB}$  et  $S_{Cristal}$  sont les surfaces de la phase HB et la surface totale du cristal respectivement). On remarque, d'une part, une évolution sigmoïdale de la fraction  $n_{HB}$  qui est une preuve du caractère coopératif de cette transition de spin. D'autre part, l'évolution de la longueur de l'interface ([figure 2.11a](#)) qui est très fortement liée à l'énergie élastique, montre une allure assez irrégulière qui passe par un maximum qui est en lien direct avec les irrégularités de forme du cristal.

Sur la [figure 2.11b](#), nous avons représenté la longueur de l'interface en fonction de la fraction  $n_{HB}$ , montrant ainsi la corrélation entre ces deux paramètres. En effet, on retrouve bien encore une fois les quatre régimes de propagation que nous avons mis en évidence en analysant la vitesse locale ([figure 2.10a](#)).



(a)



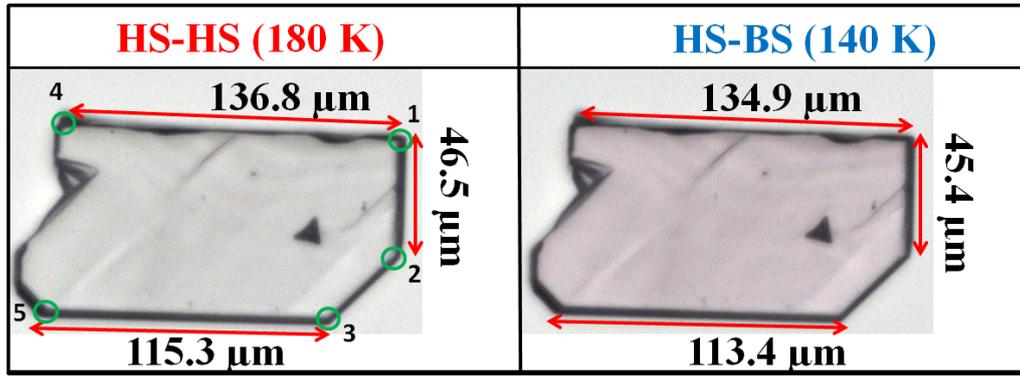
(b)

FIGURE 2.11 – (a) Evolution temporelle de la longueur d'interface (courbe bleue) et de la fraction HS-BS,  $n_{HB} = \frac{S_{HB}}{S_{Cristal}}$ , (ligne noire). (b) corrélation longueur de l'interface et fraction HS  $n_{HB}$ .

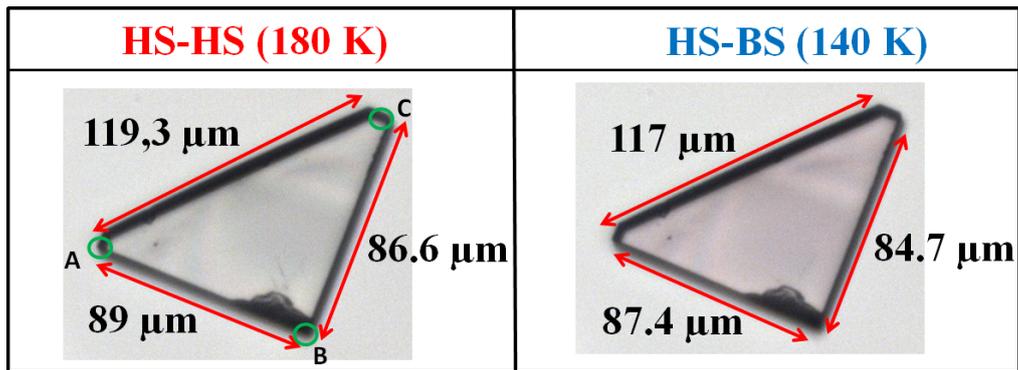
### 2.3.1.5 Comparaison entre données optiques et structurales

La microscopie optique nous permet de mesurer quantitativement la variation des longueurs des monocristaux entre les états HS et BS. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à comparer les résultats de microscopie optique et ceux de diffraction X. La

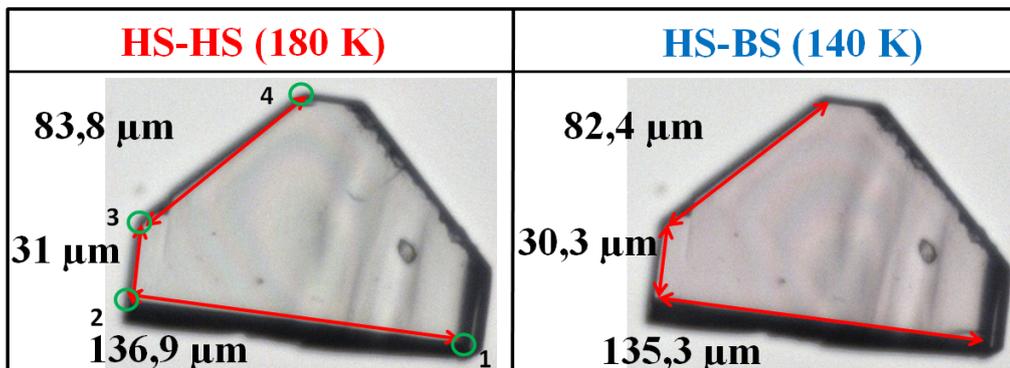
**figure 2.12** résume les différentes longueurs des deux états de spin HS-HS et HS-BS pour les trois monocristaux R, T et O. Ainsi, le cristal R, entre les points 1 et 4 (3 et 5) subit une variation de 1.4% (1.6%) en longueur par contre on a une variation de 2.2% en largeur (points 1 et 2). Pour le cristal T, nous avons aussi trouvé une expansion de 1.8% entre A et B et 2.2% entre B et C. Enfin pour le monocristal O, une variation de 1.4%(1.6%) selon la direction 1 et 2 (3 et 4) et de 2.3% entre 2 et 3 sont obtenues. En comparant, les différentes variations trouvées, il apparaît les expansions relatives des trois monocristaux sont très similaires allant de 1.2% à 1.8% selon une direction et de 2.2% à 2.3% selon une autre direction. Pour ce qui est des données rayons x, la référence [10] que nous avons reporté en annexe reporte une élongation de 2.17% le long de l'axe a, 1.8% le long de l'axe b et 0.6% le long de l'axe c. Tous ces résultats de microscopie optique et rayons x sont résumés dans le **tableau 2.3** ci dessous. Ces mesures nous mènent à conclure que la transition de spin des monocristaux prend place dans le plan (a-b) où nous avons observé les changements les plus importants des paramètres de mailles.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.12 – Images de microscopie optique montrant les dimensions des cristaux dans les deux phases haute et basse température (a) R, (b) T et (c) O.

<b>[{Fe(2-pytrz)<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]}].3H<sub>2</sub>O</b>			
<b>Données rayons x</b>			
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	<b>HS</b>	<b>HS-LS</b>	<b>Variation relative (%)</b>
<b>a</b>	25.248	24.795	1.82
<b>b</b>	7.4044	7.247	2.17
<b>c</b>	27.293	27.105	0.69
<b>Données de microscopie optique</b>			
<b>Monocristal R</b>			
<b>Distances (μm)</b>	<b>HS</b>	<b>HS-LS</b>	<b>Variation relative (%)</b>
d <sub>1-4</sub>	136.8	134.9	1.4
d <sub>1-2</sub>	46.5	45.4	2.2
d <sub>3-5</sub>	115.3	113.4	1.6
<b>Monocristal T</b>			
<b>Distances (μm)</b>	<b>HS</b>	<b>HS-LS</b>	<b>Variation relative (%)</b>
d <sub>A-B</sub>	89	87.4	1.8
d <sub>B-C</sub>	86.6	84.7	2.2
<b>Monocristal O</b>			
<b>Distances (μm)</b>	<b>HS</b>	<b>HS-LS</b>	<b>Variation relative (%)</b>
d <sub>1-2</sub>	136.9	135.3	1.2
d <sub>2-3</sub>	31	30.3	2.3
d <sub>3-4</sub>	83.8	82.4	1.6

TABLEAU 2.3 – *Comparaison des variations relatives du paramètre de maille obtenues des données de rayons X (Référence [10] et annexe) avec les variations des dimensions des monocristaux R, T et O obtenues par microscopie optique. La propagation a lieu dans le plan (a-b).*

### 2.3.2 Le composé $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Après avoir étudié les monocristaux R, T et O du composé Fe-Pd, nous avons sélectionné un monocristal du composé Fe-Pt, pour lequel nous allons présenter les résultats de la transition thermo-induite observée par microscopie optique. Ce composé effectue également une transition incomplète comme son homologue Fe-Pd. Elle est aussi du 1<sup>er</sup> ordre et est accompagnée d'un cycle hystérésis. Cette transition a lieu avec une interface entre les deux états de spin qui permet un bon suivi par microscopie optique.

#### 2.3.2.1 Transition thermo-induite et aspects spatiotemporels

Tout comme le Fe-Pd, ce monocristal a été étudié en chauffage et en refroidissement, afin de visualiser la transition de spin et mettre en évidence le caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition. Le thermochromisme du cristal nous a permis un suivi de la transition en analysant la variation de la densité optique en temps réel. Sur la [figure 2.13](#) nous avons représenté l'évolution thermique de la densité optique verte montrant bien l'émergence d'une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis. La cinétique de température utilisée lors de cette expérience est de  $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les températures de transition sont de  $T_- = 143 \text{ K}$  et  $T_+ = 153 \text{ K}$  au refroidissement et au chauffage, respectivement. Ici aussi, on remarque bien une légère différence en comparant les températures de transition et la largeur du cycle d'hystérésis avec l'étude magnétique ([figure 2.3b](#)) pour des raisons que nous avons évoquées précédemment.

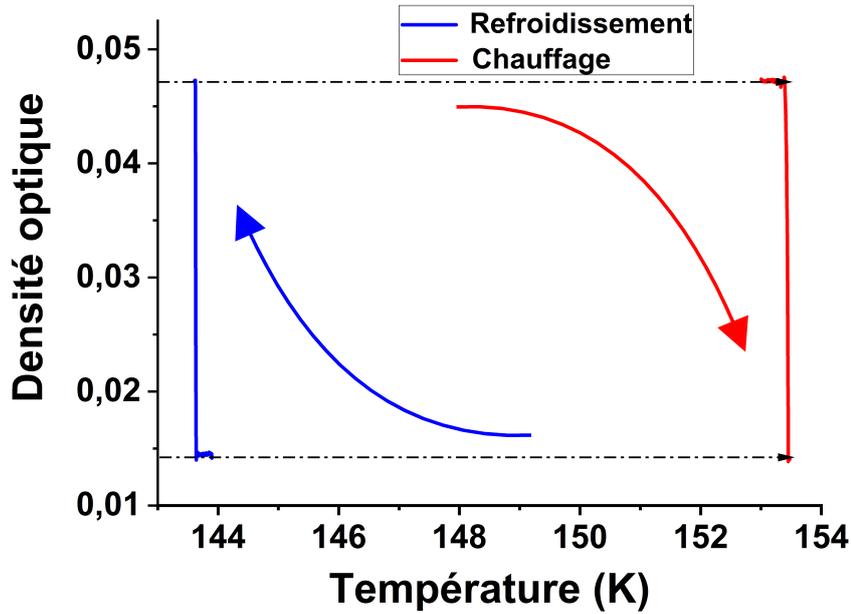


FIGURE 2.13 – Evolution thermique de la densité optique verte obtenue par microscopie optique montrant l'émergence d'une hystérésis thermique. La cinétique de température est de  $0.5 \text{ K.min}^{-1}$  au refroidissement et au chauffage.

Le processus de transition du monocristal du composé Fe-Pt, s'effectue avec un régime de nucléation et propagation d'une interface HS-HS/HS-BS entre les deux états. La [figure 2.14](#) regroupe quelques images relatives à cette transition obtenues autour des températures de transitions. L'image à  $t = 5 \text{ s}$  en refroidissement, nous avons nommé les coins du monocristal pour faciliter la discussion qui va suivre. On remarque tout d'abord qu'au refroidissement, la transition démarre du coin A avec une interface qui n'est pas tout à fait circulaire et des angles de contact de  $\sim \frac{\pi}{2}$ . Il est intéressant de comprendre l'origine curviligne de cette interface ici alors que dans le composé Fe-Pd, celle-ci était clairement circulaire au démarrage du phénomène. Une raison invoqué à cet écart à la forme circulaire, est le fait que la vitesse de l'interface selon la direction  $AB$  est plus lente que sa vitesse le long du bord  $AC$  du cristal. Cette anisotropie dont l'origine microscopique est pour l'instant mystérieuse, est la cause de la forme curviligne de l'interface dès les premiers instants de son apparition. Cette forme est maintenue jusqu'à ce qu'une condition de bord change et le front d'interface atteint le coin B où les deux bords du monocristal deviennent parallèle. Après avoir dépassé ce coin B, l'interface prend la forme d'une sigmoïde pour satisfaire les angles de contact de  $\simeq 90^\circ$  ainsi que le décalage entre les points I et J d'intersection de l'interface avec les bords du haut et du bas du cristal. Enfin, quand

l'interface atteint le point C, une forme plus ou moins circulaire de l'interface reprend place jusqu'à la fin de la transition. Au chauffage, la nucléation commence du coin D, et le même comportement similaire est observé dans l'autre sens comme on peut le voir sur les snapshots de la [figure 2.14](#).

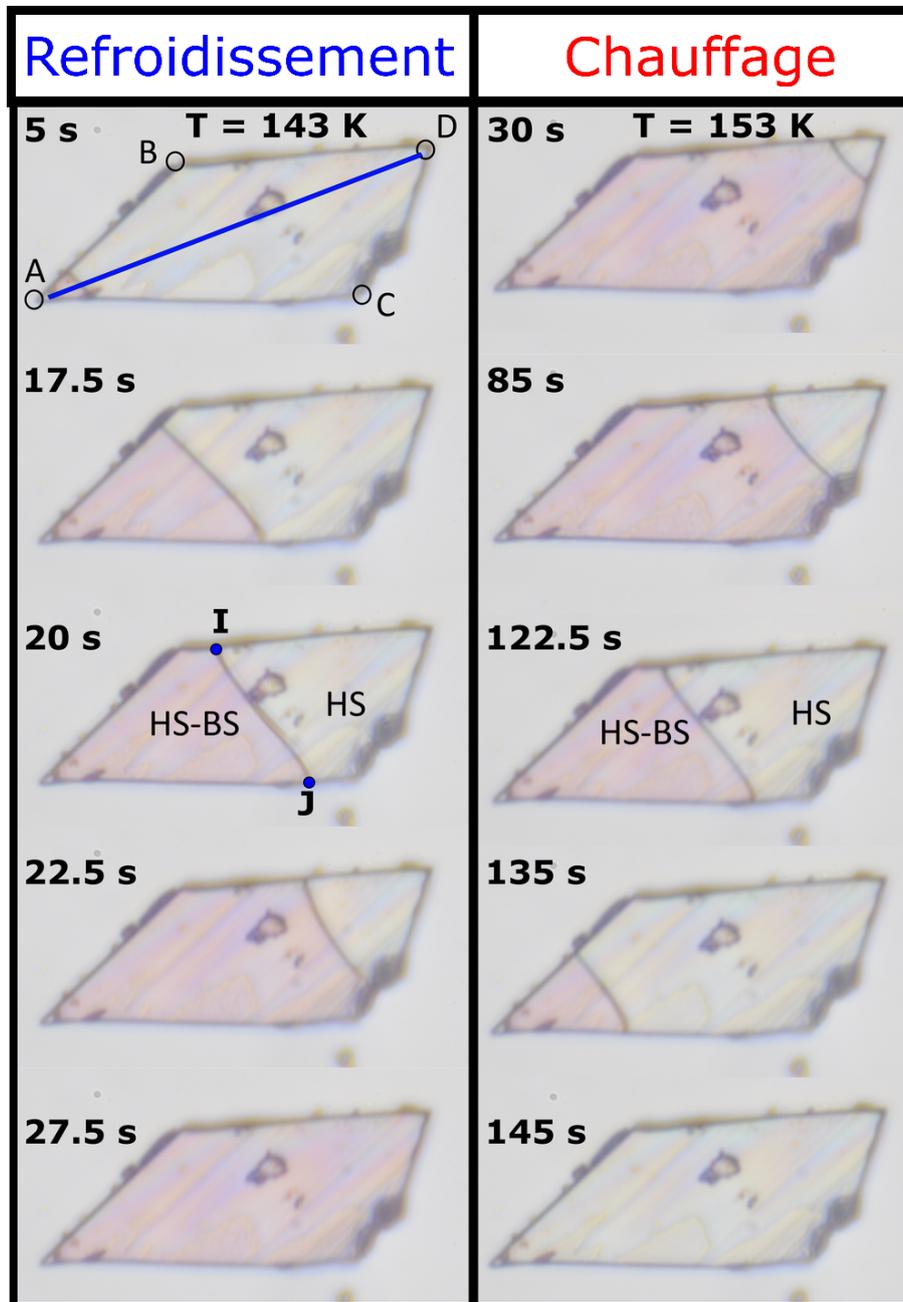


FIGURE 2.14 – Images de microscopie optique du monocristal Fe-Pt lors de la transition thermique au refroidissement et au chauffage.

### 2.3.2.2 Vitesses de propagation de l'interface

En utilisant les images de microscopie optique, nous avons pu extraire les vitesses de propagation de l'interface dans la direction de propagation  $\vec{AD}$  (voir [figure 2.14](#)). La [figure](#)

2.15 résume la position de l'interface en fonction du temps pour les deux processus. On peut remarquer la aussi, une vitesse plus importante au refroidissement qu'au chauffage, un comportement similaire aux monocristaux du composé Fe-Pd. Différents régimes sont identifiés lors de la propagation et notamment une accélération lorsque la transformation touche à sa fin et que l'interface s'approche des bords du monocristal, et ce en très bon accord avec des études théoriques [22, 23] menées avec un modèle électro-élastique et d'autres études expérimentales [20, 21] du groupe. La vitesse moyenne de propagation est estimée ici à  $17 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $2.3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  au refroidissement et au chauffage, respectivement.

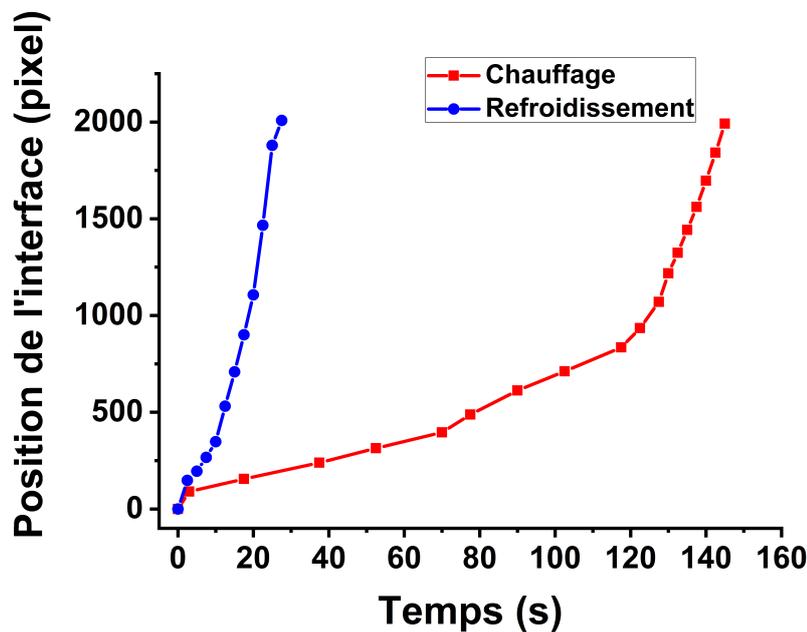


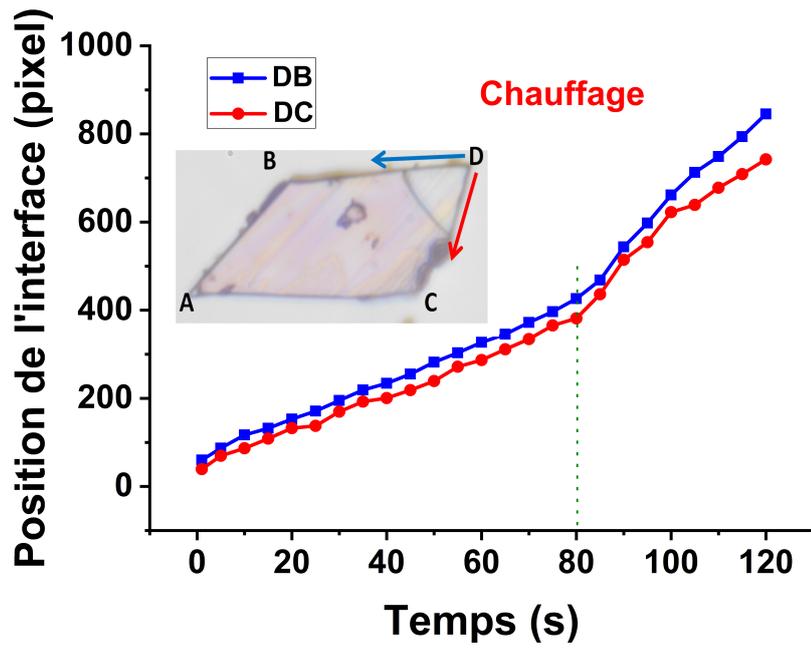
FIGURE 2.15 – Position de l'interface en fonction du temps, évalué le long de la diagonale AD et DA (figure 2.14) en refroidissement (bleu) et chauffage (rouge), respectivement.

Nous avons étendu l'analyse globale de la vitesse présentée dans la figure 2.15, à une analyse locale fine permettant de mieux comprendre la corrélation entre la forme du cristal et celle de l'interface. Ainsi, la figure 2.16 montre l'évolution temporelle de la position de l'interface le long des bords du monocristal au chauffage et au refroidissement. Au cours du chauffage, sur la figure 2.16a, nous avons évalué les vitesses le long des directions DB et DC (voir inserts). Les courbes obtenues montrent d'abord des dépendances linéaires de la position de l'interface en fonction du temps. De plus les comportements sont très similaires, le long des deux directions, avec une variation de vitesse aux alentours de  $t = 80$  s. Juste avant ce changement de régime, l'évaluation des valeurs des vitesses donne,  $v_1^{DB} = 1.6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $v_1^{DC} = 1.4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  le long de DB et DC, respectivement.

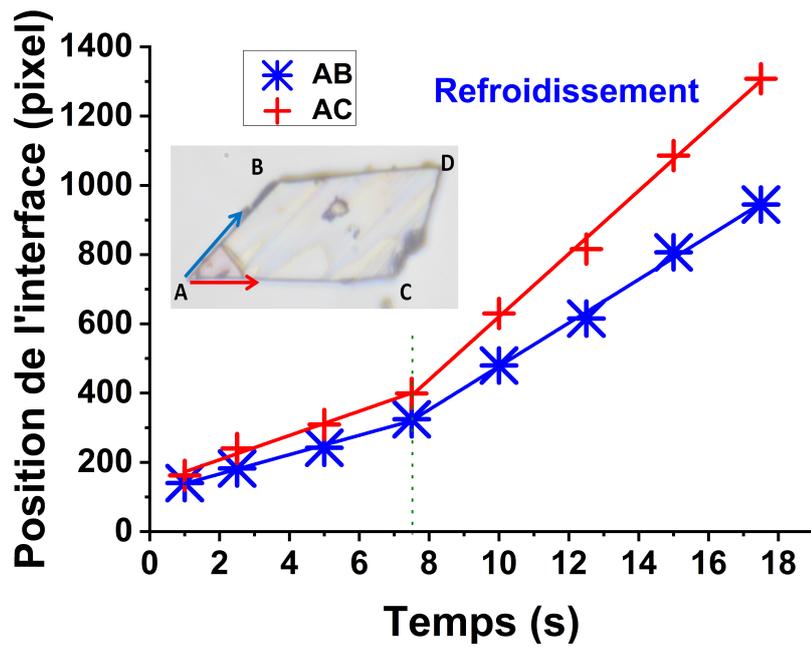
Au-delà de  $t = 80$  s, les vitesses deviennent  $v_2^{DB} = 3.7 \mu m.s^{-1}$  et  $v_2^{DC} = 3.1 \mu m.s^{-1}$  long de DB et DC, respectivement. Ces résultats sont résumés dans le tableau 2.4. Nous avons constaté que ce changement de régime est déclenché au moment où l'interface arrive au niveau du défaut visuel présent le long de la direction DC qui perturbe la propagation de l'interface et provoque les changements de régime observé sans changer pour autant la forme de l'interface.

Au refroidissement (courbe bleue de la figure 2.16b), l'interface démarre du côté du coin opposé, A, et parcourt tout le monocristal en un temps dix fois plus court qu'au chauffage, comme suggère l'échelle de temps. En traçant l'évolution temporelle de la position de l'interface le long de la direction AB et AC (voir figure en insert), on trouve la aussi l'existence de deux régimes de propagation où le changement s'effectue aux alentours de  $t = 8$  s. Avant cette singularité, c'est à dire au début de la transition dans le 1<sup>er</sup> régime, les vitesses du front sont  $v_1^{AB} = 10 \mu m.s^{-1}$  et  $v_1^{AC} = 12 \mu m.s^{-1}$ , le long de AB et AC respectivement. Dans le second régime, elles deviennent  $v_2^{AB} = 22 \mu m.s^{-1}$  et  $v_2^{AC} = 32 \mu m.s^{-1}$ , respectivement.

À  $t = 8$  s, au moment de changement de régime nous avons remarqué, visuellement en inspectant les images de la transition de plus près, l'émergence d'une phase HS-BS devant le front d'interface, formant une sorte de nucléation en avant du front en cours de propagation.



(a)



(b)

FIGURE 2.16 – Vitesses de l'interface évaluées le long des bords du monocristal comme indiqué sur les images en insert : (a) au chauffage le long de la direction DB (bleu) et DC (rouge) et (b) au refroidissement le long de la direction AB (bleu) et AC (rouge).

Direction de propagation		Vitesse ( $\mu\text{ms}^{-1}$ )	
		1 <sup>er</sup> régime	2 <sup>ème</sup> régime
Chauffage	DB	1.6	3.7
	DC	1.4	3.1
Refroidissement	AB	10	22
	AC	12	32

TABLEAU 2.4 – Vitesses du front d'interface au cours du chauffage et refroidissement évaluées le long des directions AB, AC, DB et DC durant les deux régimes identifiés sur la figure 2.16.

Pour quantifier ce résultat, nous avons alors analysé la dépendance spatiale de l'intensité transmise le long d'une ligne qui intersecte de part et d'autre la phase HS, la phase HS-BS et le front d'interface. Cette ligne est tracé en bleue sur les images de la figure 2.17. Cette analyse a été menée pour différentes positions de l'interface lors de la propagation tout au long du processus de refroidissement. Le point commun entre les profils d'intensité transmise représentés dans la figure 2.17 en face des images du cristal auxquelles il est associé, est la réduction remarquable du signal d'intensité à la position du front. Celle-ci est attribuée au caractère sombre de l'interface résultant de la diffusion de la lumière. On remarquera aussi que les profils (b) et (c) montrent la présence d'un pic unique correspondant au front d'interface bien que le profil associé à l'image (b) montre une interface bien plus large. En revanche le profil (a), mesuré au temps  $t = 8s$  où un changement de régime est enclenché (figure 2.16b), présente clairement deux pics ce qui est le signe de la présence d'une deuxième interface devant le front. L'origine de cette seconde interface est attribuée à une nucléation probablement initiée par la présence de défauts qui accélèrent le processus de relaxation des contraintes mécaniques qui accompagnent le changement de volume à la transition. En résumé, la nucléation et croissance en refroidissement de ce matériau a commencé par la présence d'une structure en double interface bien nette qui finissent avec le temps par s'effondrer pour ne donner lieu qu'à une seule interface. Nous aurions bien aimé creuser ce phénomène plus en profondeur malheureusement ce cristal s'est cassé au cours des différents processus de chauffage et refroidissement qu'il a subi. Enfin, il n'est pas exclu que ces deux interfaces soient aussi dues à l'existence de gradients thermiques dans le monocristal au début des manipulations.

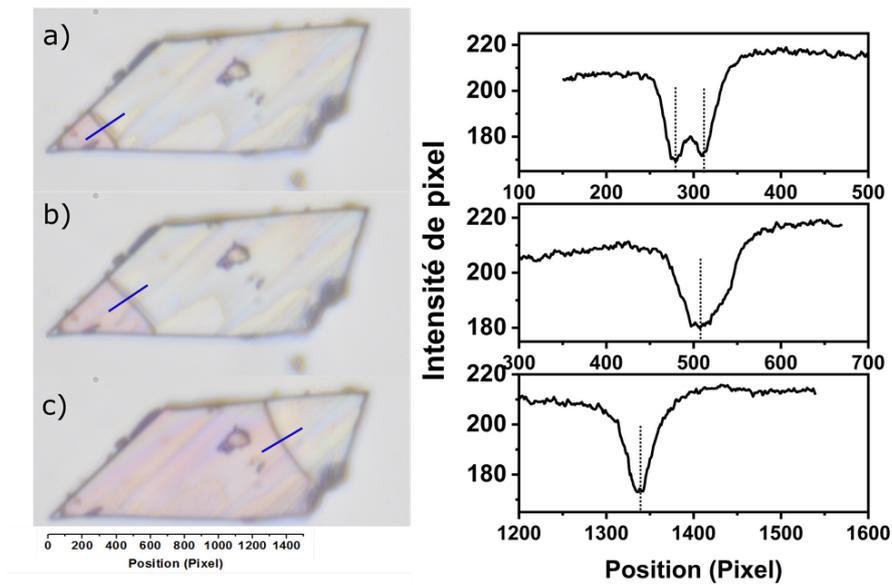


FIGURE 2.17 – Profil d'intensité de pixel le long des lignes bleues sur les images coupant l'interface de part et d'autre dans les états HS et HS-BS en cours de refroidissement à différentes positions de l'interface.

### 2.3.2.3 Comparaison entre données optiques et structurales

Comme pour le composé Fe-Pd, nous avons également quantifié la variation des longueurs du monocristal entre les phases haute et basse température (états HS et HS-BS.) La [figure 2.18](#) résume les différentes longueurs du cristal dans ces deux états de spin (HS-HS et HS-BS). Il est facile de voir, entre les points B et D (A et C) une contraction de 1% (1.2%) entre les deux états de spin tandis qu'entre les points A et B on mesure celle-ci de 2.2%. Pour ce qui est des données de rayons X, comme reporté dans la référence [10] et l'annexe, une elongation de 2.17% le long de la direction  $a$ , 1.8%, le long de  $b$  et 0.6% le long de  $c$ . Tous ces résultats de microscopie optique et rayons X sont résumés dans le [tableau 2.5](#) ci-dessous. Ceci nous mène à conclure que la transition de spin du monocristal prend place dans le plan (a-b) où nous avons observé les changements les plus importants des paramètres de mailles. Ce résultat est donc en tout point similaire au composé analogue Fe-Pd de la section précédente.

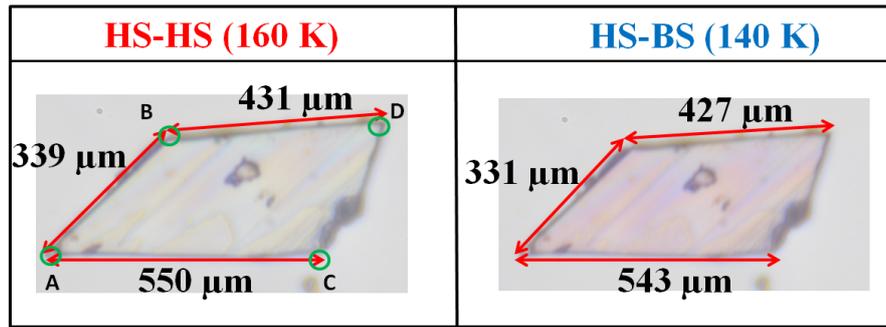


FIGURE 2.18 – Images de microscopie optique du monocristal du composé Fe-Pt montrant les dimensions dans les deux phases haute et basse température.

[ $\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ]. $3\text{H}_2\text{O}$			
Données rayons x			
Paramètre de maille (Å)	HS	HS-LS	Variation relative (%)
a	25.248	24.795	1.82
b	7.4044	7.247	2.17
c	27.293	27.105	0.69
Données de microscopie optique			
Distances (pixel)	HS	HS-LS	Variation relative (%)
$d_{B-D}$	1209	1197	1
$d_{A-B}$	950	929	2.2
$d_{A-C}$	1542	1522	1.2

TABLEAU 2.5 – Comparaison de la variation relative du paramètre de maille obtenue à partir des données de rayon X avec les variations relatives des dimensions du monocristal obtenues par microscopie optique. La propagation a lieu dans le plan (a-b).

## 2.4 Modèle de réaction diffusion

### 2.4.1 Présentation du modèle

Cette partie, a pour but de reproduire les comportements spatiotemporels observés par microscopie optique, en utilisant un modèle simple, qui permet de visualiser ces aspects de propagation d'interface et d'adaptation à la forme du monocristal. Pour introduire ce modèle, nous nous basons sur la description de la transition de spin en utilisant le modèle type-Ising [25–27], que nous avons introduit au 1<sup>er</sup> chapitre bibliographique, où

nous assumons que les phases basses et hautes températures sont l'état BS et HS respectivement. Ainsi, on ne tient pas compte des interactions élastiques dans cette description. L'Hamiltonien du modèle type-Ising est le suivant :

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j + \Delta_{eff} \sum_i S_i \quad (2.3)$$

Où  $S_i$ , est un spin fictif dont les valeurs propres  $S_i = +1$  et  $S_i = -1$  correspondent à l'état HS et BS respectivement. Le paramètre,  $J > 0$ , rend compte des interactions de type ferroélastique entre les états de spins.  $\Delta_{eff} = \Delta - k_B T \ln g$  est le champ de ligand effectif dépendant de la température,  $T$ , où  $\Delta$  est la contribution énergétique du champ de ligand et  $g = g_{HS}/g_{LS}$  est le rapport des dégénérescences des états HS et BS,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. En utilisant l'approximation du champ moyen [28, 29], on en déduit l'énergie libre homogène correspondante qui s'écrit comme suit

$$F_{hom} = \frac{1}{2} J m^2 - k_B T \ln \left[ (2g \cosh \frac{Jm - \Delta_{eff}}{k_B T}) \right] \quad (2.4)$$

où  $m = \langle S \rangle$  est la valeur moyenne de l'aimantation. Ici la coordinence du réseau est absorbée dans le paramètre  $J$ . La minimisation de l'énergie libre  $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$  conduit à l'équation auto-consistante,

$$m = \tanh \beta [Jm - \Delta_{eff}] \quad (2.5)$$

La fraction HS,  $n_{HS}$ , qui représente la proportion de spins  $S = +1$  dans le réseau est liée à la valeur moyenne de l'aimantation par

$$n_{HS} = \frac{1 + m}{2} \quad (2.6)$$

Une analyse rapide de l'équation 2.5, permet de voir que  $m = 0$  est toujours solution tant que  $\Delta_{eff} = 0$ . Ainsi, la température d'équilibre pour  $n_{HS} = \frac{1}{2}$  est,  $T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln g}$ . Le diagramme de phase du présent modèle donne lieu à une transition du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis obtenu lorsque  $J > k_B T_{eq}$  et une transition de spin graduelle dans le cas contraire [28]. La figure 2.19, montre le cas d'une transition de spin thermo-induite du 1<sup>er</sup> ordre avec cycle d'hystérésis, obtenue pour les valeurs suivantes des paramètres du modèle :  $\Delta = 394$  K,  $g = 1097$ , et  $J = 155$  K ( $k_B = 1$ ) conduisant à  $T_{eq} = 112$  K, qui est bien inférieure à 155 K. Trois principales régions émergent dans cette figure : l'état BS ou

HS, (i) stable en noir, (ii) des états métastables en rouge et (iii) un état instable en bleu. Cet état instable est caractérisé par le fait qu'en augmentant la température, la fraction HS baisse.

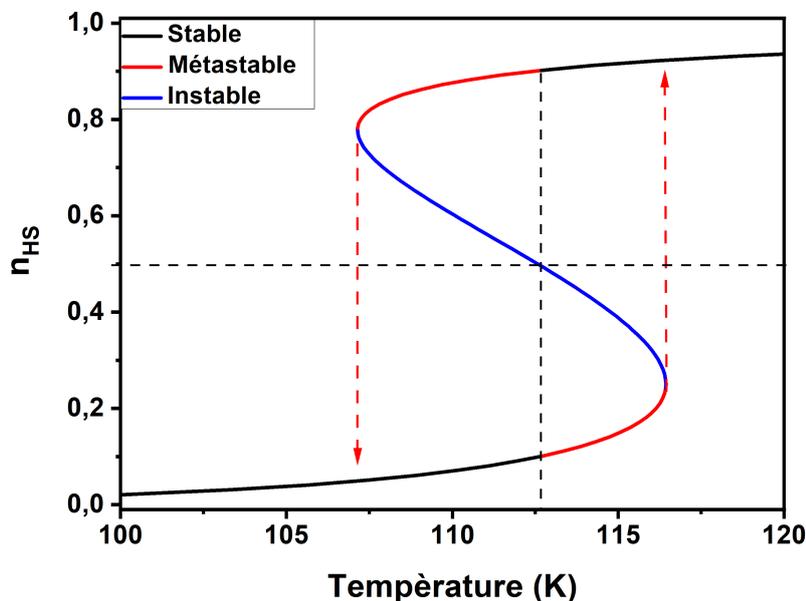


FIGURE 2.19 – Evolution thermique de la fraction HS,  $n_{HS}$ , obtenue à partir de l'équation 2.5, avec des températures de transitions de  $T = 116$  K et  $T = 106$  K en chauffage et en refroidissement, respectivement. Les deux flèches représentent les températures limites de l'hystérésis. Les paramètres du modèle sont :  $\Delta = 394$  K,  $g = 1097$ , et  $J = 155$  K.

Pour reproduire les aspects spatiotemporels observés par microscopie optique, nous adaptons un modèle de réaction diffusion développé dans l'équipe lors de la thèse de Miguel Ángel PÁEZ ESPEJO [1, 2, 29]. Ce modèle prend en compte le changement local de la fraction HS, et sa variation spatiale le long de la transition de spin. Pour cela, l'étude va s'étendre pour inclure le temps et l'espace avec la fraction HS. Les équations spatiotemporelles permettant de décrire l'évolution de  $n_{HS}$  en fonction de l'espace et du temps sont :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\Gamma J[[m - \tanh \beta(Jm - \Delta_{eff})] + \vec{\nabla}^T \times D \times \vec{\nabla} m \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = r \quad (2.8)$$

Dans l'équation 2.7  $\Gamma$  représente une fréquence fixant l'échelle de temps du processus et  $D$  est un coefficient de diffusion. Ici l'équation 2.7 décrit l'évolution temporelle de

l'aimantation. Elle contient deux termes, une première contribution de réaction liée à la force motrice  $-\frac{dF}{dm}$  ( $F$  étant l'énergie libre du champ moyen de l'équation 2.4), et une seconde contribution de diffusion qui est écrite ici sous forme d'un tenseur de coefficient de diffusion (au lieu d'une simple quantité scalaire) pour tenir compte de possibles effets d'anisotropies lors de la propagation au cours de la transition de spin. En développant ce deuxième terme en base cartésienne, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}^T \times D \times \vec{\nabla} m &= \vec{\nabla}^T \times \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{pmatrix} \times \vec{\nabla} m \\ &= D_{xx} \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 m}{\partial y^2} + (D_{xy} + D_{yx}) \frac{\partial^2 m}{\partial x \partial y}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

La deuxième équation 2.8, décrit la dépendance temporelle de la température du cristal où  $r$  est le pas de balayage thermique. La résolution se fait en discrétisant le réseau pour obtenir des équations (2.7 et 2.8) couplées résolus numériquement en utilisant des logiciels Matlab, tout en choisissant les paramètres suivants :  $\Delta = 394$  K,  $g = 1097$ ,  $J = 155$  K,  $dx = dy = 1 \mu m$ ,  $dt = 0.001$  s,  $\Gamma = 0.9$  K<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $D_{xx} = 20 \mu m^2 s^{-1}$ ,  $D_{yy} = 30 \mu m^2 s^{-1}$ ,  $D_{xy} = 0.005 \mu m^2 s^{-1}$  et  $r = 0.2$  Ks<sup>-1</sup>.

### 2.4.2 Aspects spatiotemporels de la fraction HS

Pour une comparaison qualitative des aspects spatiotemporels avec les résultats de microscopie optique, nous avons choisi des formes de réseau très similaires aux monocristaux choisis en microscopie optique, R et T pour le composé Fe-Pd et le monocristal du composé Fe-Pt. La figure 2.20, regroupe différentes images de microscopie optique et de simulation, montrant les aspects spatiotemporels au cours de la transition de spin pour les différents monocristaux R, T et celui du composé Fe-Pt. Les régions en bleu et rouge sur les images de simulations représentent respectivement l'état BS et l'état HS. On peut remarquer le très bon accord simulation/microscopie optique. En particulier, on voit parfaitement sur les images simulées le parfait angle de raccord de  $\frac{\pi}{2}$  et le changement de la forme de l'interface au fur et à mesure de son évolution, s'adaptant sans cesse à la forme du réseau. La figure 2.20a, montre ainsi les images du "réseau" R, où les résultats de simulations montrent bien une forme d'interface circulaire au début qui est impactée par

la rencontre du coin 2 où elle change de forme, puis, en atteignant le coin 3, elle devient sigmoïdale, pour enfin finir circulaire. De même dans la [figure 2.20b](#), cas du monocristal T, les résultats de simulations montrent bien une interface avec des angles de contact de  $\frac{\pi}{2}$  changeant de forme et s'adaptant à la forme du monocristal en rencontrant le coin B. Enfin dans la [figure 2.20c](#), cas du monocristal du composé Fe-Pt, les résultats des simulations montrent bien une forme quasi-circulaire au début de la transition qui change en sigmoïde à la rencontre du coin B et redevient circulaire au passage du coin C avant la fin de la transition.

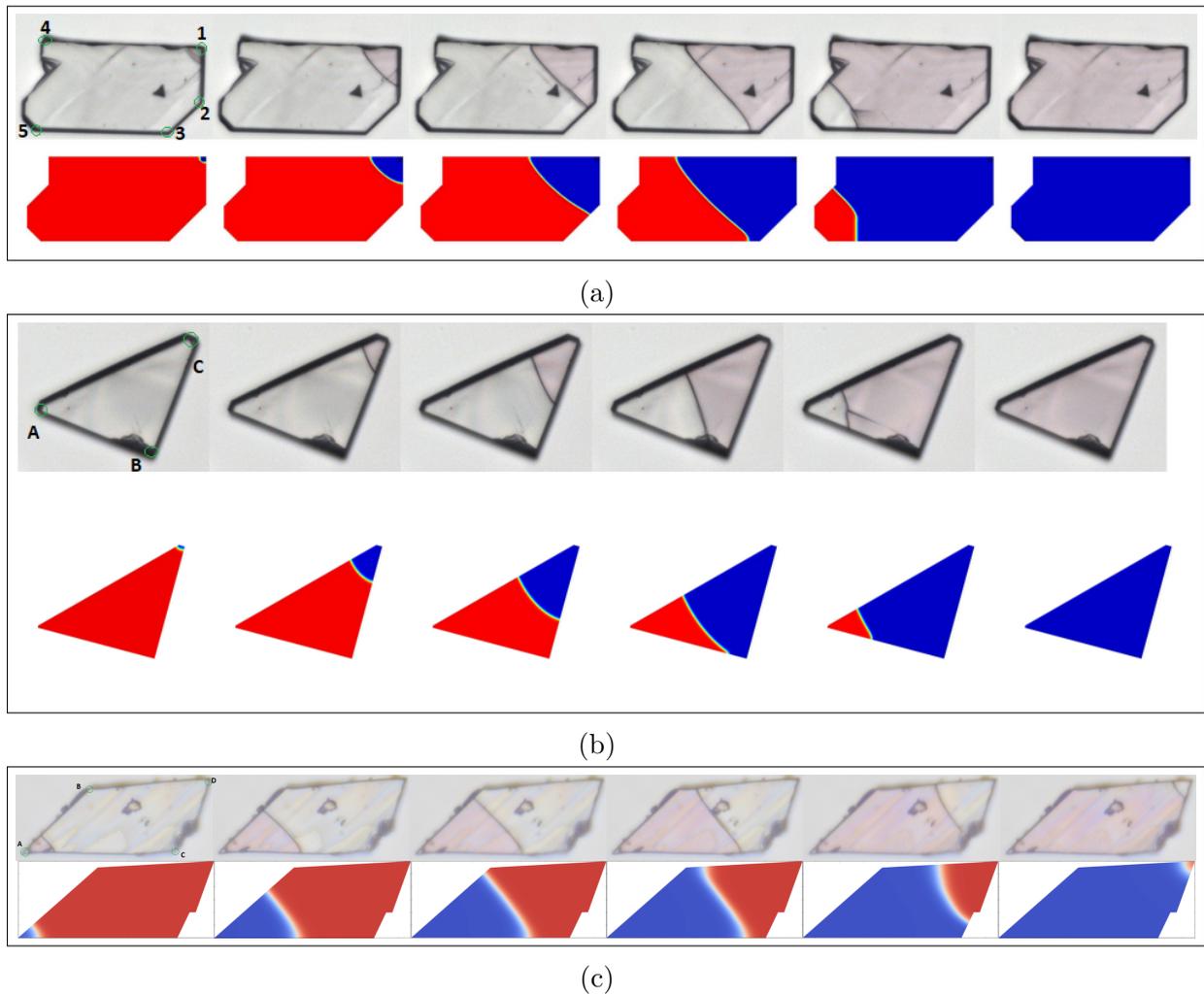


FIGURE 2.20 – Quelques images de microscopie optique au cours de la transition thermo-induite et des images de simulation obtenues par le modèle réaction diffusion pour les monocristaux étudiés (a) R, (b) T et (c) monocristal du composé Fe-Pt.

## 2.5 Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les études menées par microscopie optique de la transition de spin thermo-induite sur des monocristaux à transition de spin effectuant une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre incomplète. Ces investigations nous ont permis d'observer une multitude de comportements spatiotemporels apparaissant sur monocristal. Nous avons pu suivre la propagation de l'interface HS/BS dans des monocristaux des deux composés  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , qui ont montré une grande robustesse aux changements d'états. En effet, le caractère incomplet de la transition rend la diminution de volume moins importante et les monocristaux de forte résilience permettant de réaliser une étude qualitative et quantitative sur des monocristaux de différentes formes et ainsi voir les différents comportements de l'interface HS/BS qui est apparue comme fortement dépendante de la forme du monocristal. Ces résultats ont pu être reproduits également en utilisant un modèle de réaction diffusion, construit à partir d'une extension spatio-temporelle, d'un modèle d'Ising dans l'approche du champ moyen.

En effectuant un traitement d'images des résultats de microscopie optique par des modèles appropriées développés dans l'équipe P2MC, nous avons pu faire une étude quantitative approfondie. Nous avons ainsi commencé par calculer les températures de transition des différents monocristaux qui ont été trouvés du même ordre de grandeur que celles obtenues en magnétisme et en calorimétrie. De la dynamique du front, nous avons déduit les vitesses de propagation des interfaces montrant une homogénéité entre les différents monocristaux ainsi qu'un bon accord des vitesses obtenues sur d'autres composés [7, 21, 24]. Nous avons également pu observer des changements de régimes importants qui se traduisent par une accélération du front juste avant la fin de la transition dans tous les monocristaux. Ce phénomène a été attribué à la relaxation des contraintes mécaniques liées au changement de volume près de la surface. Nous avons également analysé le comportement du champ de vitesse et démontré l'existence d'un processus d'auto-adaptation de la vitesse de l'interface (afin de minimiser l'énergie) aux changements des conditions de bords du cristal. Toujours sur le plan expérimental, la comparaison des variations relatives des dimensions des cristaux étudiés entre les deux états de spin HS-HS et HS-BS, avec les données rayons X, a mené à un très bon accord. Ceci confirme bien la pertinence de la

microscopie optique en tant que technique d'analyse des propriétés physiques des systèmes bistables à l'échelle du monocristal unique. Enfin, nous avons également mis en place un modèle spatiotemporel original dans lequel le processus de diffusion de l'état de spin est décrit par un tenseur de diffusion afin de rendre compte de l'anisotropie cristalline qui influence le champ de vitesse de l'interface. Les simulations réalisées avec cette approche ont permis de retrouver pratiquement tous les comportements observés en microscopie optique, dont notamment, la corrélation forme de l'interface avec celle du cristal.

# Références

- [1] H. Fourati, E. Milin, A. Slimani, G. Chastanet, Y. Abid, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Interplay between a crystal’s shape and spatiotemporal dynamics in a spin transition material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 15, pp. 10 142–10 154, 2018.
- [2] H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of  $[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : Experiment and Theory,” *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.
- [3] 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.
- [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,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 504, no. 1-3, pp. 29–33, 2011.
- [5] 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  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$  Single Crystals, Observed by Optical Microscopy,” *New J. Chem.*, vol. 35, p. 2333, 2011.
- [6] F. Varret, C. Chong, A. Slimani, D. Garrot, Y. Garcia, and A. D. Naik, *Real-Time*

- Observation of Spin-Transitions by Optical Microscopy.* John Wiley & Sons Ltd, 2013, pp. 425–441.
- [7] 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,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 9, p. 094442, 2011.
- [8] M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kazaki, “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.
- [9] A. Yangui, M. Sy, L. Li, Y. Abid, P. Naumov, and K. Boukheddaden, “Rapid and robust spatiotemporal dynamics of the first-order phase transition in crystals of the organic-inorganic perovskite  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 16634, 2015.
- [10] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, and K. Boukheddaden, “Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal Organic Framework,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 22, pp. 11 652–11 661, 2016.
- [11] M. Castro, O. Roubeau, L. Piñeiro-López, J. A. Real, and J. A. Rodríguez-Velamazán, “Pulsed-Laser Switching in the Bistability Domain of a Cooperative Spin Crossover Compound : A Critical Study through Calorimetry,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 30, pp. 17 334–17 343, 2015.
- [12] M. Sorai and S. Seki, “Phonon Coupled Cooperative Low-Spin  $^1\text{A}_1 \rightleftharpoons$  High-Spin  $^5\text{T}_2$ , Transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  Crystals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 35, pp. 555–570, 1974.
- [13] K. Boukheddaden, A. Slimani, M. Sy, F. Varret, H. Oubouchou, and R. Traiche, *Physical Properties of 2D Spin-Crossover Solids from an Electro-Elastic Description : Effect of Shape, Size, and Spin-Distortion Interactions.* Pan Stanford, 2016, pp. 333–434.

- [14] 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,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 19, pp. 194706–194713, 2013.
- [15] R. Traiche, H. Oubouchou, M. Zergoug, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal aspects of the domain propagation in a spin-crossover lattice with defect,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 516, pp. 77–84, 2017.
- [16] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, K. Boukheddaden, F. Varret, and P. A. Rikvold, “Shape effects on the cluster spreading process of spin-crossover compounds analyzed within an elastic model with Eden and Kawasaki dynamics,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 10, p. 104102, 2015.
- [17] M. Nishino, T. Nakada, C. Enachescu, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, “Crossover of the roughness exponent for interface growth in systems with long-range interactions due to lattice distortion,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 9, 2013.
- [18] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions,” *Scientific Reports*, vol. 1, p. 162, 2011.
- [19] M. Sy, “Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l’auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin,” Theses, Université Paris Saclay , 2016.
- [20] 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,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 504, p. 29, 2011.
- [21] 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, no. 8, pp. 087208–087213, 2013.

- [22] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, and F. m. c. 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.
- [23] A. Slimani, K. Boukheddaden, and K. Yamashita, “Effect of intermolecular interactions on the nucleation, growth, and propagation of like-spin domains in spin-crossover materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 014111, Jul 2015.
- [24] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations on Light-Driven High-Spin–Low-Spin Interface Dynamics in the Thermal Hysteresis Region of a Spin-Crossover Single Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 36, pp. 20 952–20 962, 2018.
- [25] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 22, pp. 14 796–14 805, 2000.
- [26] F. Varret, S. A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, p. Codjovi, C. Enachescu, and J. Linares, “The Ising-like model applied to switchable inorganic solids : discussion of the static properties,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 3, pp. 385–393, 2003.
- [27] H. Bolvin and O. Kahn, “Ising model for low-spin high-spin transitions in molecular compounds ; within and beyond the mean-field approximation,” *Chemical Physics*, vol. 192, no. 3, pp. 295–305, 1995.
- [28] M. Paez-Espejo, “Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin.” Thesis, Université Paris Saclay, 2016.
- [29] 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, no. 2, pp. 024 306–024 313, 2014.



# Chapitre 3

## Mise en évidence du caractère longue portée de la transition de spin

*Adapté de l'article "Experimental evidence for the elastic long-range character of the spin crossover transition in cooperative single crystals" [1]*

### 3.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la mise en évidence quantitative par microscopie optique du point de vue expérimental, et par modèle électro-élastique du point de vue théorique, des interactions à longue portée à l'œuvre dans le phénomène de la transition de spin. En effet, les effets à longue portée semblent jouer un rôle très important dans le caractère coopératif des matériaux à transition de spin. Ils sont à l'origine de la formation des domaines macroscopiques et de la coexistence entre les états HS et BS au cours des transitions. Les interactions élastiques entre les molécules sont la cause première de ces effets à longue portée, qui ont été largement discutés et explorés théoriquement [2–10]. Le changement de volume des molécules au cours de la transition d'un état à un autre (HS  $\Rightarrow$  BS ou BS  $\Rightarrow$  HS), produit des ondes acoustiques de compression et dilatation (selon la direction d'observation) qui se réfléchissent en surface et viennent contraindre les autres sites à transition de spin. C'est cet effet physique qui se traduit par des corrélations à longue distance.

Nous avons déjà observé des cristaux qui cassent et ou sautent à la transition [11–13]

au cours d'un processus de chauffage ou refroidissement, ou après plusieurs investigations de cycle thermique, ou également après des expériences sous lumière à basse température [12, 14]. Ces observations sont bien la preuve qualitative des effets à longue portée des interactions élastiques qui se manifestent lors du changement de volume à l'échelle macroscopique au cours de la transition de spin.

### 3.2 Démarche expérimentale

Cette partie est consacrée à la présentation de la démarche expérimentale employée pour analyser les images de microscopie optique, en vue de mettre en évidence et comprendre les effets à longue portée de monocristaux à transition de spin. Comme nous l'avons introduit dans le premier chapitre, les images extraites à partir de la microscopie optique sont enregistrées sous la forme de trois matrices associées à la configuration RGB (R : Red, G : Green, B : Blue), correspondant aux pixels rouge vert et bleu, respectivement. L'image de sortie des données de microscopie optique correspond généralement à un monocristal centré au milieu de l'image entouré par le fond de la cellule. Nous définissons alors la densité optique comme suit :

$$OD = \log_{10}\left(\frac{I_{incident}}{I_{transmis}}\right) \quad (3.1)$$

où  $I_{incident}$  représente l'intensité du fond brillant et  $I_{transmis}$  l'intensité transmise à travers le monocristal. En utilisant les programmes Matlab de traitement d'images développés dans l'équipe P2MC,  $I_{incident}$  et  $I_{transmis}$  sont calculées non pas sur un seul pixel, mais une région sélectionnée dans la partie qui représente le fond pour  $I_{incident}$  et dans une partie du monocristal pour  $I_{transmis}$ . Une fois cette sélection faite, on moyenne les valeurs des pixels [1, 14–16]. Après traitement, nous obtenons trois densités optiques correspondant au rouge, vert et bleu. Le choix de la densité optique qui sera utilisée pour l'étude repose sur la qualité du signal obtenue par celle-ci par rapport aux deux autres. Le signal de densité optique dans l'état HS ou BS dépendra de plusieurs paramètres, il peut être influencé par l'épaisseur du monocristal, qui est différente dans les deux états de spin à cause du changement de volume qui survient à la transition de spin. Cette variation de volume influe également sur la différence d'indices de réfraction entre les deux états, entraînant une différence de couleurs, qui affecte également la densité optique. Un autre

paramètre pouvant impacter la densité optique est la différence des états électroniques et des structures vibrationnelles des états HS et BS. La densité optique peut varier également en fonction de la densité de défauts (fractures, dislocations) qui peuvent exister naturellement lors de la croissance cristalline ou survenir à la transition de spin à cause des champs de contraintes générés par le changement de volume entre les deux états HS et BS. Ainsi, on peut voir qu'une multitude de facteurs peut influencer la densité optique et son changement peut être analysé comme une somme de toutes ces contributions, qui permettent de faire la distinction entre les états HS et BS. Tous ces paramètres, affectant la densité optique, jouent un rôle important dans la qualité du signal obtenu après traitement et n'impactent pas le signal de la même manière pour les trois pixels. Ainsi les trois signaux RGB peuvent avoir plus ou moins de fluctuations d'un monocristal à un autre et le choix du pixel pertinent repose sur le meilleur rapport signal/bruit après traitement. Dans ce qui suit, nous allons étudier les variations de densité optique localement alors que, dans le chapitre précédent, le choix de la zone à analyser pour calculer,  $I_{transmis}$ , représentait la majorité du monocristal, comme cela est schématisé dans la [figure 3.1a](#) pour le cristal rectangulaire du composé  $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Un tel choix de la zone de mesure couvrant tout le cristal, diminue considérablement la sensibilité de la densité optique localement et atténue l'effet de la déformation élastique générée par la propagation de l'interface. Ainsi, dans la suite de cette étude, nous choisirons une petite région du monocristal, mesurant  $\sim 4 \mu\text{m}^2$ , schématisée dans la [figure 3.1b](#), qui se situe à peu près au centre, dans le parcours de l'interface HS/BS. Ce choix est motivé par le but de l'étude qui est l'analyse des effets locaux pour révéler l'existence d'effets à longue distance.

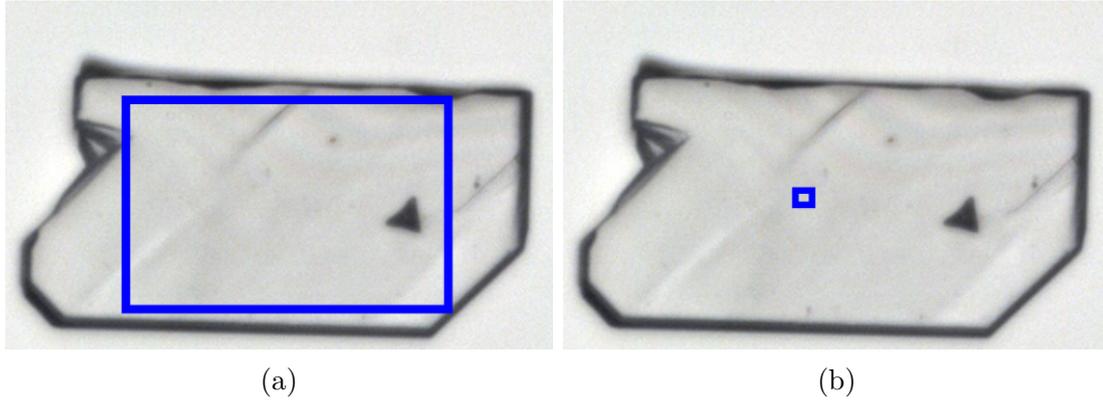


FIGURE 3.1 – Schématisation de la zone de sélection (carré bleu) pour moyenner et calculer  $I_{transmis}$  pour (a) une étude globale avec grande région sélectionnée  $\sim 5000 \mu\text{m}^2$  et (b) une étude locale avec une petite région sélectionnée  $\sim 4 \mu\text{m}^2$ .

### 3.3 Observations quantitative par microscopie optique des effets à longue portée

Avant de discuter les résultats d'analyse des images de microscopie optique, nous présentons les monocristaux qui seront étudiés. Nous suivrons la variation locale de la densité optique, comme expliqué dans la section précédente, ceci nous permettra d'extraire l'information qui mettra en valeur les effets à longue-portée au cours de la transition de spin et la propagation de l'interface HS/BS. Pour ce faire, nous avons choisi 5 monocristaux de trois composés différents. Quatre de ces monocristaux sont ceux étudiés dans le chapitre précédent et un nouveau composé dont nous avons récupéré les résultats de microscopie de l'ancien thésard de l'équipe Mouhamadou SY[17]. Voici résumés brièvement les composés que nous analyserons :

- le composé  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , noté Fe-Pd, dont nous avons choisi les trois monocristaux rectangulaire R, triangulaire T et demi-octogone O.
- le composé  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , noté Fe-Pt, dont nous avons choisi le seul monocristal étudié dans le précédent chapitre.
- le composé  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$ , que nous noté Fe-NCSe, dont ces monocristaux se présentent sous la forme de long bâtonnets rectangulaire effectuant une transition de spin du 1<sup>er</sup> ordre avec un cycle d'hystérésis autour de  $T = 108 \text{ K}$ . Plusieurs investigations thermo et photo-induites ont été effectuées dans l'équipe P2MC sur ce composé [18–22].

Il faut noter que dans ce qui suit une étude systématique sera effectuée monocristal

par monocristal, où tout d'abord nous rappelons le cycle d'hystérésis, nous représentons la région sélectionnée à sonder, nous présentons les différents signaux de densité optique obtenus dans le rouge, le vert et le bleu dont un seul sera sélectionné pour la discussion.

### 3.3.1 Le composé $[Fe(2\text{-pytrz})_2[Pd(CN)_4]] \cdot 3H_2O$

Le composé Fe-Pd, présenté au 2<sup>ème</sup> chapitre, effectue une transition de phase incomplète du 1<sup>er</sup> ordre autour de  $T = 155$  K accompagnée par un cycle d'hystérésis de largeur  $\sim 10$  K. Cette transition se manifeste avec un régime de nucléation propagation de front d'interface HS/BS bien défini entre les deux états de spin. Ce front d'interface adapte sa forme lors de la propagation pour minimiser l'énergie et s'orienter selon la forme du monocristal en question. Dans cette section, nous allons discuter l'analyse locale de la variation de la densité optique pour les trois monocristaux R, T et O de ce composé.

#### 3.3.1.1 Monocristal rectangulaire R

La [figure 3.2](#) collecte les cycles d'hystérésis du monocristal R dans les trois composantes de la densité optique. Cette densité optique est calculée dans une région qui couvre la plupart du cristal comme schématisé sur la [figure 3.1a](#). La [figure 3.2a](#) correspond à celui de la densité optique rouge, la [figure 3.2b](#) à la densité optique verte et enfin la [figure 3.2c](#) à la densité optique bleue. Ce que nous pouvons remarquer des trois figures, c'est la différence du niveau de fluctuations du signal dans l'état HS et BS pour les 3 types de pixels. Il apparait que le signal de densité optique verte est le moins bruité et c'est donc celui que nous avons utilisé pour représenter la fraction HS,  $n_{HS}$ , du matériau. Il est intéressant de voir que le niveau de fluctuation du signal augmente de façon monotone entre les trois pixels, vert, bleu et rouge. Ce comportement est attribué aux effets de diffusion de la lumière qui sont exaltés dans le rouge. Nous rappelons que les températures de transition du monocristal R sont de  $T_- = 153$  K et  $T_+ = 163$  K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

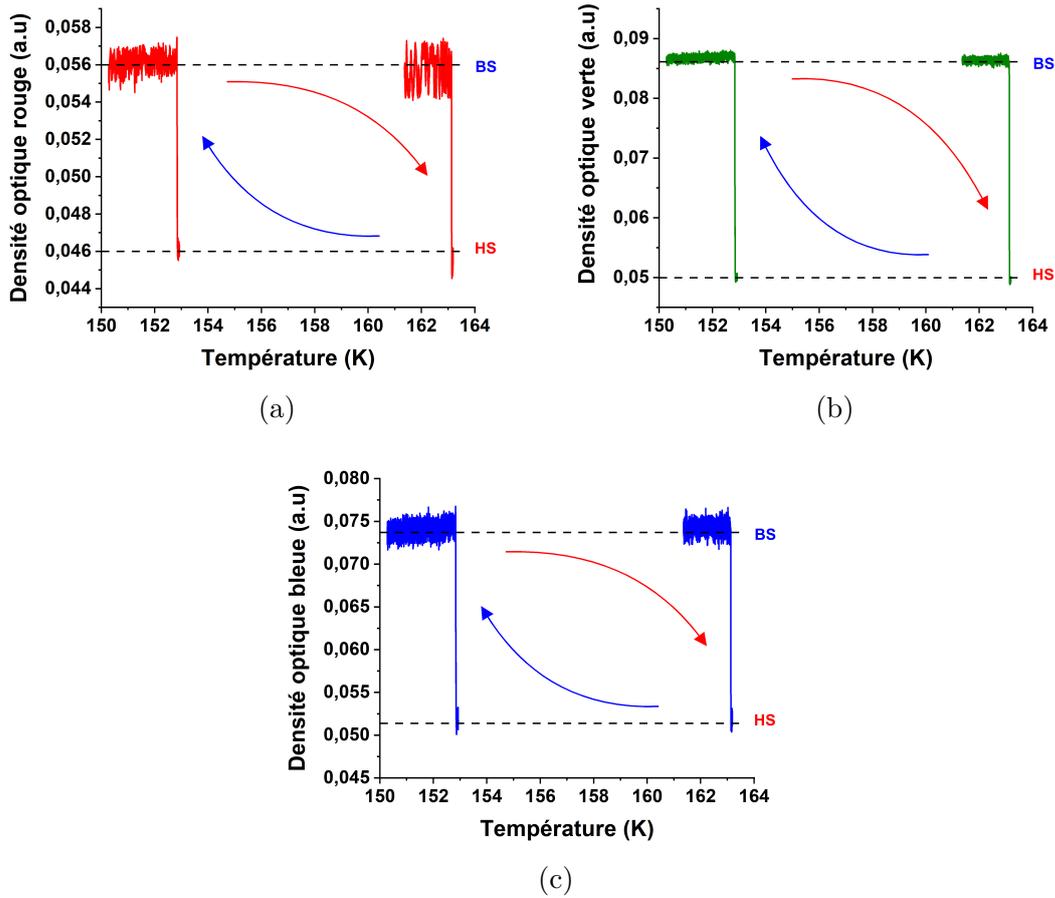


FIGURE 3.2 – Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d’hystérésis du monocristal rectangulaire  $R$  du composé  $Fe-Pd$ , au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de  $T_- = 153 K$  et  $T_+ = 163 K$  pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

L’analyse locale de la densité optique qui consiste à choisir une toute petite région du cristal à étudier, représentée sur la [figure 3.3a](#) (carré bleu) pour le refroidissement et la [figure 3.3b](#) (carré rouge) pour le chauffage, permet de sonder l’évolution temporelle de la densité optique au niveau local lors de la transition de spin. L’idée ici est de ne sonder la densité optique qu’au niveau des carrés sélectionnés ([figure 3.3](#)) et ce en cours de propagation du front de transformation. Ainsi, il est attendu de voir le comportement de la densité optique lorsque le front traversera la région sondée, un peu à l’image d’un bouchon de liège à la surface de la mer lorsqu’il est secoué par le passage d’une vague. Par conséquent, il y aura dans le signal de densité optique trois parties discutées : (i) d’abord bien avant l’arrivée du front, (ii) lors du passage du front et (iii) bien après le passage du front.

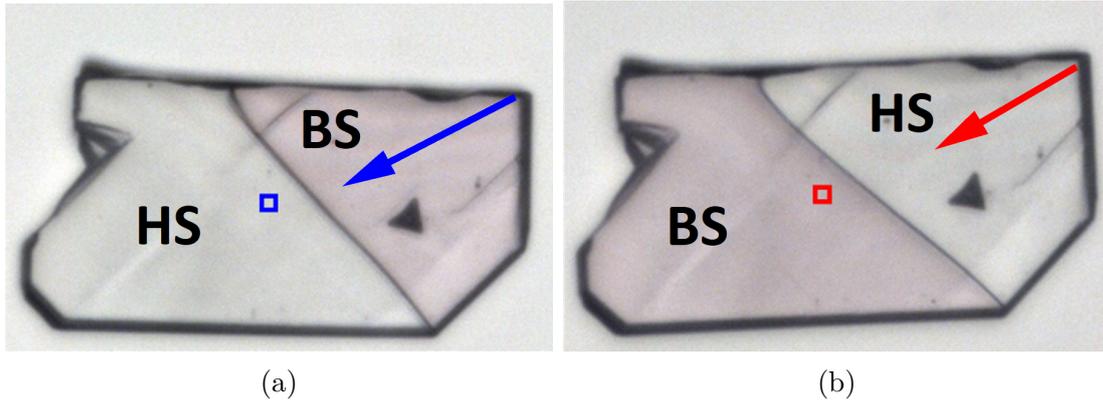


FIGURE 3.3 – Images du monocristal  $R$  au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée.

Les résultats de mesures sont résumés dans les figures [figure 3.4a](#) au refroidissement et sur la [figure 3.4b](#) au chauffage pour les trois densités optiques. On remarquera que le signal est qualitativement le même pour les trois densités optiques, bien que la densité optique verte présente moins de fluctuations et semble donner le plus grand gap de signal entre les niveaux de l'état HS et l'état BS. Pour la suite nous allons choisir la densité optique verte pour la discussion.

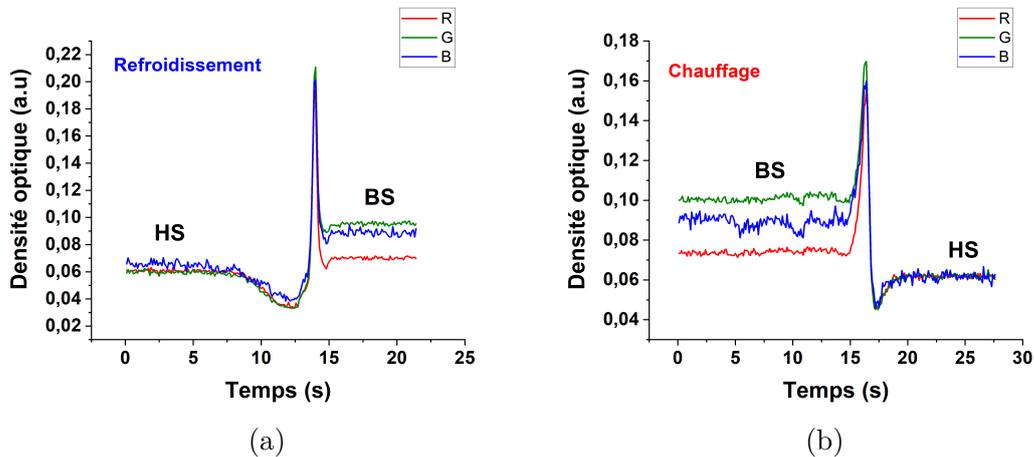


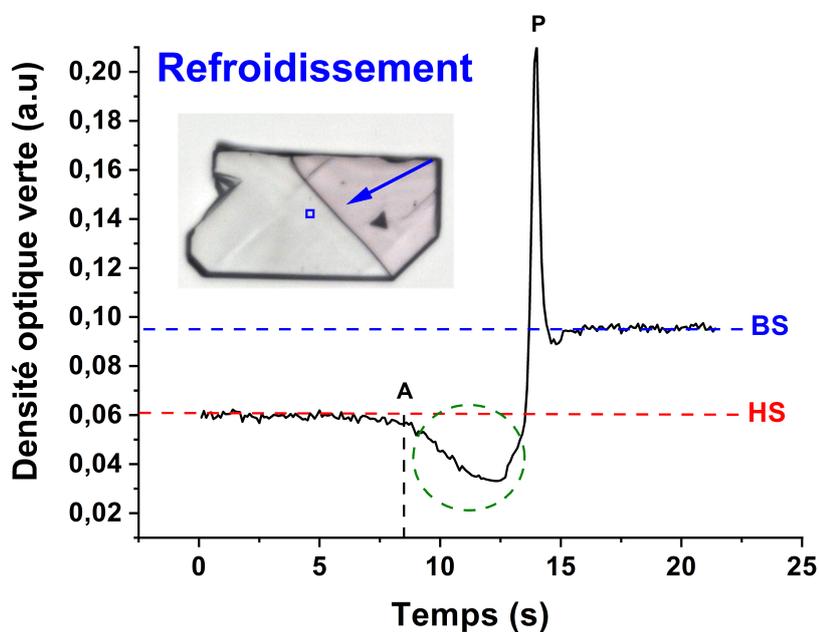
FIGURE 3.4 – Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la [figure 3.3](#) durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal  $R$ .

### \* Suivi de la densité optique verte

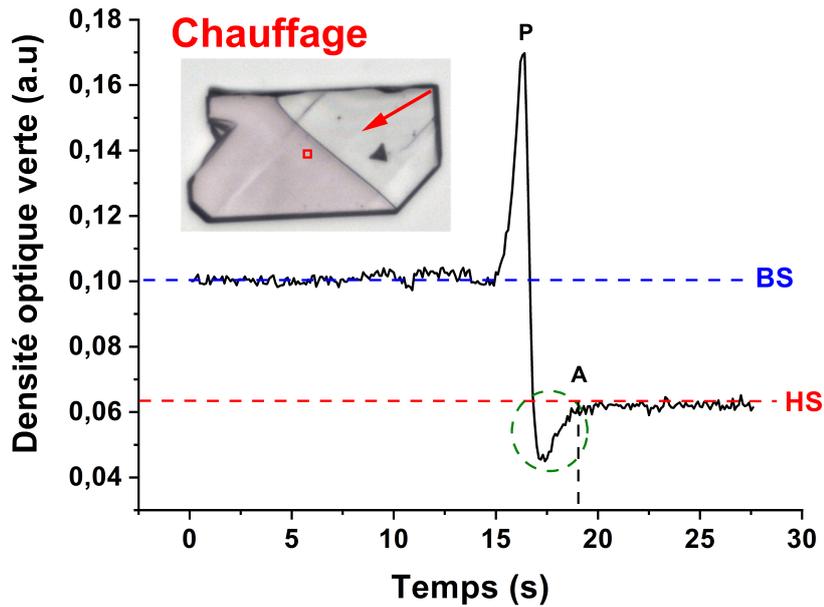
La [figure 3.5a](#), reprend l'évolution temporelle de la densité optique verte, au cours du refroidissement (transition de HS $\Rightarrow$ BS). Le point P au niveau du pic, à  $t = 15$  s représente le moment où l'interface est exactement au niveau de la sonde. Cette augmentation brusque de la densité optique est due à la diffusion de la lumière au niveau de l'interface HS/BS qui a une épaisseur finie, ce qui donne sa couleur sombre sur les images de microscopie. Loin de cette zone d'interface, on remarquera le caractère stationnaire des valeurs de la densité optique de la phase HS ( $OD_{HS} = 0.06$ ) et la phase BS ( $OD_{BS} = 0.95$ ) avec une différence due au changement de couleur entre les deux états durant la transition de spin. Il est également identifié au cours de ce refroidissement une baisse de la densité optique qui se déclenche au point A à  $t \simeq 8$  s, baisse qui survient avant que le front n'atteigne le point de mesure, c'est à dire le point P. Ce point est important et mérite qu'on s'y attarde. En effet, cette diminution peut être interprétée comme un effet ou une preuve de la nature longue portée des interactions. Il s'agit là d'une seconde preuve de l'existence d'effets précurseurs au cours de cette transition. Il est donc clair que la densité optique a "ressentie" l'approche du front bien avant que le front n'atteigne le point P, c'est à dire pratiquement 7 s avant l'arrivée de l'interface. Sur la [figure 3.5b](#), nous avons représenté l'analyse de la densité optique verte au cours du processus de chauffage. Ici également, on retrouve l'existence du pic P correspondant au moment exact où l'interface croise la zone sondée. Cette fois-ci, on n'observe aucun phénomène en amont du front. En revanche, une baisse de la densité optique est obtenue après le passage du front au point P. Cette perturbation s'étend jusqu'au point A à  $t = 19$  s, temps à partir duquel la densité optique reprend la valeur stable de l'état HS. De part et d'autre de la région de passage de la perturbation, un signal stable correspondant aux niveaux de l'état HS et BS est clairement identifié. Ainsi, contrairement au processus de refroidissement où la perturbation locale est ressentie en avant du front, dans le processus de chauffage, les effets de cette dernière ne se mettent en place qu'en aval du front, c'est à dire après avoir traversée la zone sondée.

Ces deux observations du processus de refroidissement et de chauffage nous amènent à conclure que la baisse de la valeur de la densité optique due au front n'a lieu que dans la phase HS. Ceci peut être expliqué par la différence de rigidités des phases HS et BS. En

effet, l'état BS beaucoup plus rigide que l'état HS qui a un module de Young plus faible et un paramètre de maille plus élevé. Par conséquent, les effets élastiques, notamment les contraintes mécaniques générées par l'avancement du front seront bien plus visibles dans la phase HS que dans la phase BS. Ainsi et pour conclure ce premier cas, le fait que les effets du front soient ressentis par notre sonde à travers le changement de la densité optique (sensible aux variations de volume) bien avant l'arrivée du front lors de la transition HS  $\Rightarrow$  BS et bien après le passage de celui-ci lors du processus inverse, une preuve formelle que des interactions à longue portée sont à l'œuvre dans ce système. Dans la suite, on montrera que ce comportement est assez universel dans ces matériaux.



(a)



(b)

FIGURE 3.5 – Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la *figure 3.3* au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal R dont le cycle thermique est donné dans la *figure 3.2*. Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage.

### 3.3.1.2 Monocristal triangulaire T

Après analyse de la densité optique du cristal rectangulaire nous nous sommes posés la question de la reproductibilité de ces observations sur d'autres cristaux. Nous avons alors compléter l'étude par l'analyse du monocristal T.

La *figure 3.6* collecte les cycles d'hystérésis du monocristal T dans les trois composantes de la densité optique. La *figure 3.6a* correspond à celui de la densité optique rouge, la *figure 3.6b* à la densité optique verte et enfin la *figure 3.6c* à la densité optique bleue. Ce que nous pouvons remarquer des trois figures, c'est la différence du niveau de fluctuations du signal dans l'état HS et BS pour les 3 types de pixels. Il apparait que le signal de densité optique verte est le moins bruité et c'est donc celui que nous avons utilisé pour représenter la fraction HS,  $n_{HS}$ , du matériau comme pour le cristal R. Nous rappelons que les températures de transition du monocristal R sont de  $T_- = 150$  K et  $T_+ = 162$  K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

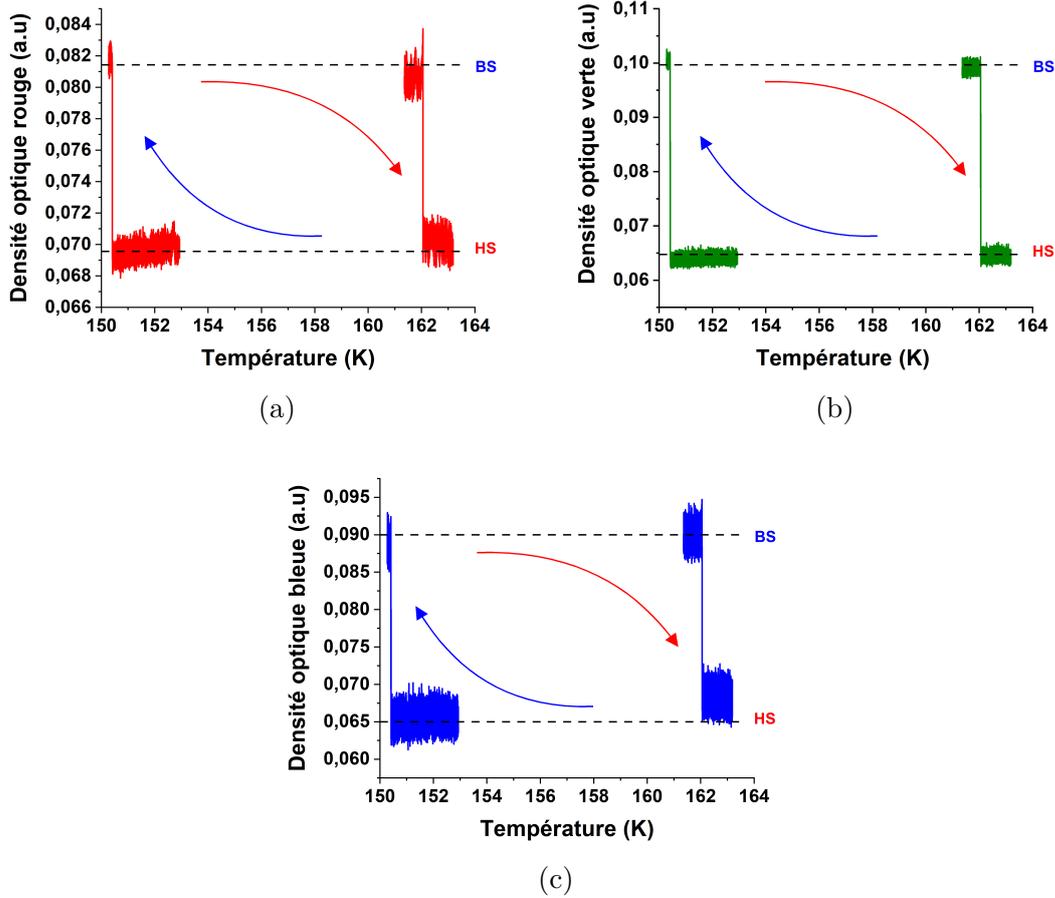


FIGURE 3.6 – Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal triangulaire  $T$  du composé  $Fe-Pd$ , au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de  $T_- = 150 K$  et  $T_+ = 162 K$  pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

La même procédure d'analyse de la densité optique est adaptée pour ce monocristal pour lequel nous avons sélectionné une petite région sonde dans laquelle nous mesurons la densité optique en permanence au cours de la propagation de l'interface HS/BS. Cette région est représentée sur la [figure 3.7a](#) (carré bleu) pour le refroidissement et la [figure 3.7b](#) (carré rouge) pour le chauffage, permet d'obtenir l'évolution temporelle de la densité optique au niveau local lors de la transition de spin.

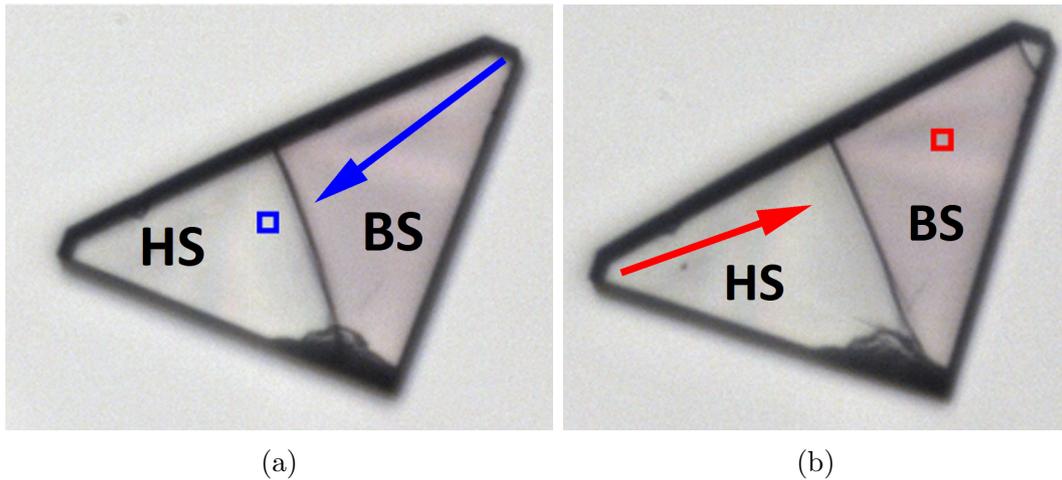


FIGURE 3.7 – Images du monocrystal  $T$  au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée.

Lors du traitement d'images nous obtenons trois densités optiques (rouge, verte et bleue), dont l'évolution temporelle au refroidissement et au chauffage est donnée dans les figures 3.8a et 3.8b, respectivement. Là aussi, la même allure est obtenu pour les trois réponses. Pour les mêmes raisons que pour le cristal R, on choisira la densité optique verte pour la suite de l'étude.

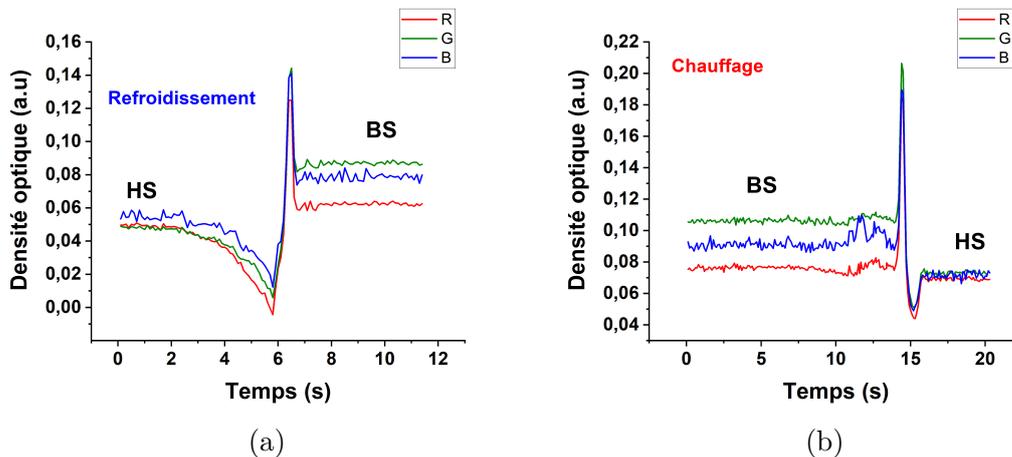
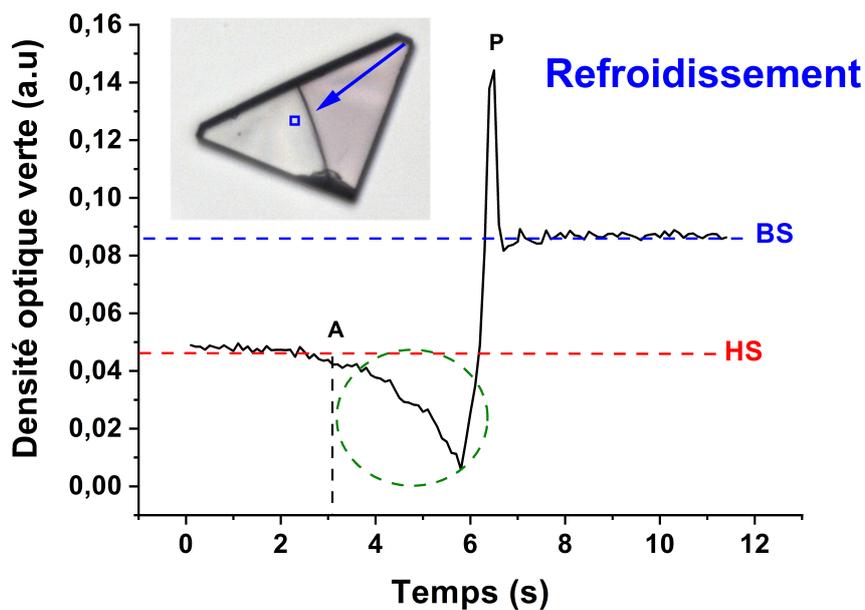


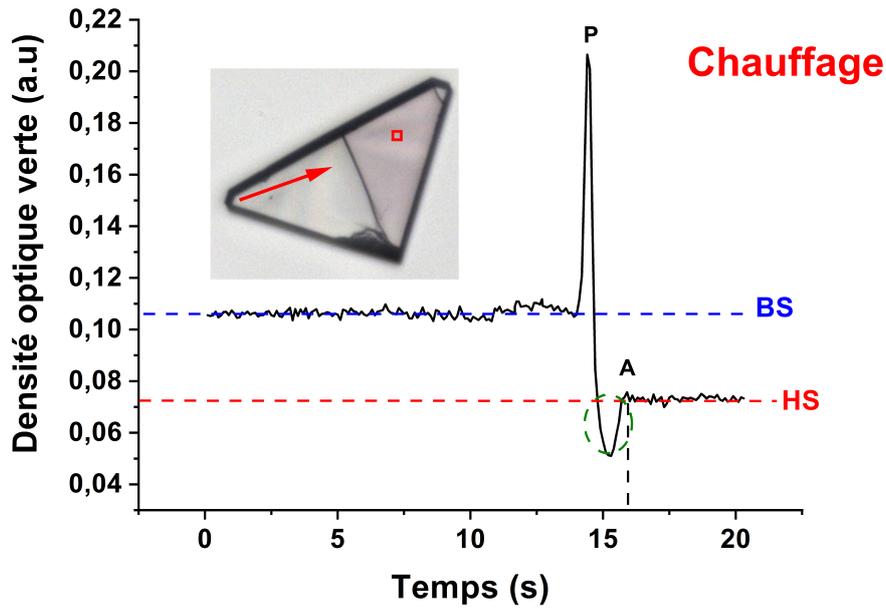
FIGURE 3.8 – Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la figure 3.7 durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocrystal  $T$ .

Sur la figure 3.9a, nous présentons l'évolution temporelle de la densité optique verte mesurée le long du refroidissement dans la région sélectionnée de la figure 3.7a. Comme pour l'allure du monocrystal R, nous observons le pic au point P, correspondant à l'instant

où l'interface HS/BS croise la sonde de mesure. Loin du pic de l'interface on obtient des valeurs stables de la densité optique des états HS et BS correspondant à  $OD_{HS} = 0.05$  et  $OD_{BS} = 0.09$ . On identifie sur la figure le même phénomène que celui observé pour le cristal R en refroidissement : c'est à dire à une baisse significative de la densité optique à partir du point A à  $t = 3$  s avant bien que le front n'atteigne le point de mesure, P. Cette observation confirme bien le caractère longue portée affectant la densité optique. Dans la [figure 3.9b](#), nous avons effectué le même type d'investigations, en mesurant l'évolution temporelle de la densité au chauffage optique dans la zone de détection qui est représentée par un carré rouge sur la [figure 3.7b](#) du monocristal T. Au cours du chauffage, le système est initialement dans l'état BS. Du début du processus jusqu'à  $t = 14$  s, le signal reste stable dans la valeur de la densité optique de l'état BS ( $OD_{BS} \simeq 0.10$ ) sans variation notable. En passant le point P où la zone sondée bascule dans l'état HS, on observe une diminution du signal de densité optique dans la phase HS avant sa stabilisation dans la valeur de l'état HS ( $OD_{HS} = 0.07$ ). Ce comportement est parfaitement similaire à celui du monocristal R au chauffage. Avec ces deux observations, nous confirmons une autre fois que la variation de la densité optique ne se manifeste que du côté HS que l'on soit dans le processus de refroidissement ou de chauffage. Les mêmes conclusions que celles tirées pour le cristal R quant au caractère longue portée des interactions sont aussi valables pour le cristal T.



(a)

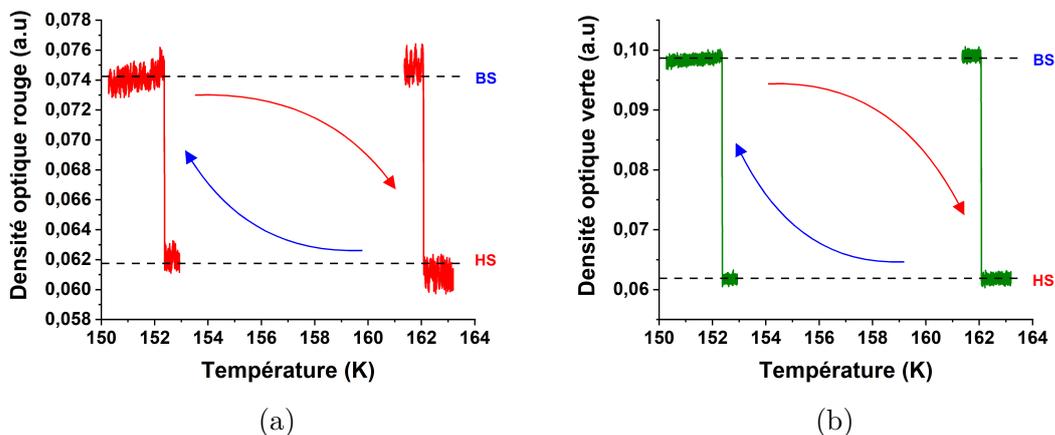


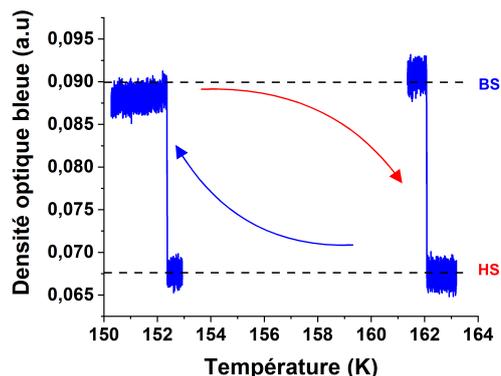
(b)

FIGURE 3.9 – Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la figure 3.7 au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal T dont le cycle thermique est donné dans la figure 3.6. Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage.

### 3.3.1.3 Monocristal demi-octogone O

Le dernier monocristal qu'on va étudié du composé Fe-Pd est le monocristal O dont les cycles d'hystérésis pour les trois niveaux de pixels sont montrés dans la figure 3.10. A nouveau le pixel vert est celui qui donne le meilleur rapport signal/bruit. Il sera donc choisi pour les investigations spatiotemporelles.

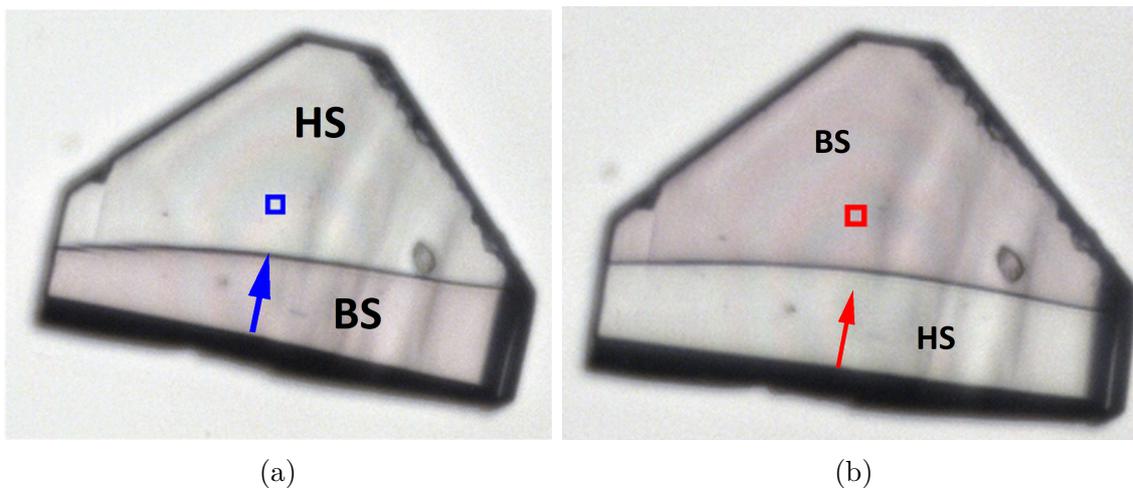




(c)

FIGURE 3.10 – Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal O du composé Fe-Pd, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de  $T_- = 152$  K et  $T_+ = 162$  K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

La même procédure d'analyse de la densité optique est adaptée pour le monocristal O de la figure 3.11 ; au refroidissement (figure 3.11a) et au chauffage (figure 3.11b).



(a)

(b)

FIGURE 3.11 – Images du monocristal O au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée.

Lors du traitement d'images nous obtenons trois densités optiques (rouge, verte et bleue), dont l'évolution temporelle au refroidissement et au chauffage est donnée dans les figures 3.12a et 3.12b, respectivement. Là aussi, la même allure est obtenu pour les trois réponses. Pour les mêmes raisons que pour le cristal R et T, on choisira la densité optique verte pour la suite de l'étude.

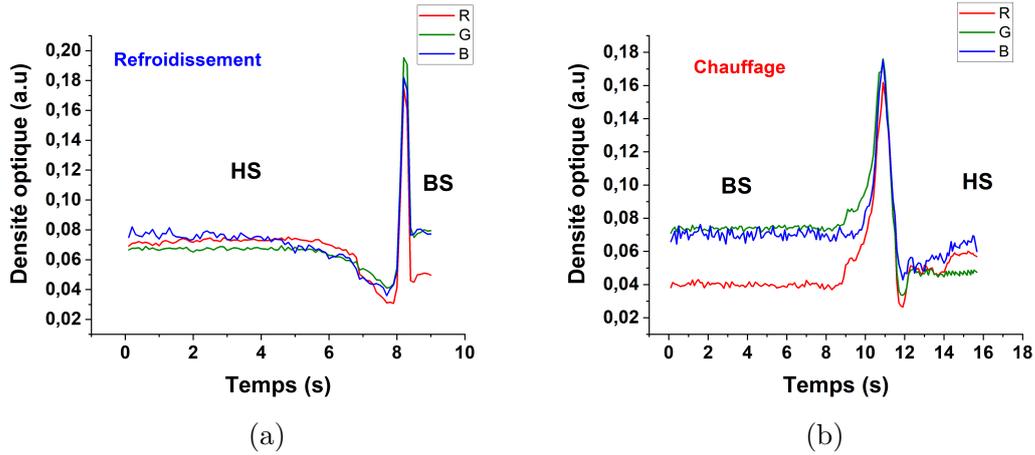
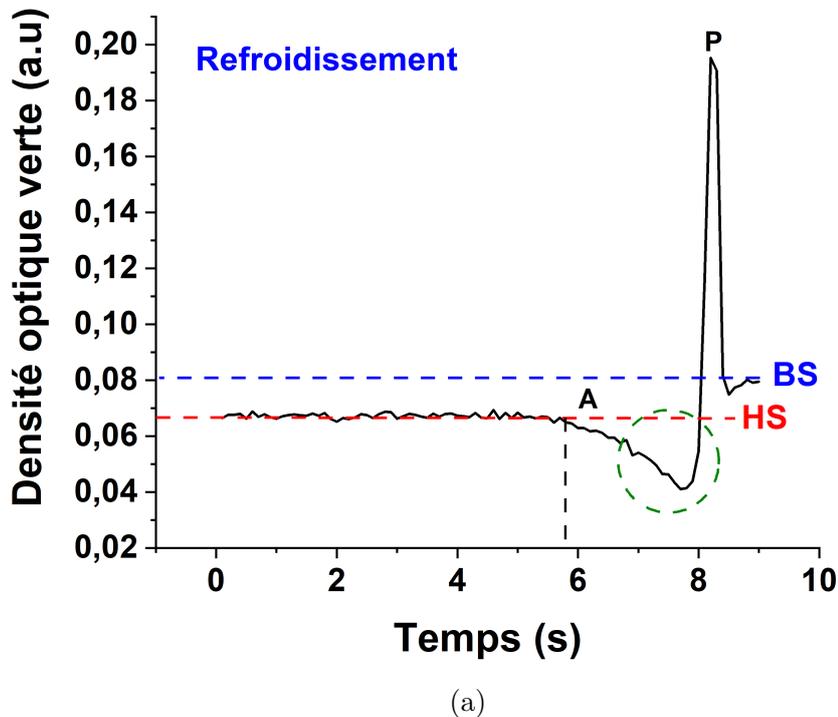
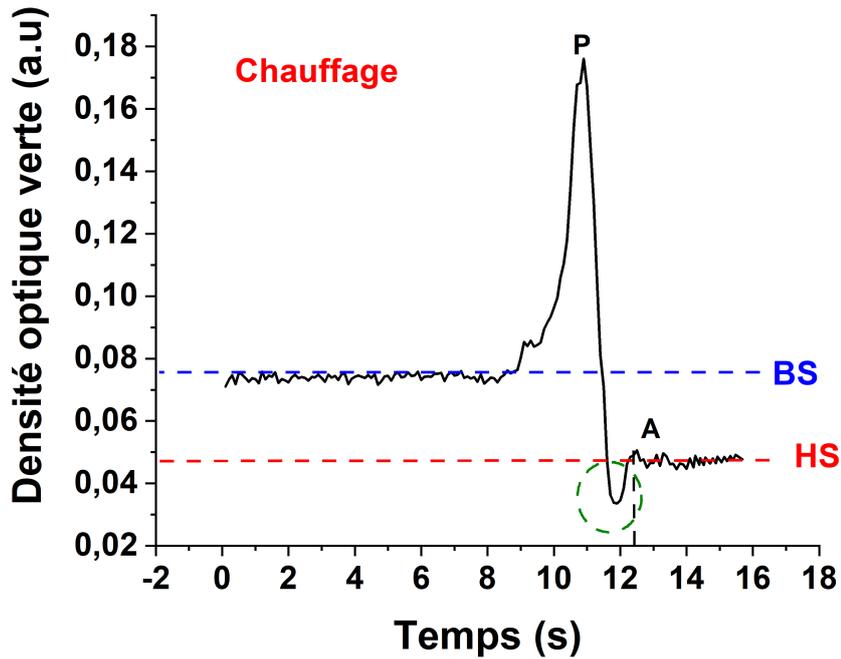


FIGURE 3.12 – Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la [figure 3.11](#) durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal O.

Les [figures 3.13a](#) et [3.13b](#) montrent l'évolution temporelle de la densité optique verte mesurée le long du refroidissement et du chauffage, respectivement dans les régions sélectionnées de la [figure 3.11](#). La aussi, les résultats sont très similaires à ceux des cristaux R et T en observant des perturbations de la densité optique aux alentours du pic P, confirmant la longue portée des interactions.



(a)



(b)

FIGURE 3.13 – Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la [figure 3.11](#) au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal O dont le cycle thermique est donné dans la [figure 3.10](#). Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage.

### 3.3.2 Le composé $\{[Fe(2\text{-pytrz})_2[Pt(CN)_4]]\} \cdot 3H_2O$

Après avoir étudié les trois monocristaux du composé Fe-Pd, nous nous intéressons maintenant au monocristal du composé analogue Fe-Pt. Les cycles d'hystérésis pour les trois niveaux de pixels sont montrés dans la [figure 3.14](#). A nouveau le pixel vert est celui qui donne le meilleur rapport signal/bruit. Il sera donc choisi pour les investigations spatiotemporelles.

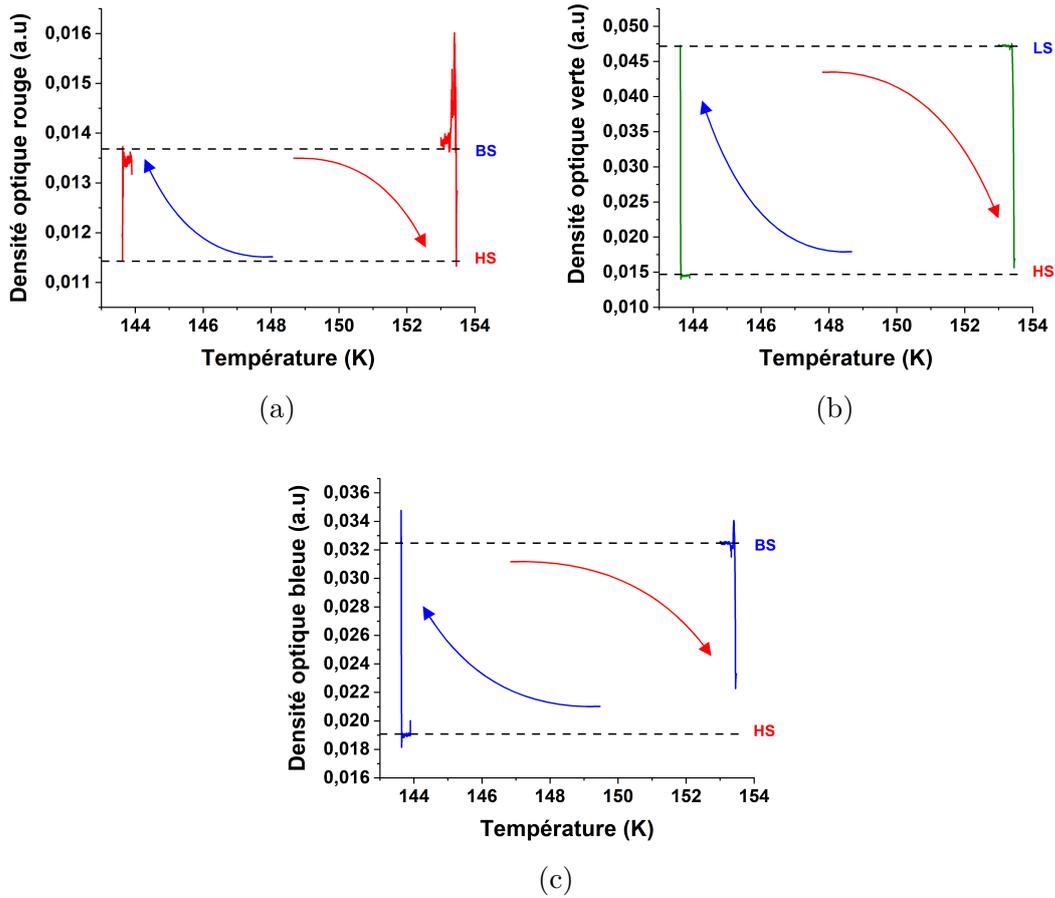


FIGURE 3.14 – Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d’hystérésis du monocristal du composé Fe-Pt, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de  $T_- = 143\text{ K}$  et  $T_+ = 153\text{ K}$  pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

La même procédure d’analyse de la densité optique est adaptée pour le monocristal du composé Fe-Pt de la [figure 3.15](#) ; au refroidissement ([figure 3.11a](#)) et au chauffage ([figure 3.11b](#)).

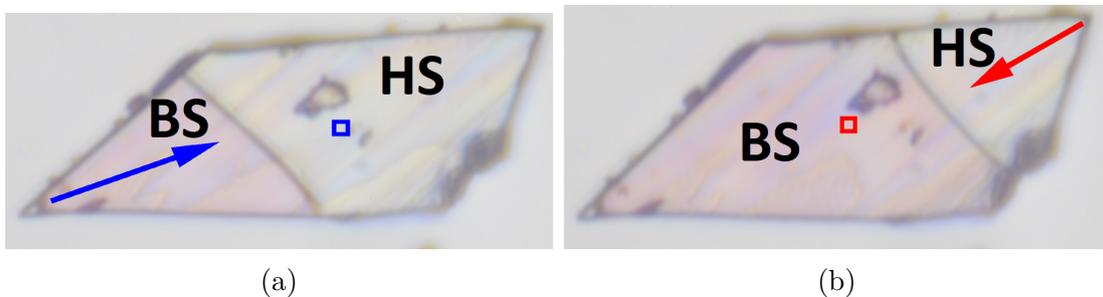


FIGURE 3.15 – Images du monocristal du composé Fe-Pt au cours de la transition de spin avec une interface HS/BS au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l’interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée.

Ici également, nous obtenons trois densités optiques (rouge, verte et bleue), dont l'évolution temporelle au refroidissement et au chauffage est donnée dans les figures 3.16a et 3.16b, respectivement. Pour les mêmes raisons évoquées dans les parties précédentes, on choisira la densité optique verte pour la suite de l'étude.

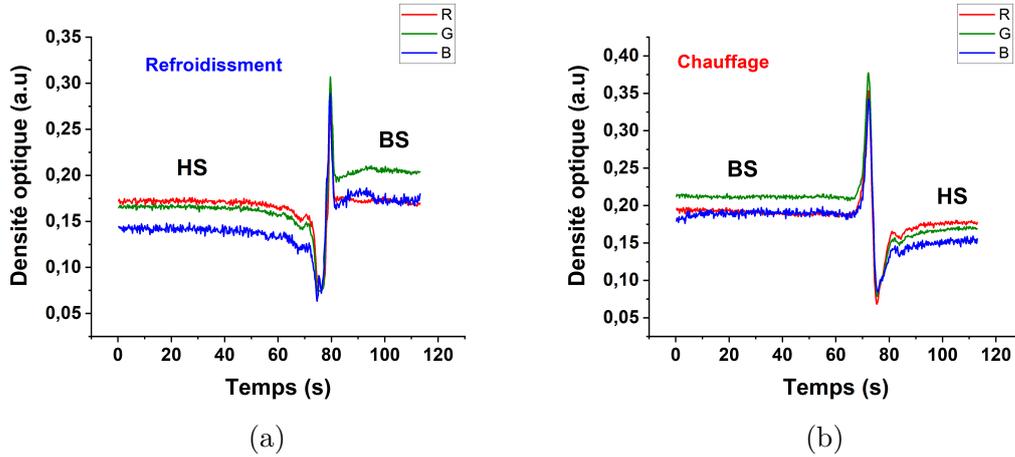
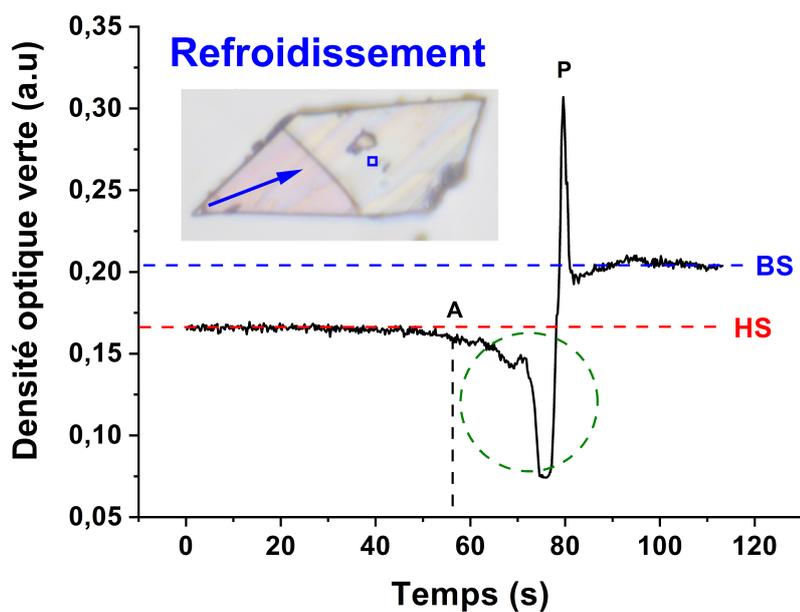
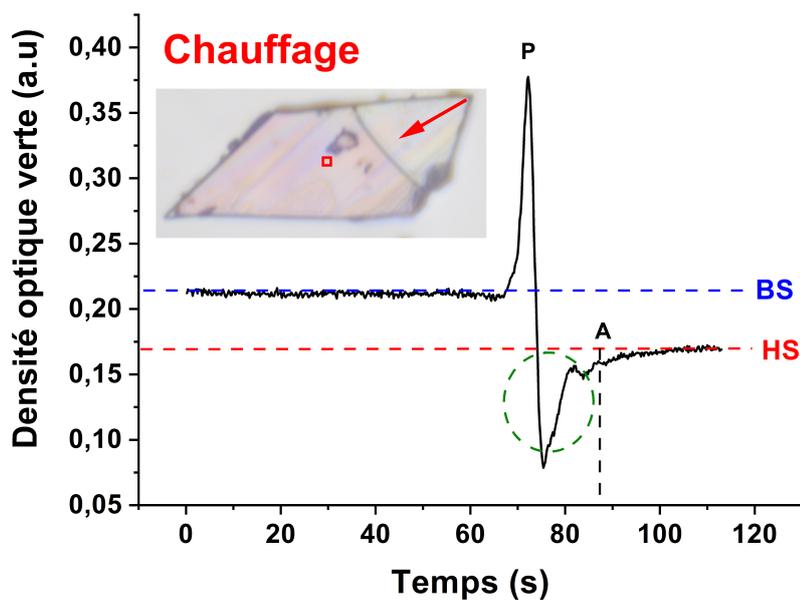


FIGURE 3.16 – Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la figure 3.15 durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal du composé Fe-Pt.

Les figures 3.17a et 3.17b montrent l'évolution temporelle de traitement local de la densité optique verte, au cours du refroidissement et chauffage, respectivement. La même observation est valable pour ce monocristal avec une perturbation avant l'arrivée au point P au refroidissement et après le passage du point P au chauffage. On peut bien interpréter jusque là l'universalité du phénomène observé.



(a)



(b)

FIGURE 3.17 – Evolution temporelle de la densité optique verte mesurée localement au niveau du carré représenté sur la [figure 3.15](#) au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal Fe-Pt dont le cycle thermique est donné dans la [figure 3.14](#). Le point P représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage.

### 3.3.3 Le composé $[\{Fe(NCSe)(py)_2\}_2(m-bpypz)]$

Le dernier monocristal étudié est celui du composé Fe-NCS, il présente aussi une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre comme on le voit sur les cycles d'hystérésis pour les trois niveaux de pixels dans la figure 3.18. On peut voir que les cycles présentent un bon rapport signal/bruit dans les trois densités optique.

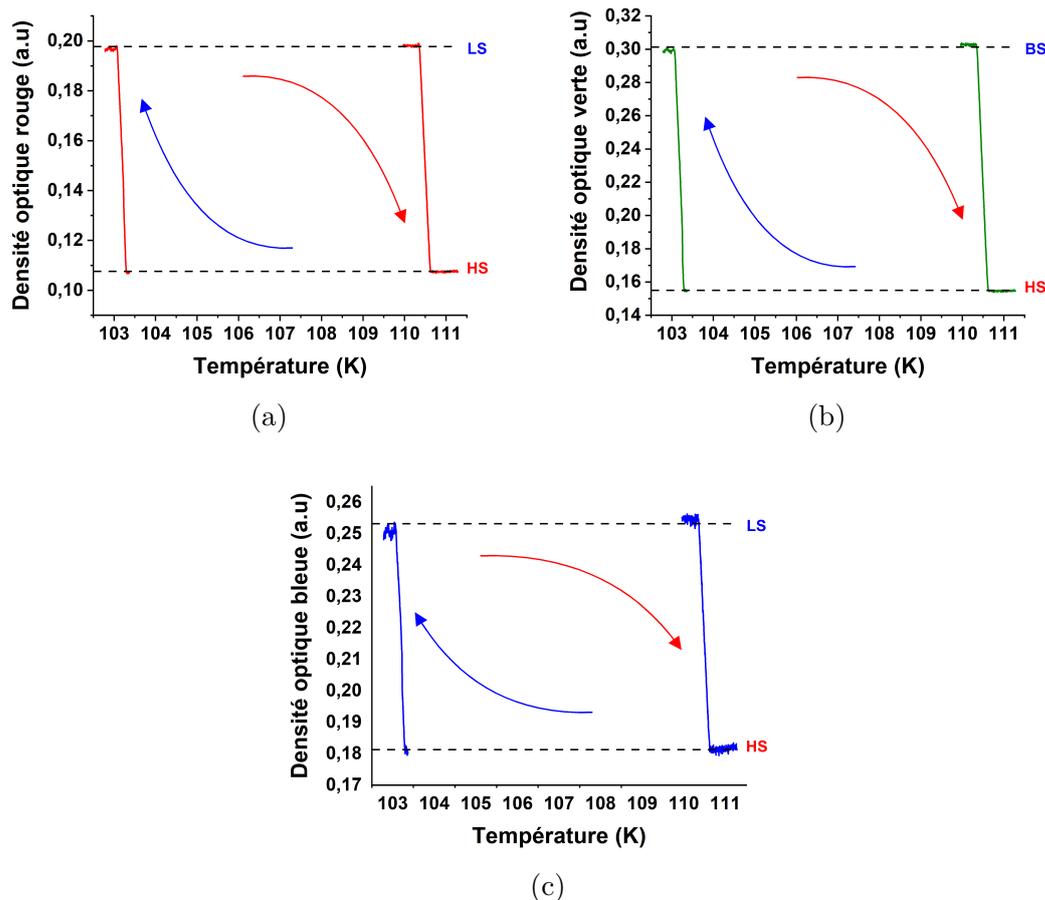


FIGURE 3.18 – Evolution thermique de la densité optique (a) rouge, (b) verte et (c) bleue du cycle d'hystérésis du monocristal du composé Fe-NCS, au cours de la transition thermo-induite. Les températures de transitions sont de  $T_- = 104$  K et  $T_+ = 112$  K pour les processus de refroidissement et chauffage respectivement.

La région choisie comme sonde est représenté sur la figure 3.19a au refroidissement et la figure 3.19b au au chauffage.

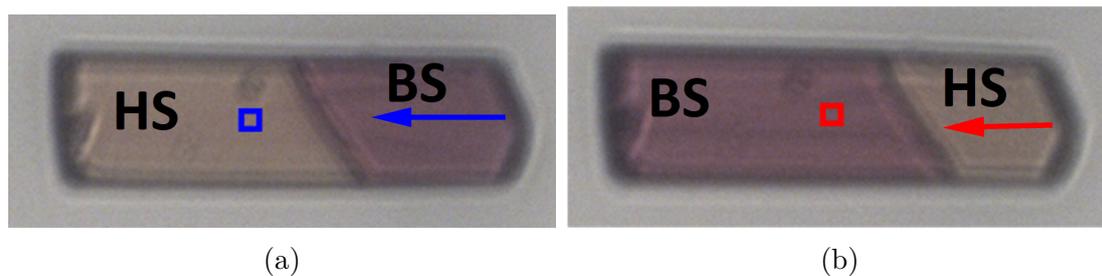


FIGURE 3.19 – Images du monocristal du composé  $Fe-NCS$  au cours de la transition de spin avec une interface  $HS/BS$  au (a) refroidissement et au (b) chauffage. Les flèches bleues et rouges indiquent la direction de propagation de l'interface. Les carrés bleu et rouge correspondent aux zones sélectionnées où la densité optique est sondée.

L'évolution temporelle des trois densités optiques (rouge, verte et bleue) est représenté sur les figures 3.20a et 3.20b au refroidissement et au chauffage, respectivement. On peut remarquer que la densité optique rouge, est celle qui donne le meilleur rapport signal/bruit et sera utilisée pour la suite.

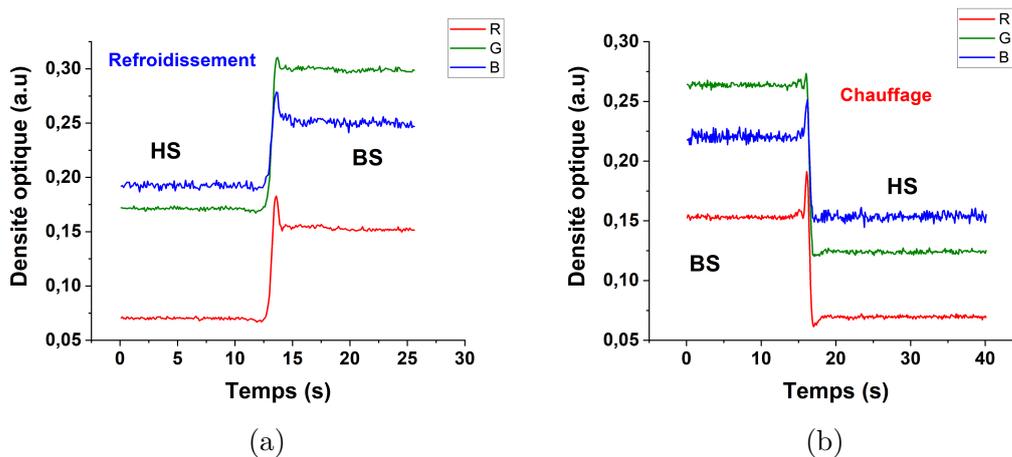
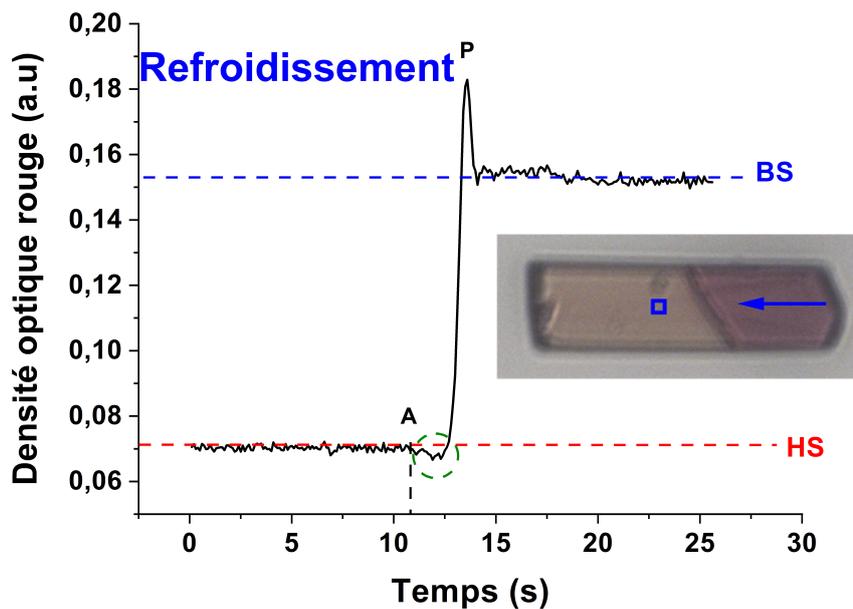
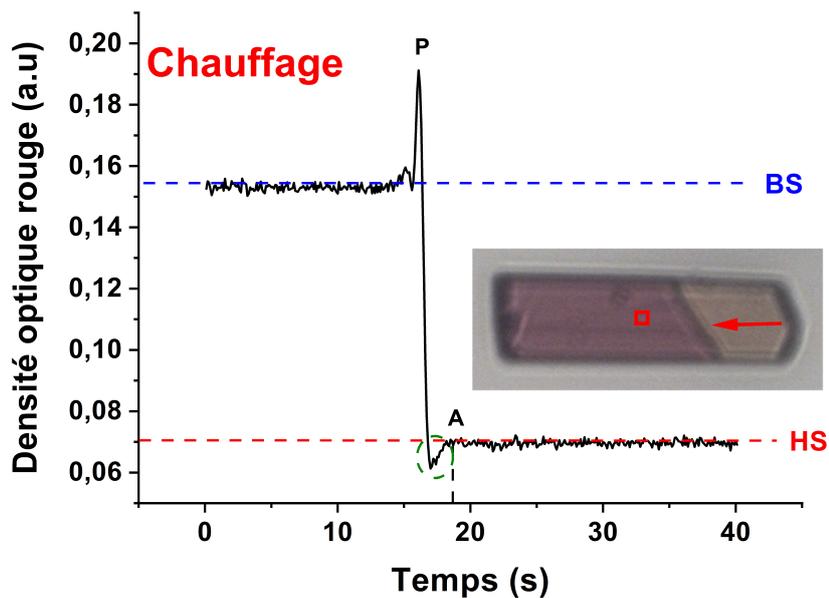


FIGURE 3.20 – Evolution temporelle de la densité optique verte rouge et bleue, mesurée localement dans la zone sélectionnée sur la figure 3.19 durant la propagation de l'interface au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le monocristal du composé  $Fe-NCS$ .

De même, on observe une réponse du signal similaire à celle des autres monocristaux comme on peut le remarquer sur la figure 3.21a au refroidissement et la figure 3.21b au chauffage.



(a)



(b)

FIGURE 3.21 – Evolution temporelle de la densité optique rouge mesurée localement au niveau du carré représenté sur la [figure 3.19](#) au (a) refroidissement et au (b) chauffage pour le cristal Fe-NCS dont le cycle thermique est donné dans la [figure 3.18](#). Le point *P* représente le temps où l'interface croise la sonde locale. Remarquer la variation de la densité optique de la phase HS avant l'arrivée du front pour le (a) refroidissement, et après le passage du front au (b) chauffage.

### 3.4 Modélisation électro-élastique des effets à longue portée

La transition de spin est accompagnée par des changements de volume du réseau cristallin liés aux interactions élastiques entre les molécules. Ces dernières sont modifiées à l'issue de la transition lorsque le solide cristallin passe de l'état BS à l'état HS. L'un des modèles microscopiques pertinent permettant la description de la transition de spin est le modèle électro-élastique [2, 4–7, 23–25] qui prend en considération cette variation de volume à la transition. Dans ce qui suit, nous tenterons d'adapter ce modèle afin de comprendre et d'expliquer l'origine de l'observation expérimentale de la variation de la densité optique lors de la transition et en particulier reproduire les effets précurseurs qui ont été mis en évidence sur un large panel de cristaux.

#### 3.4.1 Présentation du modèle

Le modèle électro-élastique est utilisé ici pour la description d'un réseau discret à transition de spin de forme rectangulaire en symétrie carrée. Chaque site ( $i$ ) du réseau représente une molécule à transition de spin, avec quatre premiers ( $j$ ) et second ( $k$ ) voisins, pouvant être dans l'état HS ou BS. Ces deux états électroniques sont décrits par le spin fictif  $S_i = +1$  et  $S_i = -1$ , respectivement. Les sites sont liés par des ressorts dont les constantes élastiques sont fixes (voir schéma 1).

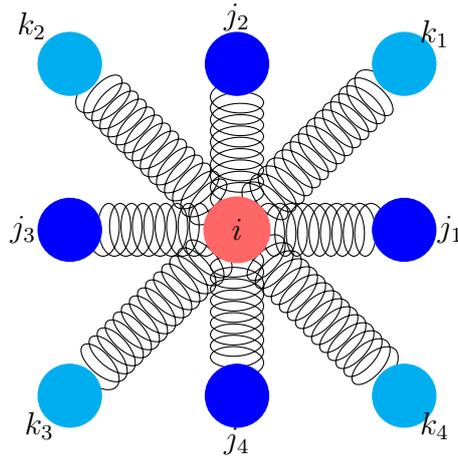


Schéma 1 : Topologie des liaisons entre le site  $i$  et ses premiers voisins ( $j_1, j_2, j_3$  et  $j_4$ ) et ses seconds voisins ( $k_1, k_2, k_3$  et  $k_4$ );

Les distances et les interactions entre les molécules dépendent de l'état de spin de la molécule en question et de ses voisins. L'Hamiltonien total du système prenant en compte

les interactions élastiques et les effets électroniques s'écrit comme suit :

$$H = \sum_i \frac{(\Delta - k_B T \ln g) S_i}{2} + \sum_{i,j} A(S_i, S_j) [r_{ij} - R_0(S_i, S_j)]^2 + \sum_{i,k} B(S_i, S_k) [r_{ik} - R_0(S_i, S_k)]^2 \quad (3.2)$$

Le 1<sup>er</sup> terme de l'équation 3.2 représente la contribution électronique du système, prenant en compte l'énergie du champ de ligand,  $\Delta$ , entre les états HS et BS, ainsi que la contribution entropique,  $k_B T \ln g$  résultant de la dégénérescence ( $g$ ) des états HS et BS. Le 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> termes, tiennent compte de la contribution élastique entre les premiers (PV) et second voisins (SV) voisins des sites à transition de spin.  $R_0(S_i, S_j)$ , est la distance à l'équilibre entre les sites  $i$  et  $j$ . Cette distance donne lieu à trois cas de figures :

- Distance entre deux sites HS :  $R_0(+1, +1) = R_0^{HH}$
- Distance entre deux sites de spins différents (HS et BS) :  $R_0(+1, -1) = R_0(-1, +1) = R_0^{HB}$
- Distance entre deux sites BS :  $R_0(-1, -1) = R_0^{BB}$

Habituellement dans les versions précédentes de ce modèle, nous utilisons des constantes élastiques différentes entre les premiers et seconds voisins mais pas nécessairement différentes entre les états de spin. Le présent Hamiltonien (3.2), est adapté de telle sorte que les constantes élastiques dépendent aussi de l'état de spin. Cette extension est introduite afin de tenir compte de la différence de rigidités des phases HS et BS. Le même raisonnement que les distances à l'équilibre est reproduit pour les constantes élastiques en les notant  $A(S_i, S_j)$  pour les proches et  $B(S_i, S_j)$  pour les seconds voisins. Ici aussi 3 cas de figures se présentent pour les constantes élastiques :

- Constantes élastiques entre deux sites HS :  $A(+1, +1) = A^{HH}$  et  $B(+1, +1) = B^{HH}$
- Constantes élastiques entre deux sites de spins différents (HS et BS) :  $A(+1, -1) = A(-1, +1) = A^{HB}$  et  $B(+1, -1) = B(-1, +1) = B^{HB}$
- Constantes élastiques entre deux sites BS :  $A(-1, -1) = A^{BB}$  et  $B(-1, -1) = B^{BB}$

Ces différents paramètres de distances et constantes élastiques peuvent être généralisés dans l'expression suivante :

$$X(S_i, S_j) = X^{HB} + \delta_X \frac{S_i + S_j}{4} \quad (3.3)$$

Dans cette équation 3.3,  $X(S_i, S_j)$  peut être soit la distance entre deux sites  $i$  et  $j$ , c'est à dire  $R_0(S_i, S_j)$  ou les constantes élastiques entre deux sites de premiers ou seconds voisins  $A(S_i, S_j)$ ,  $B(S_i, S_j)$ . Le terme  $\delta_X$  est la différence entre les quantités entre les phases HH et BB :  $\delta_X = X^{HH} - X^{BB}$ , et le terme  $X^{HB}$  est la moyenne entre deux phases HH et BB  $X^{HB} = \frac{X^{HH} + X^{BB}}{2}$ . Ainsi, lorsque  $X = R_0(S_i, S_j)$ , la quantité  $\delta_X = R_0^{HH} - R_0^{BB}$  représente le désaccord de paramètre de maille entre les phases HS et BS et lorsque  $X = A(S_i, S_j)$  ou  $B(S_i, S_j)$ ;  $\delta_X$  devient la différence de rigidités entre ces deux états.

Dans la présente étude, nous avons choisi un système rectangulaire de dimensions  $N_x \times N_y = 70 \times 20$ . La résolution de l'Hamiltonien 3.2, est basée sur la procédure Monte Carlo sur les états de spin et les positions atomiques. D'abord, nous commençons par choisir aléatoirement un site  $(i, j)$ , dont nous changeons l'état de spin en utilisant un taux de transition de Monte Carlo Métropolis qui autorisera ou non le changement vers la nouvelle configuration, ensuite nous déplaçons ce même site  $(i, j)$ , indépendamment du résultat précédent, dans une direction aléatoire avec une quantité  $\delta u \ll R_0$ . ce déplacement est également soit accepté soit refusé suivant une dynamique Monte Carlo Métropolis. Cette procédure est répétée autant de fois qu'il y a de sites afin de visiter tout le réseau et permettre une bonne relaxation mécanique de ce dernier.

L'objectif de cette simulation est de comprendre les effets à longue portée observés du point de vue expérimental dans la partie précédente, l'idée est d'explorer un réseau qui possède un état BS très rigide par rapport à celui de l'état HS. Les paramètres utilisés pour l'Hamiltonien 3.2 sont :  $\Delta = 450K$  pour l'énergie du champ de ligand,  $g = 150$ , pour le rapport dégénérescence,  $R_0^{HH} = 1.2nm$ ,  $R_0^{BB} = 1.0nm$ ,  $R_0^{HB} = 1.1nm$  pour les distances à l'équilibre entre proches voisins. Pour les seconds voisins nous avons considéré la symétrie carrée et ces valeurs sont multiplié par  $\sqrt{2}$  arbitrairement. Les constantes élastiques sont :  $A^{HH} = 10^4 Knm^{-2}$ ,  $A^{BB} = 2 \cdot 10^5 Knm^{-2}$ ,  $A^{HB} = \frac{A^{HH} + A^{BB}}{2} = 1.05 \cdot 10^5 Knm^{-2}$ ,  $B^{HH} = 0.3 \times A^{HH}$ ,  $B^{BB} = A^{BB}$ ,  $B^{HB} = \frac{B^{HH} + B^{BB}}{2}$ . Tous ces paramètres sont résumés dans le tableau 3.1.

		Constantes élastiques ( $\text{K.nm}^{-2}$ )		Distances (nm)	
Site i	Site j ou k	PV	SV	PV	SV
-1	-1	$A^{BB} = 2 \cdot 10^5$	$B^{BB} = A^{BB}$	$R_0^{BB} = 1$	$\sqrt{2}R_0^{BB}$
-1	+1	$A^{BH} = 1.05 \cdot 10^5$	$B^{BH} = 1.01 \cdot 10^5$	$R_0^{BH} = 1.1$	$\sqrt{2}R_0^{BH}$
+1	-1	$A^{HB} = 1.05 \cdot 10^5$	$B^{HB} = 1.01 \cdot 10^5$	$R_0^{HB} = 1.1$	$\sqrt{2}R_0^{HB}$
+1	+1	$A^{HH} = 10^4$	$B^{HH} = 0.3A^{HH}$	$R_0^{HH} = 1.2$	$\sqrt{2}R_0^{HH}$

TABLEAU 3.1 – Différentes valeurs des constantes élastiques et distances à l'équilibre entre deux sites PV et SV suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée.

Pour éviter les problèmes de fluctuation thermique, nous optons pour des relaxations d'un état métastable à basse température ( $T = 10$  K). D'abord, nous commençons par préparer le système dans l'état HS, avec tous les spins à  $S_i = +1$  et des distances entre les sites égale à  $R_0^{HH}$ , ensuite, nous changeons colonne par colonne les spins à  $S_i = -1$  et nous relaxons mécaniquement le réseau pour chaque configuration. Ainsi, on modélise de façon statique l'avancement du front HS/BS. La [figure 3.22](#), montre les configurations du réseau relaxé à différentes étapes de l'avancement du front d'interface au cours d'une transition de HS  $\Rightarrow$  BS. On pourra remarquer sur les images de la [figure 3.22](#) que le front est parfaitement rectiligne et perpendiculaire aux bords du cristal. De même à l'interface HS/BS on assiste à un très grand changement de volume entre la phase BS (contractée) et la phase HS qui est dilatée.

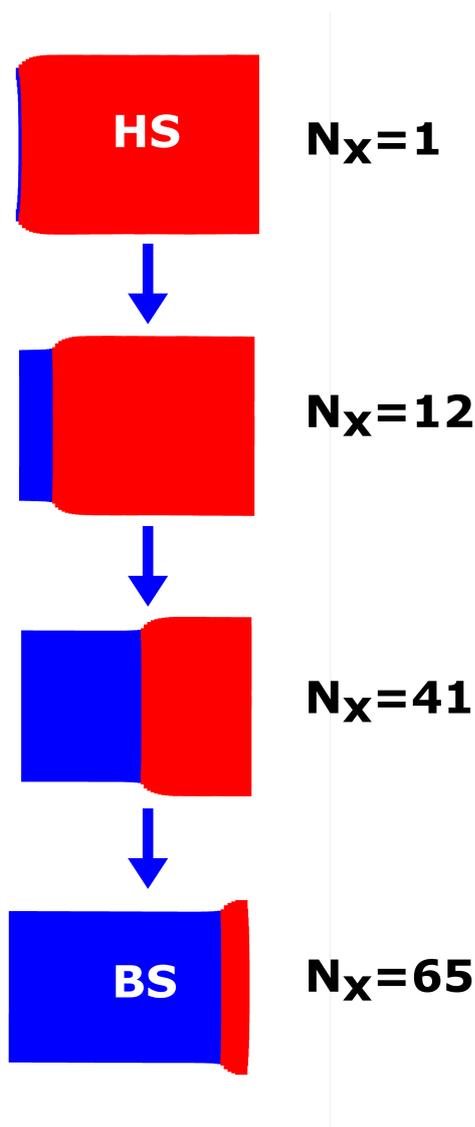


FIGURE 3.22 – Différentes configurations du réseau relaxé au cours d’une simulation  $HS \Rightarrow BS$  montrant l’avancement du front aux positions  $N_x = 1$ ,  $N_x = 12$ ,  $N_x = 41$  et  $N_x = 65$ . La couleur rouge représente les sites  $HS$  tandis que la couleur bleue représente le  $BS$ . Remarquer la déformation du réseau.

### 3.4.2 Résultats du modèle

70 configurations où chaque configuration représente une position donnée du front sont obtenues. Maintenant, on considère un petit carré du réseau (carré noir dans la figure 3.23a) qui nous servira de sonde locale pour mesurer les variations du paramètre de maille moyen localement et remonter par la suite à la densité optique. La figure 3.23a montre un exemple où le front se situe au milieu du réseau en cours de propagation. Pour vérifier que nous relaxons correctement le réseau à chaque étape du processus, nous avons représenté dans la figure 3.23b, l’évolution de l’énergie élastique correspondante à cette

configuration, où on identifie clairement une relaxation mécanique au bout de 2500 pas Monte Carlo. Cependant une pression interne subsiste bien dans le réseau et notamment au niveau de l'interface, où elle est stockées. Sur la [figure 3.23c](#), nous avons représenté la distribution spatiale du champ de pression, toujours relatif à la même configuration de la [figure 3.23a](#). La pression locale est déterminée en utilisant l'expression suivante :

$$P_i = - \sum_j A_{ij}(r_{ij} - R(S_i, S_j)) - \sum_k B_{ik}(r_{ik} - \sqrt{2}R(S_i, S_k)) \quad (3.4)$$

Ainsi, la distribution spatiale de la pression interne sur la [figure 3.23c](#), montre bien que le champ de pression n'est pas réparti uniquement aux alentours du front de l'interface mais qu'il est plutôt distribué sur tout le réseau, indiquant bien le caractère longue portée des interactions.

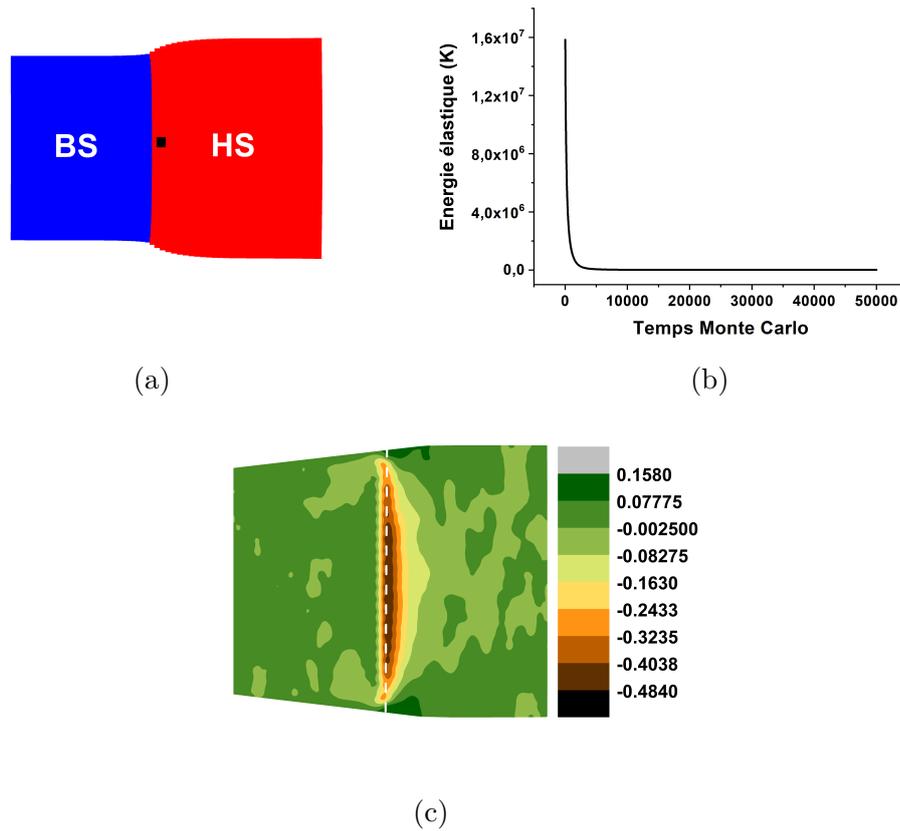
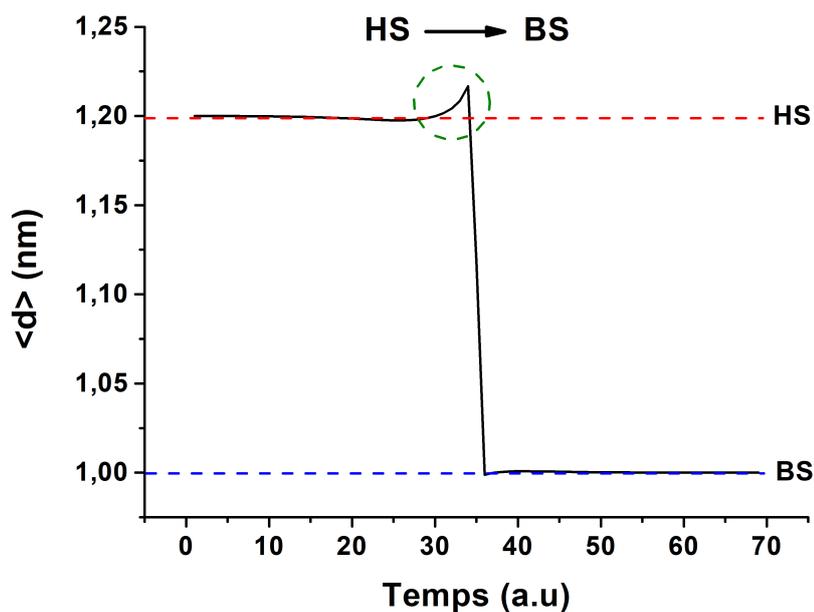


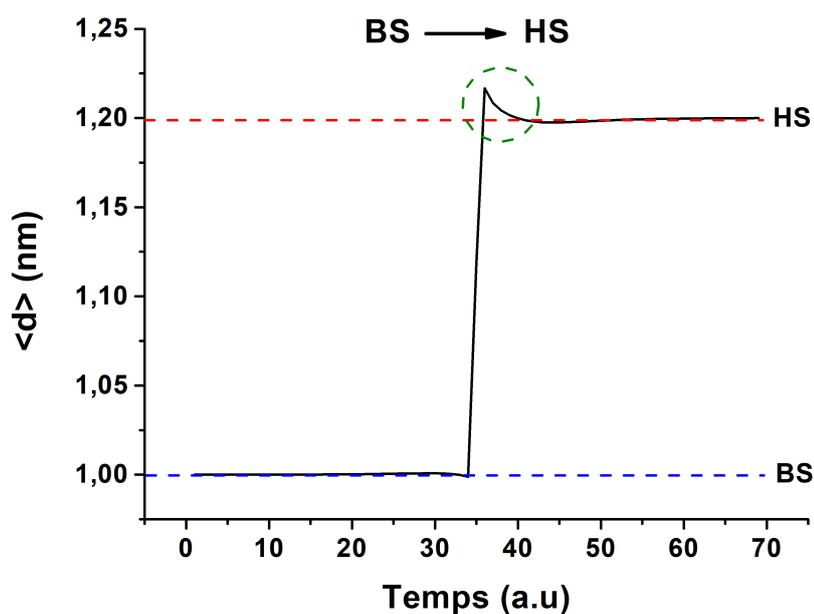
FIGURE 3.23 – (a) Représentation d'une configuration du réseau où la position de l'interface est à  $i = N_x/2$ . La région bleue représente l'état BS tandis que la région rouge représente l'état HS. (b) Evolution temporelle de l'énergie élastique durant la relaxation mécanique du réseau partant d'une configuration où les spins sont à moitié +1 et -1, et toutes les distances égales à celle de l'état HS. (c) distribution spatiale du champ de pression correspondant à la configuration (a) calculé en utilisant l'équation 3.4.

Pour bien comprendre le comportement observé dans la partie expérimentale, nous avons essayé de suivre la même démarche et d'utiliser une sonde permettant de voir les variations locales du réseau. Pour cela nous avons suivi la distance moyenne  $\langle d \rangle$  au milieu du réseau, au niveau de la sonde de la [figure 3.23a](#). Cette grandeur joue le même rôle que la densité optique de la région sonde dans la partie expérimentale. Elle est calculée pour les 70 positions de l'interface en cours de propagation.

La [figure 3.24a](#),  $\langle d \rangle$ , en fonction du temps, au cours d'une propagation, résume le comportement de HS vers BS simulant ainsi une transition au cours d'un refroidissement. La courbe de  $\langle d \rangle$  montre que le système part initialement de la valeur du paramètre du réseau à l'équilibre dans l'état HS et bascule après passage du front vers celle de l'état BS. Il est intéressant de constater sur la [figure 3.24a](#) que le passage de l'interface près de la sonde induit une augmentation de la distance moyenne du paramètre de maille dans la région sondée avant que le front n'arrive à son niveau. Cet effet précurseur qui provoque une exaltation de  $\langle d \rangle$  au delà de la valeur de l'équilibre  $R_0^{HH} = 1.2nm$  a une explication physique toute simple. En effet l'état BS se propage et exerce une force de traction sur le réseau HS qui est moins rigide, ce qui résulte en une force de tension sur la phase HS conduisant  $\langle d \rangle$  à dépasser la valeur à l'équilibre de l'état HS. Sur la [figure 3.24b](#), nous avons représenté le même type d'analyse au cours d'un processus de chauffage, donc un passage de l'état BS vers l'état HS. Ici la mesure de  $\langle d \rangle$  montre une valeur initiale égale à celle de la distance à l'équilibre de l'état BS. A  $t = 35$ , lorsque le front atteint la région sonde et passe dans l'état HS, le passage s'effectue sans effet précurseur. Cependant, une fois le front passe, nous observons une augmentation de  $\langle d \rangle$  avant de se stabiliser à la valeur de l'état HS. Cet effet est clairement le même que celui observé expérimentalement au cours du processus de chauffage.



(a)



(b)

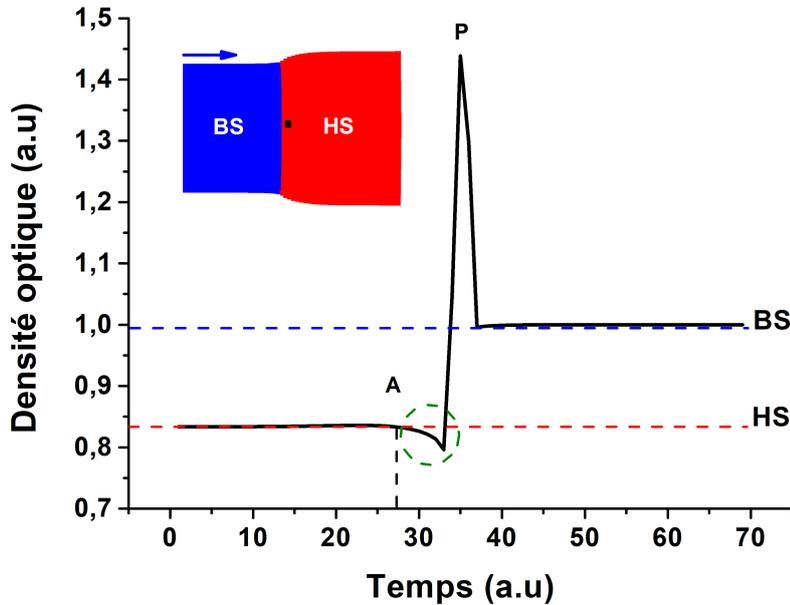
FIGURE 3.24 – Evolution temporelle de la distance moyenne,  $\langle d \rangle$ , mesurée dans la région sonde (carré noir de la [figure 3.23a](#)), le long d'une transformation (a) transition  $HS \Rightarrow BS$  et (b)  $BS \Rightarrow HS$ .

En observant cet effet de variation de la distance moyenne,  $\langle d \rangle$ , très similaires aux effets observés expérimentalement, nous avons trouver le moyen de lier la densité optique théorique au paramètre,  $\langle d \rangle$ , comme suit :

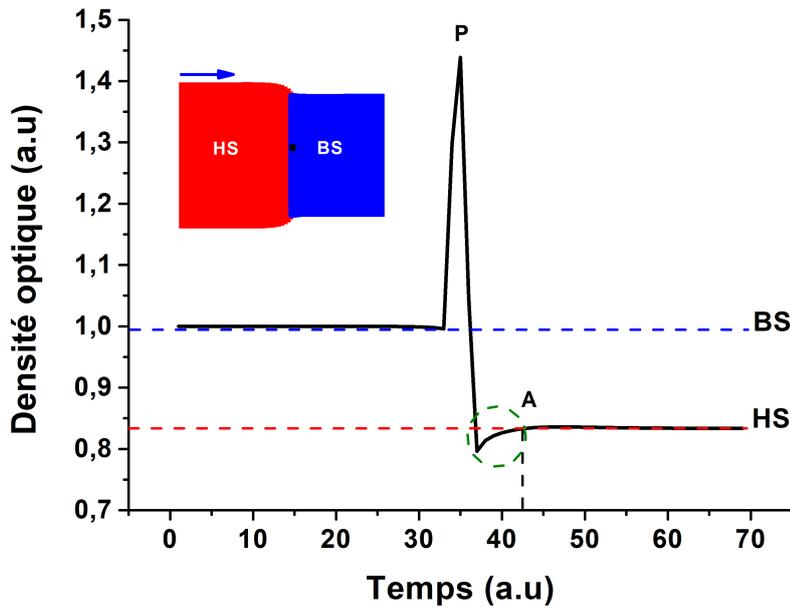
$$OD = \frac{\alpha}{\langle d \rangle} + \beta \frac{\partial \langle d \rangle}{\partial t} \quad (3.5)$$

le 1<sup>er</sup> terme décrit la dépendance entre la densité optique et la densité du matériau traduisant la variation de la densité optique en fonction du changement de volume, qui conduit une densité optique plus importante dans l'état BS que dans l'état HS. La deuxième contribution de l'équation 3.5, rend compte de l'effet du changement de la densité optique à l'interface HS/BS résultant de la diffusion de la lumière.

A partir de données de la figure 3.24, nous avons pu calculé l'évolution temporelle de la densité optique en utilisant l'équation 3.5, que nous avons tracé dans la figure 3.25. Pour les cas d'un passage de l'état HS vers l'état BS traduisant un processus de refroidissement (figure 3.25a) et inversement (figure 3.25b). Le point P sur sur les deux figures correspond au moment où l'interface croise la région sonde. Les résultats sont très similaires, du moins qualitativement aux observations de microscopie optique discutées dans la section précédente, ce qui montre bien la pertinence de ce modèle, qui prouve que le mécanisme physique à l'origine des effets précurseurs est celui des interactions élastiques à longue portée.



(a)



(b)

FIGURE 3.25 – Évolution temporelle de la densité optique théorique mesurée localement au niveau de la sonde (petit carré noir), déduite directement à partir des données de la *figure 3.24* et l'équation 3.5 le long d'une transformation (a) transition  $HS \Rightarrow BS$  et (b) transition  $BS \Rightarrow HS$ .

### 3.5 Conclusion

Ce chapitre a porté sur des investigations nouvelles et originales par microscopie optique des effets spatio-temporels lors de la propagation de l'interface HS/BS prouvant l'existence d'effets à longue portée au cours du phénomène de transition de spin. Les analyses ont été effectuées sur un ensemble de cinq monocristaux provenant de trois composés différents :  $[\{Fe(NCSe)(py)_2\}_2(m-bpypz)]$ ,  $[\{Fe(2-pytrz)_2[Pt(CN)_4]\}].3H_2O$  et  $[\{Fe(2-pytrz)_2[Pd(CN)_4]\}].3H_2O$ , qui montrent des transitions de phase de premier ordre accompagnées d'une hystérésis thermique. Ces transitions de spin entre les états BS et HS s'accompagnent d'un changement de volume à l'échelle macroscopique, provenant de changements de volume locaux, qui se déploient sur l'ensemble du cristal. Ce changement de volume important, génère un champ de contrainte qui précède ou suit la propagation de l'interface HS/BS, et qui à son tour affecte la densité optique (et l'indice de réfraction) du matériau. Tous ces paramètres nous ont amené à l'idée de suivre l'évolution temporelle du signal de densité optique dans une région très localisée du monocristal, située au

centre de celui-ci et de surveiller les changements et les variations de cette densité optique au cours de la transition de spin. Ces expériences ont été réalisées au cours de régimes de chauffage et de refroidissement du cycle d'hystérésis thermique des cinq monocristaux étudiés. Nous avons trouvé dans tous les monocristaux, que le long de la branche de refroidissement (transition HS  $\Rightarrow$  BS), la densité optique locale commence à montrer des variations bien avant que l'interface HS/BS n'atteigne la zone HS sondée. En revanche, le long de la branche de chauffage (transition BS  $\Rightarrow$  HS), la densité optique locale ne varie qu'après le passage de l'interface HS/BS. Le fait que ce phénomène apparaisse plus prononcé lorsque la région sondée est en phase HS, est attribué à la différence significative de rigidités entre les états HS et BS. L'état HS étant plus mou, révèle l'existence de phénomènes précurseurs (dans la transformation HS en BS) précédant la transition de spin en un point donné. En revanche, l'étude du processus de chauffage (transition BS à HS), ne révèle aucune variation du signal de densité optique pouvant être interprété comme effet précurseur. Cependant, dans tous les monocristaux étudiés, on observe une séquelle de passage qui se manifeste par la diminution brutale du signal densité optique toujours dans la phase HS après le passage du front d'interface de la région sondée. Nous attribuons ces effets au caractère élastique à longue portée des interactions qui régissent la transformation des matériaux à transition de spin coopératifs.

Pour confirmer ces explications, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo par un modèle électroélastique à 2D, tenant compte du changement de volume à la transition, traduite par des valeurs de distances à l'équilibre différentes dans l'état HS et l'état BS. En raison du changement de volume à la transition, des interactions élastiques à longue portée sont générées dans ce modèle. De plus, en tenant compte de la différence de rigidités des phases HS et BS en considérant que la constante élastique de l'état HS est plus petite que celle de BS, nous avons pu suivre l'évolution des longueurs des liaisons entre les sites de la zone sondée, lors de la propagation du front d'interface. La dépendance temporelle de la valeur moyenne des longueurs de liaison, qui est reliée à la densité optique du monocristal, a montré un changement significatif de densité optique, en très bon accord avec les données expérimentales.

# Références

- [1] H. Fourati and K. Boukheddaden, “Experimental evidence for the elastic long-range character of the spin crossover transition in cooperative single crystals,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 22, p. 224101, 2020.
- [2] 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,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 2, 2010.
- [3] M. Nishino, C. Enachescu, and S. Miyashita, “Multistep spin-crossover transitions induced by the interplay between short- and long-range interactions with frustration on a triangular lattice,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 134414, Oct 2019.
- [4] M. Nishino, T. Nakada, C. Enachescu, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, “Crossover of the roughness exponent for interface growth in systems with long-range interactions due to lattice distortion,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 9, 2013.
- [5] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, P. A. Rikvold, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions,” *Scientific Reports*, vol. 1, p. 162, 2011.
- [6] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, and A. Hauser, “Model for Elastic Relaxation Phenomena in Finite 2D Hexagonal Molecular Lattices,” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 25, 2009.
- [7] K. Affes, H. Fourati, A. Slimani, and K. Boukheddaden, “Effects of High-Spin-Low-Spin Lattice Misfit on the Nucleation and Propagation Velocities of Elastic Interfaces in Cooperative Spin-Crossover Solids,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 88, no. 12, p. 124701, 2019.

- [8] D. Chiruta, C.-M. Jureschi, J. Linares, Y. Garcia, and A. Rotaru, “Lattice architecture effect on the cooperativity of spin transition coordination polymers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 5, p. 053523, 2014.
- [9] T. Kawamoto and S. Abe, “Thermal hysteresis loop of the spin-state in nanoparticles of transition metal complexes : Monte Carlo simulations on an Ising-like model,” *Chem Commun (Camb)*, no. 31, pp. 3933–5, 2005.
- [10] D. Chiruta, J. Linares, P. R. Dahoo, and M. Dimian, “Analysis of long-range interaction effects on phase transitions in two-step spin-crossover chains by using Ising-type systems and Monte Carlo entropic sampling technique,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 7, p. 074906, 2012.
- [11] 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.
- [12] 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,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 504, no. 1-3, pp. 29–33, 2011.
- [13] 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,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 9, p. 094442, 2011.
- [14] 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  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$  Single Crystals, Observed by Optical Microscopy,” *New J. Chem.*, vol. 35, p. 2333, 2011.
- [15] H. Fourati, E. Milin, A. Slimani, G. Chastanet, Y. Abid, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Interplay between a crystal’s shape and spatiotemporal dynamics in a

- spin transition material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 15, pp. 10 142–10 154, 2018.
- [16] H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : Experiment and Theory,” *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.
- [17] M. Sy, “Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l’auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin,” Theses, Université Paris Saclay , 2016.
- [18] 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.
- [19] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations on Light-Driven High-Spin–Low-Spin Interface Dynamics in the Thermal Hysteresis Region of a Spin-Crossover Single Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 36, pp. 20 952–20 962, 2018.
- [20] R. Traiche, M. Sy, H. Oubouchou, G. Bouchez, F. Varret, and K. Boukheddaden, “Spatiotemporal Observation and Modeling of Remarkable Temperature Scan Rate Effects on the Thermal Hysteresis in a Spin-Crossover Single Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 21, pp. 11 700–11 708, 2017.
- [21] 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, no. 8, pp. 087 208–087 213, 2013.
- [22] K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, and G. Chastanet, “Evidence of Photo-Thermal Effects on the First-Order Thermo-Induced Spin Transition of  $[\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_{22}(\text{m-bpypz})]$  Spin-Crossover Material,” *Magnetochemistry*, vol. 5, no. 2, 2019.

- [23] A.-I. Popa, L. Stoleriu, and C. Enachescu, “Tutorial on the elastic theory of spin crossover materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 13, p. 131101, 2021.
- [24] C. Enachescu and W. Nicolazzi, “Elastic models, lattice dynamics and finite size effects in molecular spin crossover systems,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, pp. 1179–1195, 2018.
- [25] J. Cruddas and B. J. Powell, “Spin-State Ice in Elastically Frustrated Spin-Crossover Materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 50, pp. 19 790–19 799, 2019.



# Chapitre 4

## Transition photo-induite et émergence de domaines dans les monocristaux à transition de spin

### 4.1 Introduction

Après une analyse détaillée de la transition thermo-induite comme décrite dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, nous avons décidé d'analyser également les propriétés photo-induite du composé  $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par microscopie optique à basse température. En effet, les études magnétiques montrent un comportement inédit sous excitation lumineuse avec l'apparition d'un nouvel état à basse température.

Avant d'entamer l'exposé des résultats expérimentaux, nous introduirons quelques notions sur les phénomènes photo-induits dans les matériaux à transition de spin.

Les premières observations de la transition de spin induite par la lumière remontent à l'année 1982 où McGarvey et Lawthers [1], ont utilisé un laser pour irradier un composé en solution, arrivant ainsi à peupler l'état HS. L'évolution technologique des techniques laser a permis de montrer que ce mécanisme de conversion sous lumière [2] se produit à une échelle de temps ultra-rapide. En 1984, Decurtins et Hauser [3] observent à l'état solide la transition photo-induite complète BS→HS sous une irradiation à 514 nm, à basse température (50 K), dans le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . Ils baptiseront ce phénomène l'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) décrivant ainsi l'apparition

d'un état métastable à basse température avec une longue durée de vie. Deux ans après, l'irradiation de la bande d'absorption de l'état HS photoexcité en utilisant une lumière rouge conduit à l'effet inverse, prouvant ainsi la réversibilité de l'effet LIESST, appelé l'effet reverse-LIESST [4, 5]. Dans le cas de l'effet LIESST, le retour vers l'état BS peut également être effectué par un processus thermique qui cause la relaxation thermo-induite de l'état métastable photoexcité [6–9].

#### 4.1.1 *Processus de photoexcitation*

La photexcitation consiste à irradier les molécules par des longueurs d'ondes bien particulières, correspondant aux bandes d'absorption de l'état HS ou l'état BS, pour les faire passer d'un état fondamental vers un état métastable. Sur la [figure 4.1](#), nous schématisons le processus expliqué par Hauser dans le cas du  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  [10, 11]. En irradiant le composé à 515 nm, la molécule passe une transition électronique de type Franck-Condon de l'état BS  $^1A_1$  vers l'état excité  $^1T_1$ . L'état  $^1T_1$  relaxe de manière non radiative vers un état triplet intermédiaire  $^3T_1$  (d'énergie plus basse) puis vers l'état HS métastable  $^5T_2$ . Ainsi, le système peut rester piégé à basse température dans l'état HS à cause de l'existence d'une barrière d'énergie élastique (intramoléculaire) dont la valeur est supérieure à l'énergie thermique du système. Le processus de relaxation  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  est gouverné par effet tunnel à très basse température ou par effet tunnel thermiquement activé à plus haute température. On peut également engendrer l'effet reverse-LIESST pour passer de l'état HS vers l'état BS grâce à une irradiation dans la bande d'absorption  $d-d$  de l'état HS ( $^5T_2 \rightarrow ^5E$ ) à 820 nm. Celle-ci est suivie d'une relaxation  $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$ . En général l'effet reverse-LIESST n'est observable qu'en absence de bandes d'absorption intenses pouvant recouvrir la bande d'absorption  $d-d$   $^5T_2 \rightarrow ^5E$ .

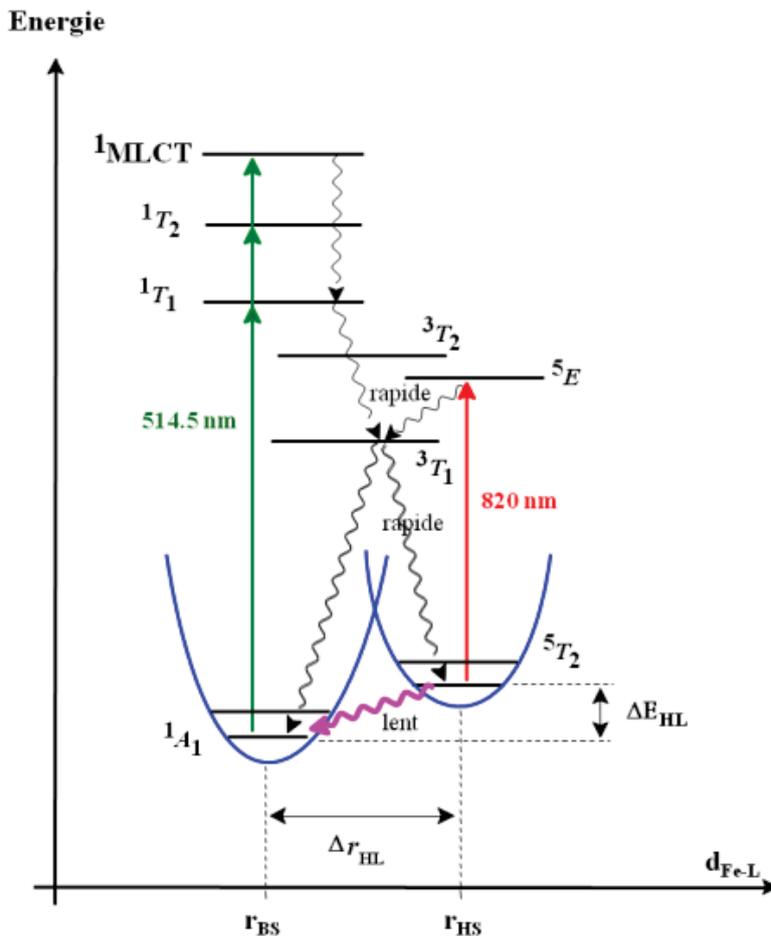


FIGURE 4.1 – Illustration schématique du mécanisme photophysique de LIESST et reverse-LIESST du composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  d'après la référence [10, 11].

#### 4.1.2 Relaxation de l'état HS vers l'état BS

L'état HS produit par effet LIESST est un état métastable qui relaxera vers l'état BS.

En 1980, Buhks et al [12] ont décrit la relaxation HS  $\rightarrow$  BS comme processus non adiabatique multiphonon car il implique deux puits de potentiel vibrationnels. En effet, les processus de relaxation à basse température pour le passage de l'état métastable HS vers l'état stable BS sont gouvernés par l'effet tunnel dont l'origine est liée à un couplage spin-orbite de second ordre entre les états HS et BS [13, 14]. En augmentant la température le taux de transition tunnel augmente et on parle alors d'effet tunnel thermiquement activé, les temps de relaxation deviennent plus courts [2, 15–17]. Les phénomènes de relaxation sont aussi gouvernés par des interactions au sein du composé [8, 18], par exemple pour un composé peu coopératif, présentant une transition de spin graduelle, sa relaxation de l'état métastable HS vers l'état BS est décrite par une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre avec un déclin

de type exponentiel indiquant le caractère non collectif du phénomène[19]. En revanche, dans les systèmes coopératifs, des comportements de type sigmoïde sont observés lors des processus de relaxation et la pression interne joue un rôle important sur la durée de vie de l'état photo-induit [20]. Les observations optiques de Hauser [8], ont mené à mettre en évidence le caractère sigmoïdal des courbes de relaxation. Le caractère sigmoïdal des courbes de relaxation provient essentiellement de l'existence d'une barrière élastique macroscopique due aux interactions élastiques entre molécules. Il est d'autant plus difficile de voir apparaître la nucléation de la phase BS lors de la relaxation que l'interaction est forte. Le processus est donc purement stochastique au départ et devient déterministe lorsqu'une partie ( $\sim 10 - 20\%$ ) des molécules sont devenues BS. A ce niveau, la pression interne devient importante sur la phase HS qui devient instable et la relaxation s'accélère subitement[21]. Un exemple est donnée dans la [figure 4.2](#). De très nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont étudié ce phénomène qui est très régulièrement rapporté dans les expériences de photomagnétisme, photo-cristallographie, et que nous aborderons plus tard dans ce chapitre du point de vue de la microscopie optique.

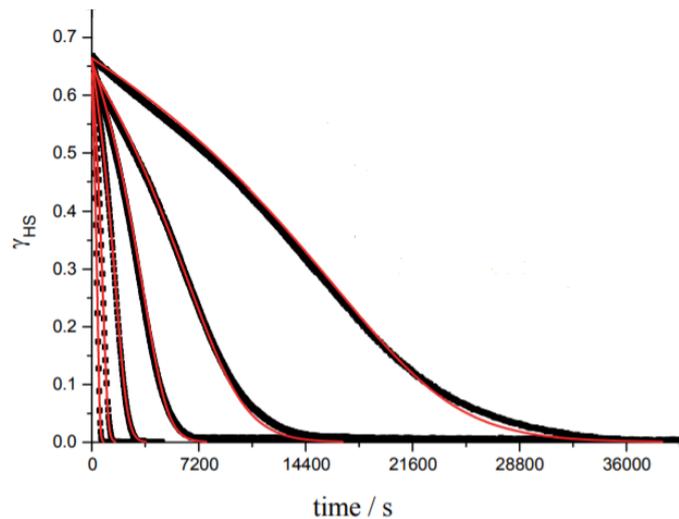


FIGURE 4.2 – Evolution temporelle de la fraction HS dans le noir des courbes de relaxation de l'état HS métastable photoexcité du composé  $[Fe(2-pytrz)_2[Pt(CN)_4]].3H_2O$  à différentes températures montrant clairement la forme sigmoïdale. Figure adapté de la référence [22].

Une approche macroscopique simple décrivant les processus mis en jeu sous irradiation lumineuse à très basse température où l'on considère la photoexcitation comme un mécanisme homogène et non coopératif ( $\Phi_{up}$ ) avec la présence d'un taux de désexcitation

thermique de l'état HS vers l'état BS ( $\Phi_{down}$ ) [23] permet de reproduire assez fidèlement un certain nombre de comportements expérimentaux. L'équation 4.1 résume l'équation d'évolution de la fraction HS,  $n_{HS}$ ,

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = \Phi_{up} + \Phi_{down} = I_0\sigma_0(1 - n_{HS}) - n_{HS}k_\infty e^{-\left(\frac{E_a}{k_b T} + \alpha n_{HS}\right)} \quad (4.1)$$

Le terme  $I_0\sigma_0$  représente l'effet de l'intensité lumineuse où  $I_0$  est l'intensité de l'irradiation et  $\sigma_0$  la section efficace du phénomène. Le terme  $k_\infty e^{-\left(\frac{E_a}{k_b T} + \alpha n_{HS}\right)}$  est la constante de vitesse de la relaxation de l'état HS vers l'état BS ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ ) dont la contribution  $k_\infty e^{-\left(\frac{E_a}{k_b T}\right)}$  est le facteur d'accélération dépendant de la température,  $T$ , de l'énergie,  $E_a$ , du coefficient  $\alpha$  lié à l'interaction  $J$  issue du modèle d'Ising [24], et  $k_\infty$  qui définit l'échelle de temps du phénomène.

### 4.1.3 Light Induced Thermal Hysteresis LITH

La bistabilité photo-induite résulte de la compétition entre les processus de photo-excitation (population radiative de l'état HS) et de relaxation thermique (relaxation thermique de l'état BS), permettant l'obtention d'un cycle d'hystérésis thermique engendré par la lumière. Ce phénomène est connu sous le nom de LITH (Light Induced Thermal Hysteresis), dont les premières expériences furent réalisées dans les années 90 [25, 26]. Sur le plan pratique, la réalisation de l'effet LITH nécessite d'abord d'exciter le système à basse température par une lumière de longueur d'onde permettant l'obtention d'un état photo-induit de longue durée de vie. Une fois celui-ci obtenu, on maintient la lumière et on varie la température. Le signal magnétique (mais aussi optique) se met alors à évoluer sous l'effet des deux effets antagonistes qui sont la lumière qui remplit le puits de l'état excité et la température qui a tendance à faire relaxer ce dernier. A cause des interactions élastiques entre molécules, l'état métastable tend à se maintenir jusqu'à une température limite à laquelle le réseau devient instable et bascule collectivement, donnant lieu à une transition de phase hors équilibre (car le système est ouvert). Le même phénomène a lieu au refroidissement, où le basculement se produit à une température différente : c'est l'effet LITH. La figure 4.3 représente l'exemple du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  de la référence [27], où les auteurs ont étudié le cycle LITH avec différentes vitesses de balayage thermique.

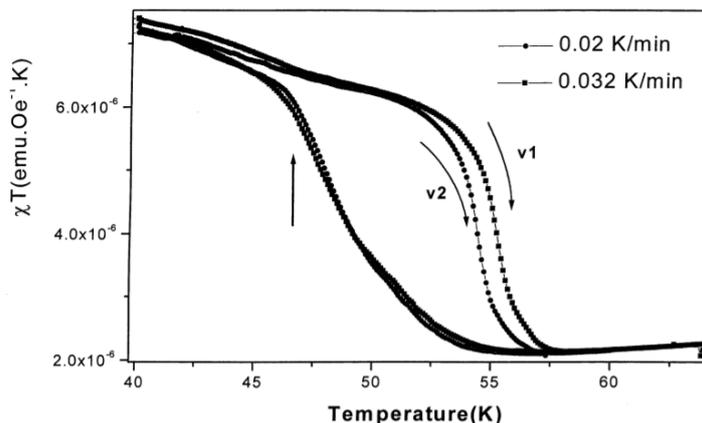


FIGURE 4.3 – Evolution thermique de la susceptibilité magnétique sous irradiation permanente du composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  montrant un cycle LITH. Figure adapté de la référence [27].

#### 4.2 Mesures magnétiques du composé $[\{Fe(2-pytrz)_2[Pd(CN)_4]\}].3H_2O$

Les mesures magnétiques du composé Fe-Pd ont été réalisées par un magnétomètre SQUID par l'équipe de Bordeaux. La figure 4.5 résume l'évolution du produit  $\chi_M T$ , où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique et T la température, du composé Fe-Pd entre 2 et 300 K. Les mesures ont été effectuées sur de la poudre. La phase haute température indique une valeur stable le système reste stable du signal magnétique avec  $\chi_M T = 3.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  correspondant à l'état HS (S=2) du Fer(II) complexé en symétrie octaédrique. A  $T = 160 \text{ K}$ , on assiste à une chute abrupte du produit  $\chi_M T$  à vers une valeur non nulle ( $1.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) indiquant le caractère incomplet et 1<sup>er</sup> ordre de la transition de l'état HS vers l'état intermédiaire HS-BS. Entre 160 K et 50 K, le produit  $\chi_M T$  garde une valeur constante indiquant que la fraction résiduelle HS reste très stable. A plus basse température, c'est-à-dire en dessous de 50 K, une diminution du signal magnétique lié à l'effet de zero-field-splitting (ZFS) indiquant l'existence d'une anisotropie magnétique qui lève la dégénérence des sous-états magnétiques de l'ion Fe(II) HS fait son apparition. Le processus de chauffage, donne lieu à une hystérésis thermique avec des températures de transition  $T_- = 160 \text{ K}$  et  $T_+ = 163.5 \text{ K}$  (voir insert de la figure 4.5).

A  $T=10 \text{ K}$ , l'irradiation de la phase intermédiaire HS-BS dans le proche infrarouge ( $\lambda = 830 \text{ nm}$ ,  $P = 6 \text{ mW}$ ) pendant 120 min (ligne verticale formée de triangles pointés vers le bas de la figure 4.5) induit une nette diminution du produit  $\chi_M T$  de  $1.80$  à  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , indiquant ainsi l'occurrence de l'effet reverse-LIESST et le basculement des sites

HS vers l'état BS donnant lieu à la configuration BS-BS **au bout de deux heures comme ceci est représenté sur la figure 4.4b**. A partir de cet état BS-BS à basse température, le chauffage dans le noir, montre un retour à l'état intermédiaire commençant à  $T = 85$  K pour se terminer à  $T = 100$  K.

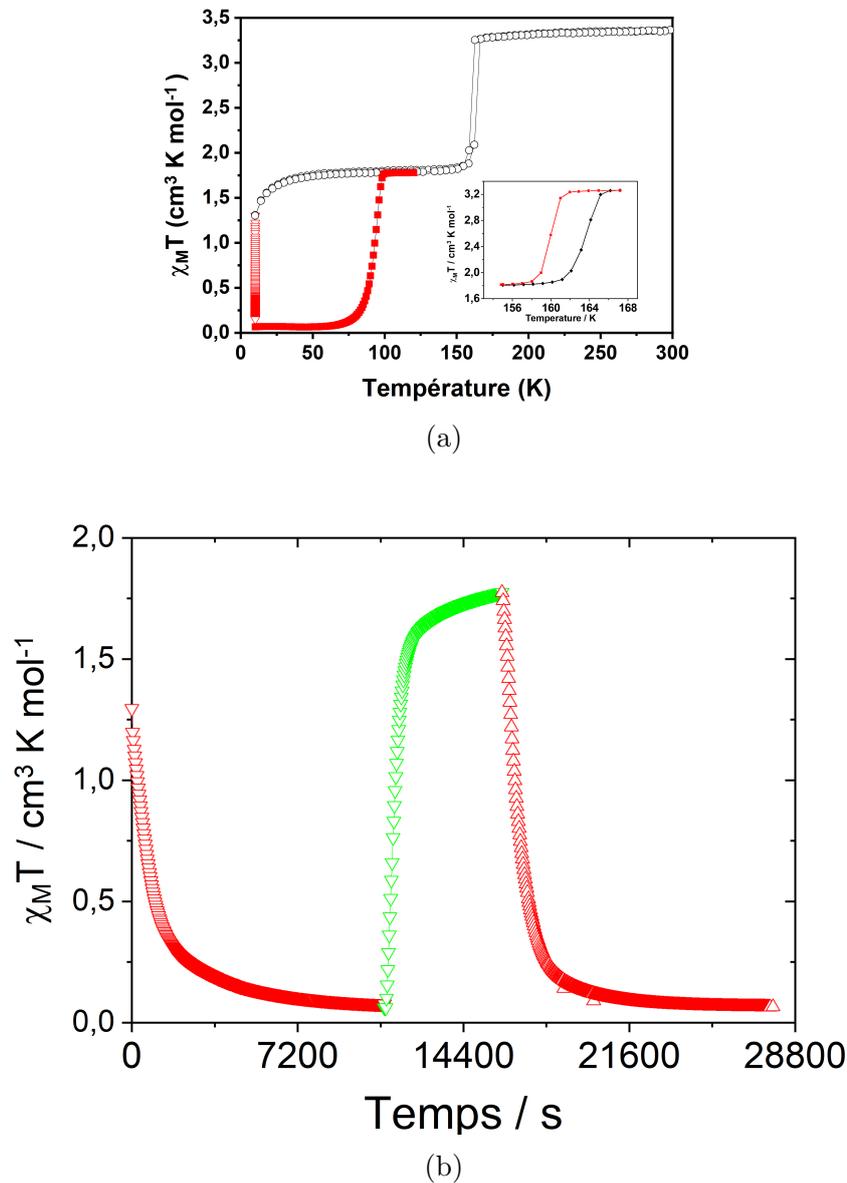


FIGURE 4.4 – a) Evolution thermique du produit  $\chi_M T$  entre 2 et 300 K dans le noir ( $\circ$ ) et sous irradiation dans le rouge ( $\nabla$ ) avec  $\lambda = 830$  nm et  $P = 6$  mW à température fixe  $T = 10$  K. Les carrés rouges ( $\blacksquare$ ) indiquent la relaxation thermique dans le noir avec une vitesse de balayage thermique  $r = 0.4$  K.min<sup>-1</sup>. La figure en insert montre un zoom du cycle d'hystérésis de la transition entre l'état HS et l'état intermédiaire HS-BS. b) Evolution temporelle des effets LIEST et reverse-LIESST à  $T = 10$  K

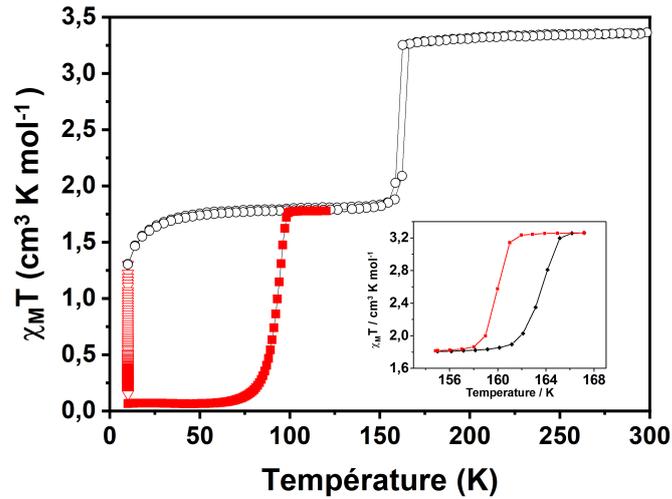


FIGURE 4.5 – Evolution thermique du produit  $\chi_M T$  entre 2 et 300 K dans le noir ( $\circ$ ) et sous irradiation dans le rouge ( $\nabla$ ) avec  $\lambda = 830 \text{ nm}$  et  $P = 6 \text{ mW}$  à température fixe  $T = 10 \text{ K}$ . Les carrés rouges ( $\blacksquare$ ) indiquent la relaxation thermique dans le noir avec une vitesse de balayage thermique  $r = 0.4 \text{ K.min}^{-1}$ . La figure en insert montre un zoom du cycle d’hystérésis de la transition entre l’état HS et l’état intermédiaire HS-BS.

La figure 4.6, résume l’évolution thermique du signal magnétique sous irradiation permanente dans le rouge ( $\lambda = 830 \text{ nm}$  et  $P = 6 \text{ mW}$ ) à travers l’effet reverse-LIESST. Cette expérience est réalisée après un refroidissement jusqu’à 10 K dans le noir, suivi d’un effet reverse-LIESST permettant de basculer le système dans la phase totalement BS et d’une montée en température jusqu’à 125 K, suivie d’un refroidissement en gardant la lumière active durant tout le processus. On peut remarquer l’apparition d’un cycle d’hystérésis de type LITH (Light-Induced-Thermal Hysteresis) résultant de la compétition entre l’irradiation lumineuse favorisant l’état BS-BS et la température qui stabilise l’état intermédiaire HS-BS. Par conséquent, on obtient deux états dont l’un est photo-produit (l’état BS-BS) et l’autre thermo-induit (l’état HS-BS). Généralement les cycles LITH sont très sensibles à la vitesse de balayage thermique induisant des cycles de différentes largeurs. Des mesures effectuées dans ce sens, non exposées ici, ont montré que dans ce cas précis, c’est surtout la branche descendante qui réagit à la variation de la cinétique de balayage alors que la branche de chauffage est quasiment inchangée. De plus, la branche de chauffage de la figure 4.6 montre une température de transition qui démarre à  $T \sim 80 \text{ K}$  qui est très comparable à celle de la figure 4.5 montrant l’absence ou presque d’influence de la lumière sur cette transition. Ce comportement laisse penser que la branche de chauffage du reverse-LITH décrit le caractère thermo-induit de la transition d’un état stable « caché

» BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS [28]. Une étude détaillée des effets photoinduits sur le composé analogue Fe-Pt est consultable dans le manuscrit de thèse d'Eric Millin (Brest) [22, 29].

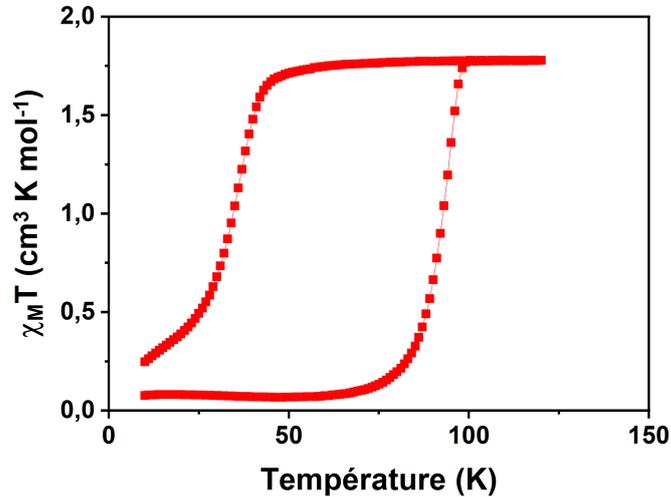


FIGURE 4.6 – Evolution thermique du produit  $\chi_M T$  sous irradiation permanente dans le rouge (régime reverse-LIESST) avec  $\lambda = 830$  nm et  $P = 6$  mW en chauffage et refroidissement donnant lieu à un cycle d'hystérésis LITH. La vitesse de balayage thermique est de  $r = 0.4$  K.min<sup>-1</sup>.

### 4.3 Effets photo-induits par microscopie optique sur monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

#### 4.3.1 Mesures des spectres optiques du monocristal

Avant de commencer les expériences d'excitation par la lumière nous avons effectué une mesure des spectres d'absorption du monocristal Fe-Pd afin d'optimiser et d'identifier les longueurs d'ondes à utiliser pour la photoexcitation et de voir la corrélation avec les mesures magnétiques [22] où les sensibilités à la photoexcitation ont été identifiés dans le rouge et le vert. La figure 4.7 représente le spectre d'absorption collecté par microscopie optique montrant la présence des bandes d'absorption pour l'état HS et l'état intermédiaire HS-BS représentées ici en rouge et bleu, respectivement. On peut remarquer que le monocristal est sensible à la lumière verte dans l'état HS avec l'apparition d'une bande aux alentours de  $\lambda \simeq 540$  nm tandis que dans l'état HS-BS la bande caractéristique se trouve dans le proche infrarouge aux alentours de  $\lambda \simeq 740$  nm. Ces observations sont en bon accord avec les résultats observés en magnétisme [22].

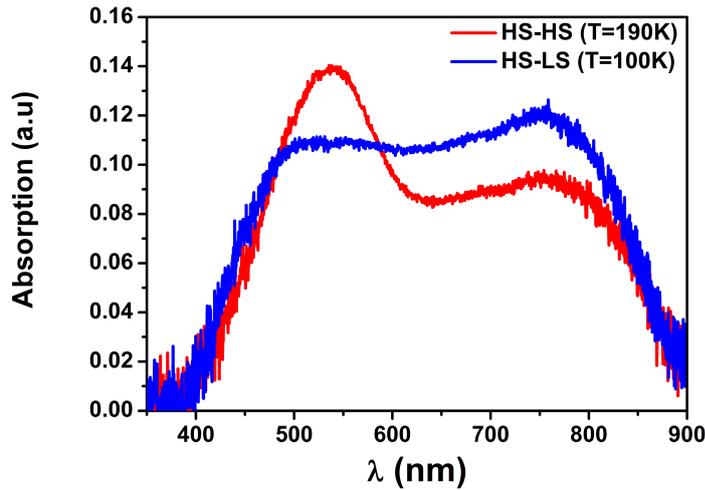


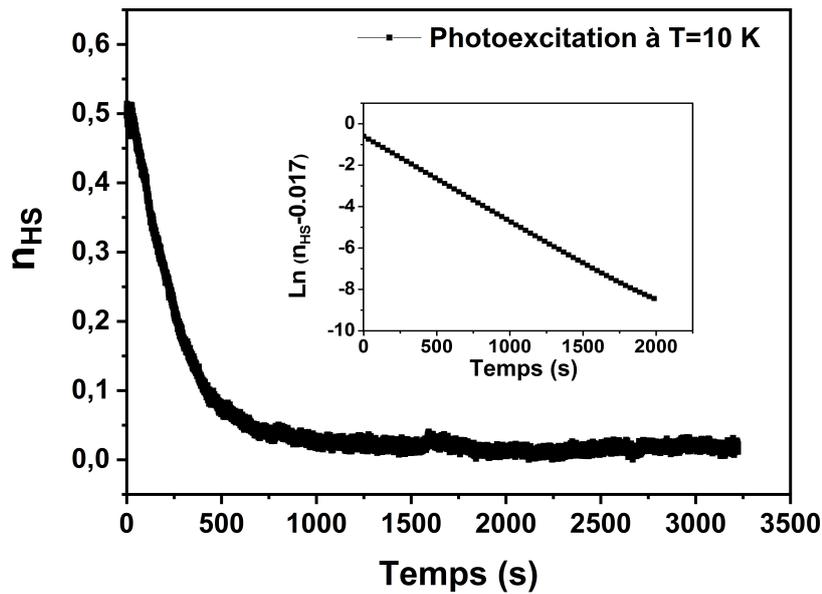
FIGURE 4.7 – Spectre optique d'un monocristal du composé  $[Fe(2-pytrz)_2[Pd(CN)_4]].3H_2O$  dans les deux états HS et HS-BS.

#### 4.3.2 photoexcitation par Reverse-LIESST

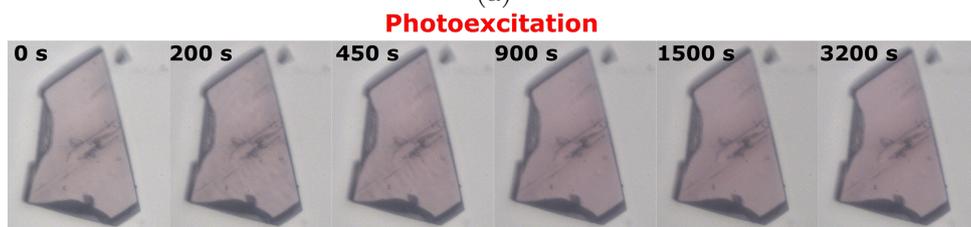
Cette partie, est consacrée aux études des effets photo-induits du cristal Fe-Pd par microscopie optique à partir de l'état intermédiaire HS-BS à basse température ( $T = 10$  K). Nous devons noter ici que à partir de cet état intermédiaire HS-BS deux cas de figure se présentent : (i) soit une étude d'effet LIESST qui consiste à irradier dans le vert afin d'exciter et peupler l'état HS et former la phase HS-HS photoexcitée, cette expérience malheureusement n'a pas été effectuée par microscopie optique pour des raisons techniques, (ii) soit irradier dans le proche infrarouge et peupler l'état BS-BS. C'est cette expérience que nous présenterons dans cette section.

Cette étude est réalisé à température constante, mais auparavant, commençons par refroidir le cristal jusqu'à atteindre la température  $T = 10$  K, puis nous enclenchons l'irradiation. Ici nous utilisons une longueur d'onde  $\lambda = 790$  nm avec une puissance  $P = 0.11$  mW, ainsi qu'un filtre rouge afin de pouvoir enregistrer des images claires plus facile à traiter et pour quantifier la fraction HS en cours de transformation. L'intensité de la lampe du microscope est au minimum pour éviter d'autres sources d'excitation. Après traitement de la densité optique durant ce processus de photoexcitation nous obtenons la courbe de la fraction HS (déduite à partir de la densité optique verte) en fonction du temps représentée sur la [figure 4.8a](#). On voit que la transition du monocristal de l'état intermédiaire HS-BS vers l'état BS-BS prend environ 15 min et que le profil de la courbe est de forme mono-

exponentielle [7, 23, 30, 31], typique d'un processus de transformation non coopérative. Pour confirmer cette allure nous avons calculé le logarithme de l'exponentielle de  $n_{HS}$  en fonction du temps, (insert [figure 4.8a](#)) qui donne lieu à un comportement linéaire, où la pente représente l'inverse du temps requis pour passer la majorité du système de l'état intermédiaire HS-BS vers l'état BS-BS. Il est intéressant de noter que le temps de conversion en microscopie optique (15 min) est beaucoup plus rapide que celui du magnétisme où il faut au moins le double de la durée (30 min) [22]. Cette différence est due au fait qu'en magnétisme l'étude est menée sur de la poudre ou un grand ensemble de monocristaux, ce qui induit des effets d'épaisseur (d'absorption) qui ralentissent fortement le processus de photoexcitation. Sur la [figure 4.8b](#) nous avons représenté quelques images de la transition collectées lors de la photoexcitation où l'on remarque le caractère homogène de la transformation sans processus de nucléation et propagation d'interface comme c'était le cas dans les transitions thermo-induites observées dans le 2<sup>ème</sup> chapitre. Ce caractère homogène de la photo-transformation signifie que la photoexcitation des sites HS a lieu complètement au hasard en volume et en surface. Des effets d'absorption optique sont ici négligeables à cause de la faible épaisseur des cristaux ( $\sim 10 - 20 \mu m$ )



(a)



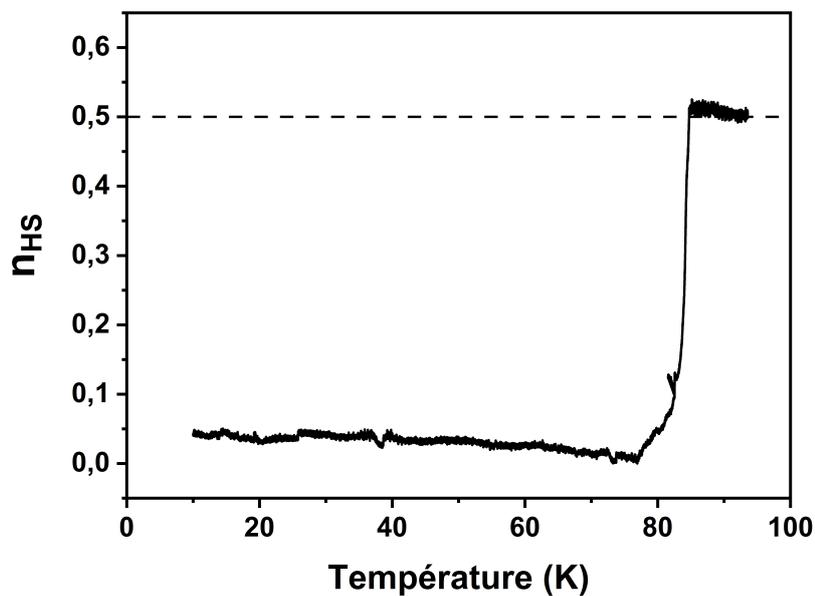
(b)

FIGURE 4.8 – a) Evolution temporelle de la fraction HS lors du processus de reverse-LIESST entre les états HS-BS et BS-BS obtenu à partir des données de microscopie optique à 10 K. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 790$  nm avec une puissance de  $P = 0.11$  mW. b) quelques images du monocristal à différents instants lors de la photoexcitation montrant le caractère homogène de la transition.

### 4.3.3 Relaxation thermique

Après photoexcitation, le cristal atteint l'état BS-BS qui est un état caché stable du système comme observé en magnétisme [22] et qui n'est accessible que par photo-induction ou probablement aussi par pression. Cette seconde partie présente les résultats de la relaxation thermique dans le noir. Il s'agit ici d'effectuer un processus de chauffage (sans irradiation autre que celle du microscope dont l'intensité est mise au minimum) tout en suivant le comportement spatiotemporel du monocristal lors du passage de l'état BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS. La figure 4.9a résume l'évolution thermique de la fraction HS déduite à partir des données de microscopie optique, lors de ce processus de

chauffage dans le noir avec un pas de température  $r = 0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La transformation de l'état BS-BS vers l'état HS-BS a révélé un processus de nucléation propagation qui est visible sur les images du cristal de la [figure 4.9b](#) où nous avons reporté des pointillés pour identifier l'interface. Ainsi, contrairement au processus de photoexcitation, qui lui était clairement homogène, le processus de relaxation thermique exhibe une paroi de domaine caractéristique d'une transition de phase. On remarque également que le caractère de cette transition est un peu différent de celui de la transition thermique. En effet, la transition est ici beaucoup plus lente, elle commence à la température  $T \simeq 71\text{K}$  et finit à  $T \simeq 85\text{K}$ . Les images du monocristal en cours de transition de la [figure 4.9b](#) montrent une interface diffuse contrairement à celle de la transition thermique qui était franche, et qui prend naissance à des températures beaucoup plus haute ( $\simeq 150 - 160 \text{ K}$ ). Cette observation d'interface est la preuve d'une nouvelle transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre, montrant la coexistence des deux états BS-BS et HS-BS, confirmant la stabilité de l'état caché BS-BS.



(a)

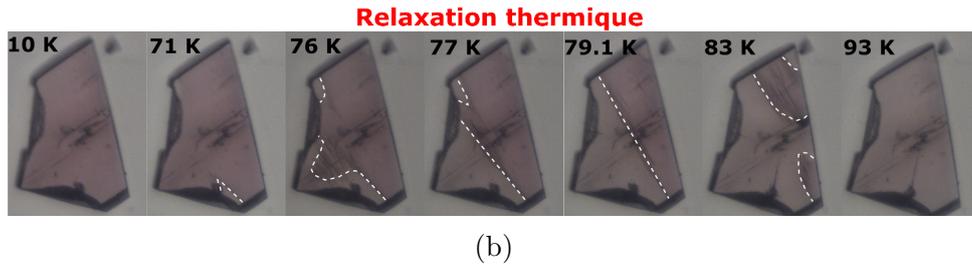


FIGURE 4.9 – a) Evolution thermique la fraction HS lors du processus de relaxation dans le noir entre les états BS-BS et HS-BS obtenue à partir des données de microscopie optique. Le pas de température est  $r = 0.5 \text{ K.min}^{-1}$ . b) quelques images du monocristal à différentes températures lors du processus de relaxation thermique montrant l'existence d'une interface diffuse (ligne hachurée blanche) qui traverse tout le cristal. Ce comportement est celui d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre.

#### 4.3.4 Reverse-LITH

Après avoir analysé la photoexcitation et la relaxation thermique à basse température, nous nous intéressons maintenant à l'étude par la microscopie optique du cycle LITH. Il faut noter que après les différentes contraintes appliqués au monocristal, avec les irradiations lumineuses et les variations de températures, quelques fissures sont apparues au niveau de sa surface à cause des contraintes mécaniques liées aux changements de volumes répétés, générés lors des diverses transitions de phase que celui-ci a subies. Cependant il faut signaler que les monocristaux de ce composé sont très résistants aux changement de volume comparés aux études précédentes sur d'autres composés [32]. Les études magnétiques [22] ont révélé que le reverse-LITH est un cycle d'hystérésis caché en dépit de la "stabilité" de l'état BS-BS. Nous allons ainsi, étudier ce cycle reverse-LITH sur monocristal par microscopie optique. Il s'agit pour cela d'effectuer un chauffage et un refroidissement sous irradiation permanente et d'analyser le comportement spatiotemporel du monocristal. Nous avons utilisé les mêmes paramètres que pour la photoexcitation avec  $\lambda = 790 \text{ nm}$ ,  $P = 0.11 \text{ mW}$  pour la source et un pas de température  $r = 0.5 \text{ K.min}^{-1}$ . Le traitement de la densité optique verte des images de microscopie optique nous a permis d'obtenir la courbe de la figure 4.10a, qui traduit l'évolution thermique de la fraction HS,  $n_{HS}$ . Les images du monocristal correspondantes aux chauffage et refroidissement sont représentés sur la figure 4.10b. On observe d'ores et déjà que la transition au refroidissement s'effectue aux alentours de  $T \simeq 25 \text{ K}$ . Ce passage est généré par l'effet reverse-LIESST amenant à peupler le système dans l'état BS. Plusieurs paramètres peuvent jouer sur l'efficacité de ce

phénomène comme les gradients thermiques, la puissance de la lumière et le pas de température. L'observation des images de ce processus de refroidissement sur la [figure 4.10b](#), montre une transition sans nucléation et propagation d'interface à l'échelle de résolution ( $\sim 0.3 \mu m$ ) de la technique comme ce fût le cas pour le processus de photoexcitation de la [figure 4.8](#). On peut, cependant, remarquer à la température  $T = 22$  K l'émergence d'une auto organisation spatiale de l'état de spin qui se manifeste à travers l'apparition de multiples domaines noirs sur le monocristal. Cette structure auto-organisée [33], sous la forme de rayons noir, peut être due à la compétition entre les effets de la lumière qui favorisent l'état BS et l'effet du chauffage du monocristal par la lumière favorisant l'état HS-BS, c'est la compétition entre ces deux effets antagonistes qui peut amener à une auto-organisation des gradients thermiques et par conséquent des phases HS-BS et BS-BS.

L'analyse de la branche de chauffage, où le système bascule de l'état BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS, une transformation avec nucléation propagation d'interface est observée comme au cours de la relaxation thermique dans le noir ([figure 4.9](#)). La nucléation du domaine HS-BS commence aux alentours de  $T \simeq 74$  K pour transformer tout le monocristal aux alentours de  $T \simeq 90$  K. Si l'on compare le résultat de l'expérience de relaxation thermique ([figure 4.9](#)) avec la branche de chauffage du cycle reverse-LITH, on remarquera un petit décalage de 5 K dans la température de transition, du au fait que la lumière rouge favorise l'état BS et maintient un peu plus le système dans l'état BS-BS. La transformation avec nucléation propagation confirme une autre fois le caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition et la stabilité de l'état caché BS-BS à basse température. L'ensemble de ces résultats laisse donc penser que la lumière joue bien le rôle de force motrice de la transition HS-BS  $\rightarrow$  BS-BS, d'où la nature graduelle de la transition et l'absence de défauts, mais que son rôle est très limité pour la transition BS-BS  $\rightarrow$  HS-BS car celle-ci a bien lieu entre les états thermodynamique stables, doù la présence de domaines de spins.

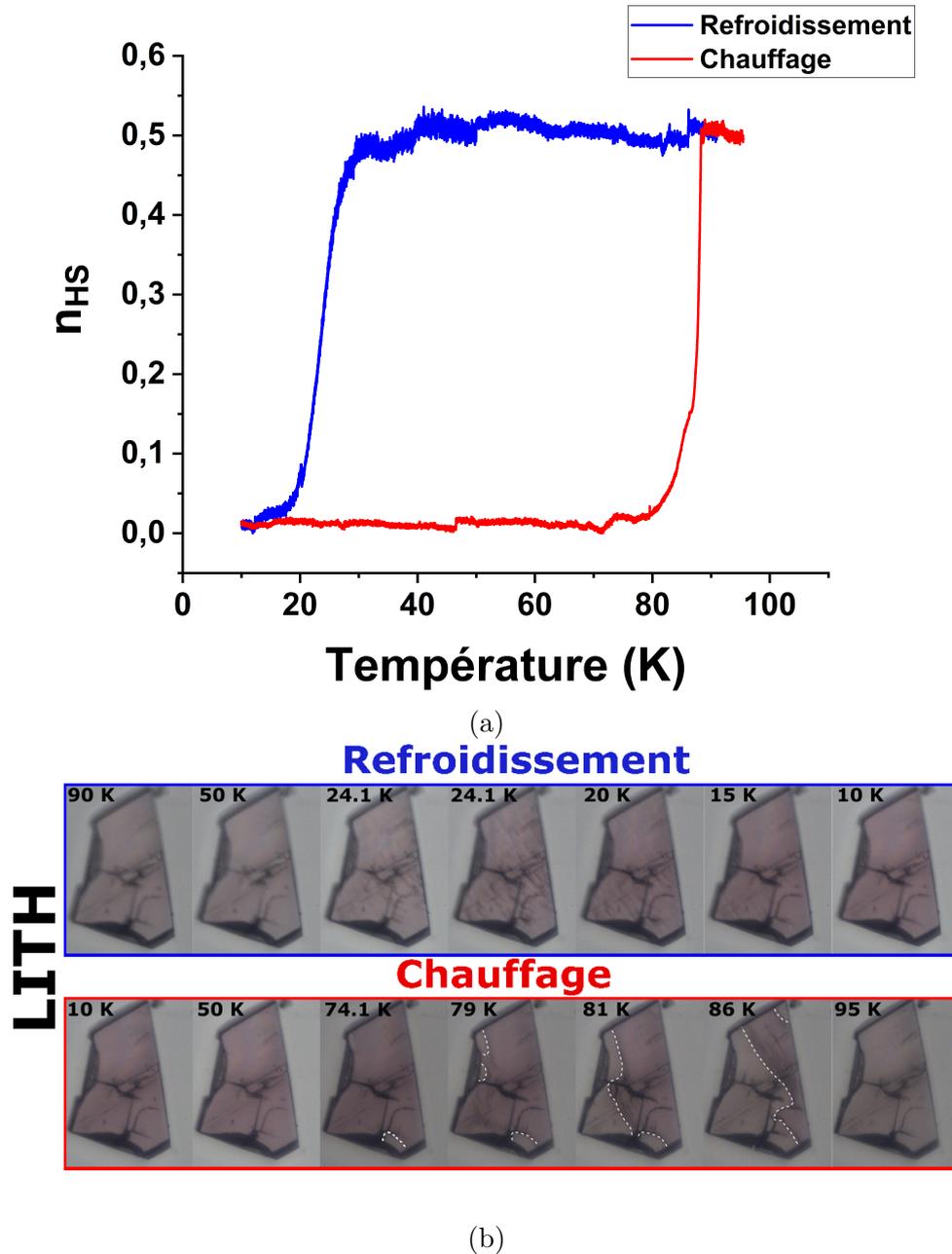


FIGURE 4.10 – a) Evolution thermique la fraction HS lors du processus LITH dans le reverse-LIESST entre les états BS-BS et HS-BS obtenus à partir des données de microscopie optique. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 790 \text{ nm}$  avec une puissance de  $P = 0.11 \text{ mW}$  et le pas de température est  $r = 0.5 \text{ K.min}^{-1}$ . b) quelques images du monocristal à différentes températures lors du refroidissement et chauffage du cycle LITH montrant le caractère nucléation propagation avec une interface (trait pointillé blanc) au cours du chauffage.

## 4.4 Description théorique

Cette section est dédiée à la modélisation des comportements observés en microscopie optique par un modèle électro-élastique, exprimé sous sa forme homogène, mais étendu à la description des effets photo-induits.

### 4.4.1 Présentation du modèle

Pour modéliser la transition de spin incomplète avec une état intermédiaire HS-BS et les effets sous lumière, nous partons du modèle électro-élastique décrivant la transition dans les matériaux à transition de spin, introduit dans le chapitre 1. Dans ce modèle, chaque site du réseau est assimilé à une molécule à transition de spin associée à un état de spin fictif,  $S_i = \pm 1$ , où  $S_i = +1$  correspond à l'état HS et  $S_i = -1$  à l'état BS. Pour prendre en compte le changement de volume moléculaire lors de la transition de spin, toutes les interactions entre proches ( $j$ ) et seconds proches ( $k$ ) voisins ont lieu via des ressorts qui connectent les sites et dont la rigidité dépend des distances instantanées (voir schéma 1). Les constantes élastiques et les distances à l'équilibre dépendent des états de spins des sites connectés.

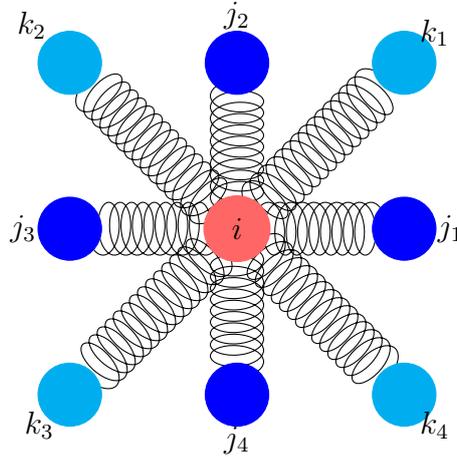


Schéma 1 : Topologie des liaisons entre le site  $i$  et ses premiers voisins ( $j_1, j_2, j_3$  et  $j_4$ ) et ses seconds voisins ( $k_1, k_2, k_2$  et  $k_4$ ).;

L'Hamiltonien total du système en symétrie carrée à 2D s'écrit comme suit,

$$H = \sum_i \frac{(\Delta - k_B T \ln g) S_i}{2} + \frac{A}{2} \sum_{i,j} [r_{ij} - R_0(S_i, S_j)]^2 + \frac{B}{2} \sum_{i,k} [r_{ik} - R_0(S_i, S_k)]^2. \quad (4.2)$$

Le premier terme de l'équation 4.2 est le gap énergétique séparant les états BS et HS d'une molécule isolée. Ce premier terme est exprimé en fonction de la contribution énergétique,  $\Delta$ , résultant de la différence des énergies du champ ligand entre les états HS et BS, et la contribution entropique,  $k_B \ln g$  résultant du rapport de dégénérescence électro-vibrationnelle,  $g = \frac{g_{HS}}{g_{LS}}$ , entre les états HS et BS. Les deuxième et troisième termes de l'Hamiltonien (4.2) sont les contributions d'énergie élastique entre les plus proches voisins (PV) et les second proches voisins (SV), respectivement.  $R_0(S_i, S_j)$  est la distance à l'équilibre entre les sites proches voisins  $i$  et  $j$  et dépend des états électroniques de ces sites. Nous avons :  $R_0(+1, +1) = R_0^{HH}$ ,  $R_0(-1, -1) = R_0^{BB}$  et  $R_0(+1, -1) = R_0(-1, +1) = R_0^{HB}$  où  $R_0^{HH}$ ,  $R_0^{BB}$  et  $R_0^{HB}$  sont respectivement les distances à l'équilibre entre proches voisins HS-HS, BS-BS, et HS-BS. L'expression qui relie ces trois termes est :  $R_0(S_i, S_j) = R_0^{HB} + \frac{\delta_R}{4}(S_i + S_j)$  où la quantité  $\delta_R = R_0^{HH} - R_0^{BB}$  n'est autre que le désaccord de paramètres de maille entre la phase HS et BS. Pour les second proches voisins, la distance à l'équilibre est obtenue simplement en multipliant la distance entre deux sites PV par  $\sqrt{2}$ , ce qui revient à  $R_0(S_i, S_k) = \sqrt{2}R_0(S_i, S_j)$ .

Pour simplifier les calculs, nous utilisons pour cette partie la version homogène du modèle électro-élastique en considérant les distances entre premiers voisins ( $r_{ij}$ ) et second voisins ( $r_{ik}$ ) égales à  $x$  et  $x\sqrt{2}$  respectivement. Les constantes élastiques sont aussi indépendantes de l'état de spin. Après minimisation de l'énergie élastique, on aboutit à un nouvel Hamiltonien qui ne dépend que des variables de spins et ne contient plus de dépendance explicite des positions atomiques et de la déformation du réseau. Ce modèle homogène est décrit en détail dans la référence [34]. L'Hamiltonien final est le suivant :

$$H = h \sum_i S_i + J_{nn} \sum_{i,j}^{nn} S_i S_j + J_{nnn} \sum_{i,k}^{nnn} S_i S_k, \quad (4.3)$$

où

$$h = [\Delta_{eff} - 4m(\frac{\delta_R}{4})^2(A + 2B)], J_{nn} = (\frac{\delta_R}{4})^2(A), J_{nnn} = (\frac{\delta_R}{4})^2(2B). \quad (4.4)$$

L'équation 4.3 montre que l'ancienne énergie du champ de ligand effectif  $\Delta_{eff} = \frac{1}{2}(\Delta - k_b T \ln g)$ , est renormalisée avec une contribution longue portée de type ferroélastique,  $\frac{1}{4}(A + 2B)\delta_R^2 m$  des interactions élastiques. Les termes d'interaction d'échange,  $J_{nn}$  et  $J_{nnn}$  contribuent respectivement à des interactions courte portée de type antiferroélastique le

long des directions PV et SV. La coexistence des interactions antiferro PV et SV crée une frustration au sein du système qui se complexifie avec l'interaction longue portée donnant lieu à une diversité de structures de l'état de spin. En un sens ce modèle rappelle le modèle ANNNI très utilisé pour décrire les systèmes magnétiques frustrés [35].

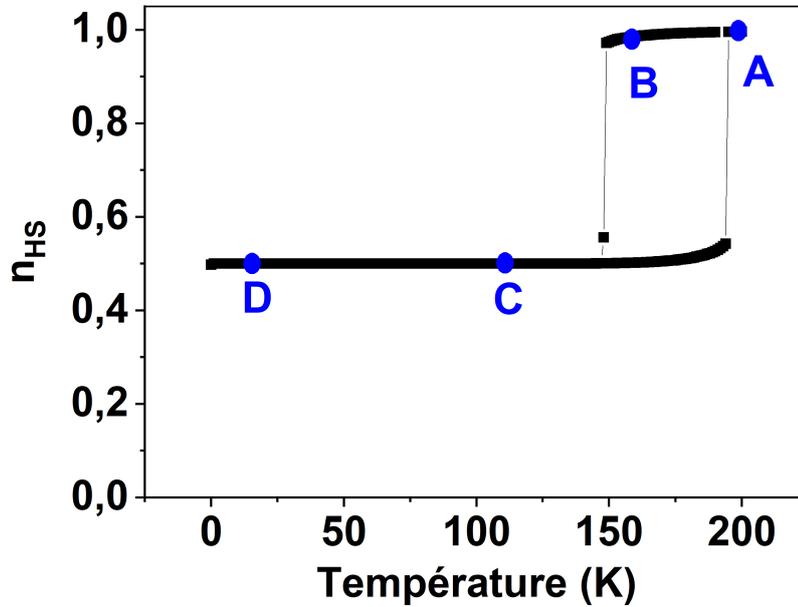
#### 4.4.2 Transition de spin incomplète

Comme nous l'avons mentionné, le modèle électro-élastique dans sa forme homogène donne lieu à une multitude de comportements de transitions de spin en variant les constantes élastiques introduite. Pour une étude exhaustive de ce modèle, le lecteur peut se rapporter à la référence [34].

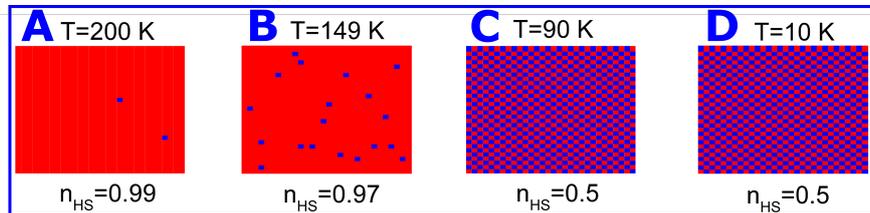
L'étude des propriétés thermodynamiques du modèle électro-élastique homogène (4.3) est réalisée à 2D sur un réseau de symétrie carrée de taille  $N \times N = 30 \times 30$ . Chaque site du réseau interagit avec ses PV et SV voisins avec les mêmes constantes élastiques choisit. Selon le but de l'étude, le système peut être initié soit à partir d'une configuration totalement HS où l'on fixe tous les spins à  $S_i = +1$ , ou à partir d'une configuration BS avec tous les spins à  $S_i = -1$  ou à partir d'une configuration antiferro HS-BS. Les simulations pour la résolution de l'Hamiltonien (4.3) sont réalisées par l'algorithme de Monte Carlo Metropolis. Les propriétés thermiques du système sont déterminés en effectuant des processus de chauffage et refroidissement entre 200 K et 1 K avec un pas de température de 1 K. A chaque température, on effectue 100000 pas Monte Carlo pour atteindre l'état d'équilibre, et 100000 autre pas pour effectuer la statistique sur les paramètres à évaluer. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont :  $\Delta = 450$  K pour l'énergie du champ de ligand,  $g = 150$  ( $\ln g = 5$ ) pour le rapport de dégénérescence, donnant lieu à une température de transition,  $T_{eq}^0 = \frac{\Delta}{k_B \ln g} = 90$  K. Les distances à l'équilibre sont  $R_0^{HH} = 1.2$  nm,  $R_0^{BB} = 1.0$  nm et  $R_0^{HB} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{BB}}{2} = 1.1$  nm entre deux sites successifs HS, deux sites successifs BS et deux sites différents HS/BS, respectivement. Pour cette étude nous allons choisir des constantes élastiques qui reproduisent le comportement d'un système avec une transition de spin incomplète (voir figure 4.11) où l'état BS est caché. Pour cela, on prend  $A = 90000$  K.nm<sup>-2</sup> et  $B = 100$  K.nm<sup>-2</sup> ( $B \ll A$ ).

La figure 4.11a, représente le cycle obtenu en utilisant les paramètres ci dessus avec une simulation qui démarre d'un état HS en refroidissement puis en chauffant. On peut voir qu'en effet, le système effectue une transition incomplète avec un cycle d'hystérésis tout

en conservant un plateau à  $n_{HS} = 0.5$  qui survit jusqu'à  $T = 1$  K. Sur la [figure 4.11b](#), nous avons représenté la structure du réseau qui montre bien qu'avec les paramètres utilisés, on obtient bien une structure HS/BS d'ordre antiferro dans le plateau à basse température.



(a)

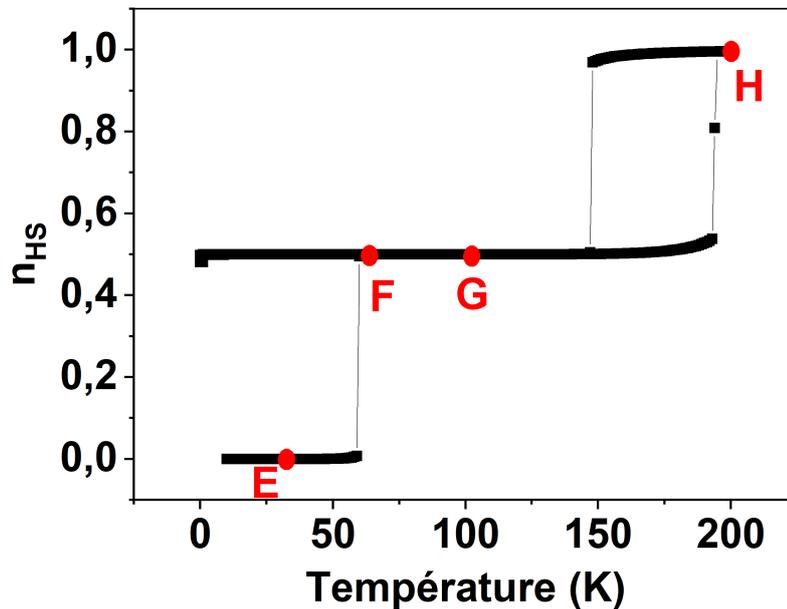


(b)

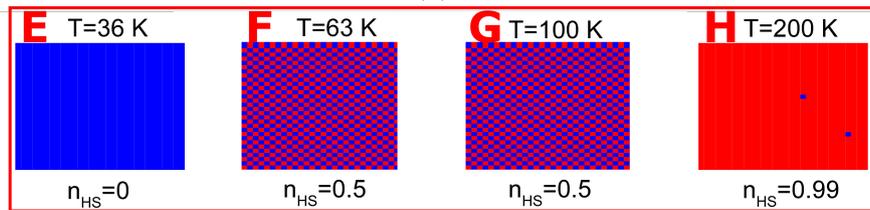
FIGURE 4.11 – a) Evolution thermique la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour des constantes élastiques  $A = 9.10^4 \text{ K.nm}^{-2}$  et  $B = 100 \text{ K.nm}^{-2}$  avec une simulation débutée à partir de l'état HS à haute température. La transition est incomplète avec un plateau antiferro à  $n_{HS} = 0.5$ . b) quelques représentations de la structure électronique du réseau à différentes températures A, B, C, D de (a). Les carrés rouges sont les spins +1 et les carrés bleus représentent les sites BS.

Par la suite, nous avons repris la simulation en commençant de l'état BS à basse température en gardant les mêmes paramètres utilisés précédemment. Le résultat obtenu résumé sur la [figure 4.12a](#) montre l'existence d'un état totalement BS caché stable jusqu'à la température  $T = 60$  K, à partir de laquelle le système bascule dans l'état intermédiaire HS-BS donnant lieu à une transition en deux étapes. Sur la [figure 4.12b](#), la représentation du réseau montre bien que l'état intermédiaire HS-BS, possède une organisation antiferro

(F,G).



(a)



(b)

FIGURE 4.12 – a) Evolution thermique la fraction HS,  $n_{HS}$ , pour des constantes élastiques  $A = 9.10^4 \text{ K.nm}^{-2}$  et  $B = 100 \text{ K.nm}^{-2}$  avec une simulation débutée à partir de l'état BS à basse température. La transition montre une double transition avec un état BS caché stable jusqu'à la température  $T = 60 \text{ K}$  b) Quelques représentations de la structure électronique du réseau à différentes températures E, F, G, H de (a). Les carrés rouges sont les spins +1 et les carrés bleus représentent les sites BS.

#### 4.4.3 Phénomènes photo-induits théoriques

Maintenant que nous avons obtenu des comportements similaires à ceux de l'expérience, en utilisant les bons paramètres du modèle, nous allons essayer d'introduire un processus de photoexcitation dans la modélisation. Pour ce faire, nous allons retoucher le bilan détaillé du processus Monte Carlo pour intégrer les deux phénomènes en compétition. Le nouveau taux de transition contiendra deux termes : le 1<sup>er</sup> sera lié à la transition thermique habituelle (taux de Metropolis) et le deuxième prendra en compte la contribu-

tion de la photoexcitation comme suit :

$$W^{tot}(S_i \rightarrow -S_i) = W^{ther}(S_i \rightarrow -S_i) + W^{opt}(S_i \rightarrow -S_i) \quad (4.5)$$

où  $W^{ther}(S_i \rightarrow -S_i)$  est le taux de transition de Metropolis dont l'expression est  $W^{ther}(S_i \rightarrow -S_i) = \min\{1, \exp[-E(-S_i) + E(S_i)]\}$ . Le taux de transition lié à la photoexcitation  $W^{opt}(S_i \rightarrow -S_i)$  est écrit de telle sorte qu'il soit égal à zero pour un site BS ( $S_i = -1$ ) et différent de zero pour les sites HS. En assumant que la conversion par photoexcitation des sites HS suit une loi exponentielle nous écrivons alors

$$W^{opt}(S_i \rightarrow -S_i) = W_{opt}(1 - S_i) \quad (4.6)$$

où  $W_{opt}$  représente le rendement quantique du processus de photoexcitation de l'état HS vers l'état BS [36, 37]. Cette quantité est proportionnelle à l'intensité lumineuse. Dans ce modèle, la dépendance entre la longueur d'onde utilisée et l'efficacité de la photoexcitation n'est pas considéré, bien qu'il soit possible de l'intégrer.

#### 4.4.3.1 Photoexcitation par reverse-LIESSST

Avec ce nouveau taux de transition, on peut explorer les effets de la lumière du point de vue théorique. Pour celà, on commence par la photo-transformation entre l'état HS-BS et BS-BS. On prépare initialement le système dans la configuration du plateau HS-BS avec un état antiferro et l'on fixe la température à  $T = 10$  K. A partir de cet état nous lançons la simulation de photoexcitation isotherme avec différents taux  $W_{opt}$ . Nous représentons dans la [figure 4.13a](#) les différentes courbes de photoexcitation obtenues en fonction du temps Monte Carlo. On remarque que plus l'intensité, c'est à dire  $W_{opt}$ , est grande plus le passage vers l'état BS-BS est rapide. Par exemple pour la valeur la plus faible utilisée  $W_{opt} = 0.001$ , le système se convertit dans l'état BS-BS après 3500 pas Monte Carlo. Il est intéressant de remarquer également que toutes les courbes sont de type exponentielle, ce qui confirme bien le caractère non-coopératif de la transformation. Ceci est confirmé en suivant les configurations ([figure 4.13b](#)) où il est facile de voir que la transformation a lieu de manière aléatoire.

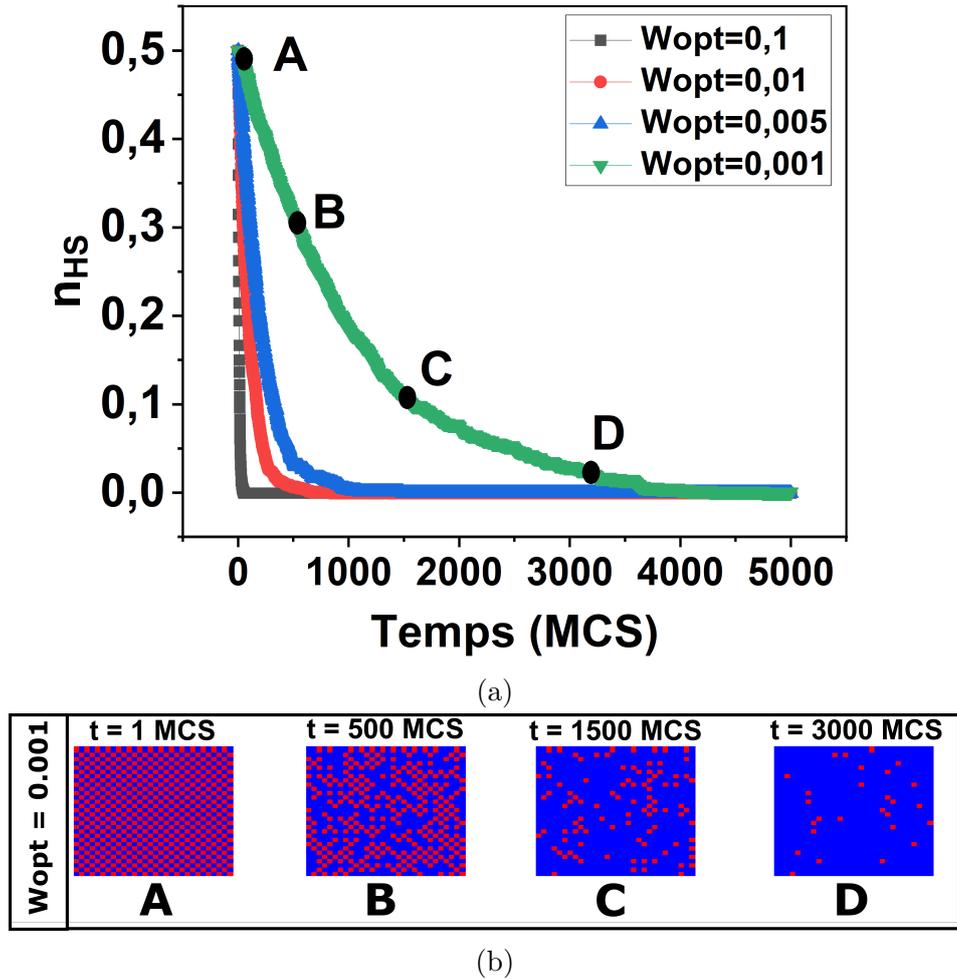
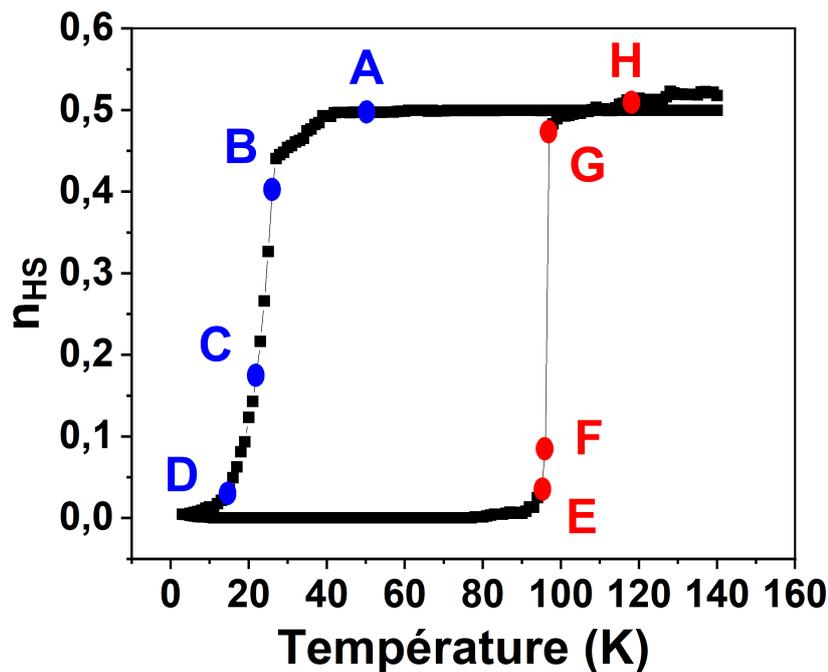


FIGURE 4.13 – a) Résultats de simulation Monte Carlo de l'évolution temporelle de la fraction HS le long du processus reverse-LIESST de l'état intermédiaire HS-BS vers l'état BS-BS, pour différentes valeurs de  $W_{opt}$ . Les points A, B, C et D indiquent les temps pour lesquels on a représenté la configuration du réseau sur la figure b) pour  $W_{opt} = 0.001$ . Le processus de photoexcitation est bien aléatoire.

#### 4.4.3.2 Reverse-LITH

Cette partie, est consacrée à l'étude théorique du reverse-LITH, qui consiste en une compétition entre un processus thermique et un processus photo-induit, comme nous l'avons introduit au début de ce chapitre. Les observations expérimentales du reverse-LITH de la figure 4.10 on montré l'émergence de domaines lors de la transition de l'état BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS confirmant ainsi la stabilité de l'état BS-BS cet état caché à basse température. Pour réaliser l'expérience numérique, nous avons suivi le protocole expérimental en initialisant le système dans l'état intermédiaire antiferro (HS-BS en expérience) à  $T = 140 \text{ K}$ , à la suite de quoi nous effectuons un refroidisse-

ment et un chauffage tout en maintenant le processus de photoexcitation dans le Monte Carlo enclenché. Nous avons représenté les résultats obtenus dans la [figure 4.14](#). Un cycle d'hystérésis de type LITH est bien reproduit. La représentation spatiale du processus de refroidissement sur la [figure 4.14b](#) (A, B, C, D) montre une allure similaire à celle de l'expérience avec une transformation homogène et graduelle présentant un désordre relié au caractère non coopératif de la transition qui a lieu sur un intervalle de température assez large ( $\sim 15$  K). En revanche, au chauffage, on observe que la transformation est brutale et qu'elle se fait en un seul pas de température entre l'état BS-BS et l'état intermédiaire HS-BS (snapshots F et G de la [figure 4.14b](#)). Ceci est la signature d'une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre avec  $\sim 80\%$  de la transformation qui s'effectue entre  $T = 96$  K et  $T = 97$  K. Ainsi, ceci prouve bien la stabilité de l'état BS-BS et l'existence d'un état caché à basse température accessible par photo-excitation.



(a)

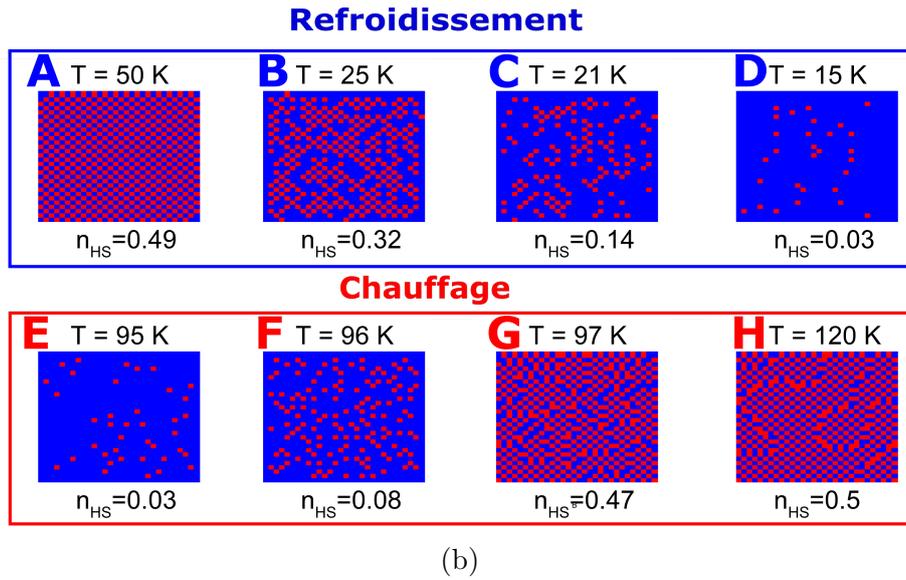


FIGURE 4.14 – (a) Evolution thermique de la fraction HS le long d’un cycle reverse-LITH où la photoexcitation est permanente pour  $W_{opt} = 0.001$ . La simulation est effectuée à partir de l’état intermédiaire HS-BS au refroidissement puis au chauffage. (b) représentation spatiale des configurations le long du refroidissement (A, B, C, D) et du chauffage (E, F, G, H) montrant des comportements différents pour les deux types de phénomènes.

## 4.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif l’étude par microscopie optique des effets photo-induits sur un monocristal du composé  $\{[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenu dans le cadre d’une collaboration avec le groupe du Professeur Smail TRIKI (Brest). Ce composé effectue une transition incomplète du 1<sup>er</sup> ordre entre l’état HS et un état intermédiaire HS-BS. Nous avons mené des investigations par microscopie optique des effets photo-induits à partir de l’état intermédiaire HS-BS avec irradiation dans le proche infrarouge de longueur d’onde ( $\lambda = 790 \text{ nm}$ ). Cette photoexcitation a montré une transformation homogène du système qui se convertit totalement dans l’état BS au bout de 15 min et ce avec une intensité de photoexcitation relativement faible. La relaxation thermique de l’état ainsi photoexcité BS-BS, a révélé une observation inédite avec l’apparence de domaines de spins ce qui est signature d’une transformation du premier ordre confirmant le caractère stable de l’état BS-BS. L’étude du cycle reverse-LITH a également révélé la présence de domaines de spins au cours du chauffage lors du passage de l’état BS-BS vers l’état intermédiaire HS-BS mais ces derniers sont absents lors du processus de refroidissement. Ces deux observations sont bien la preuve de stabilité de l’état caché BS-BS. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, nous avons mené des simulations Monte

Carlo pour résoudre le modèle électro-élastique dans sa version homogène en faisant les extensions nécessaires pour des études sous lumière.

Les résultats obtenus que ce soit pour la partie à l'équilibre ou hors équilibre (reverse-LIESST et reverse-LITH) confirment bien le caractère 1<sup>er</sup> ordre de la transition de l'état BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS.

# Références

- [1] J. J. McGarvey and I. Lawthers, “Photochemically-induced perturbation of the  $1A \rightleftharpoons 5T$  equilibrium in FeII complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, pp. 906–907, 1982.
- [2] C. Brady, J. J. McGarvey, J. K. McCusker, H. Toftlund, and D. N. Hendrickson, *Time-Resolved Relaxation Studies of Spin Crossover Systems in Solution*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 1–22.
- [3] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. 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.
- [4] A. Hauser, “Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ , and the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  spin-crossover systems,” *Chemical Physics Letters*, vol. 124, no. 6, pp. 543–548, 1986.
- [5] ———, “Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 111, pp. 275–290, 1991.
- [6] H. Romstedt, A. Hauser, and H. Spiering, “High-spin  $\rightarrow$  low-spin relaxation in the two-step spin-crossover compound  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$  (pic = 2-picolyamine),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, no. 2, pp. 265–275, 1998.
- [7] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jeftić, Y. Garcia, A. D. Naik, J. C. Ameline, and E. Collet, “An optical microscope study of photo-switching and relaxation in single crystals of the spin transition solid  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , with image processing,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 14–15, pp. 4055–4064, 2008.

- [8] A. Hauser, "Cooperative effects on the HS  $\rightarrow$  LS relaxation in the  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  spin-crossover system," *Chemical Physics Letters*, vol. 192, no. 1, pp. 65–70, 1992.
- [9] J. Jeftić and A. Hauser, "The HS  $\rightarrow$  LS relaxation under external pressure in the Fe(II) spin-crossover system  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole,  $x = 0.1$ )," *Chemical Physics Letters*, vol. 248, no. 5–6, pp. 458–463, 1996.
- [10] A. Hauser, "Intersystem crossing in the  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, no. 4, pp. 2741–2748, 1991.
- [11] T. P. Nepotu Palamarciuc, "Synthèse et étude de matériaux moléculaires à transition de spin," Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, May 2012.
- [12] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, and J. Jortner, "Spin conversion processes in solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, no. 9, pp. 2918–2923, 1980.
- [13] G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, "Vibronic model for spin crossover complexes," *Physical Review B*, vol. 84, no. 10, 2011.
- [14] 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," *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 4, pp. 722–7, 2016.
- [15] A. Hauser, *Ligand Field Theoretical Considerations*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 49–58.
- [16] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, and N. Amstutz, "Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds : The rule and exceptions to the rule," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, no. 13-14, pp. 1642–1652, 2006.
- [17] C. L. Xie and D. N. Hendrickson, "Mechanism of spin-state interconversion in ferrous spin-crossover complexes : direct evidence for quantum mechanical tunneling," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 23, pp. 6981–6988, 1987.

- [18] A. Hauser, P. Guetlich, and H. Spiering, “High-spin  $\Rightarrow$  low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  and  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems,” *Inorganic Chemistry*, vol. 25, no. 23, pp. 4245–4248, 1986.
- [19] A. Hauser, J. Adler, and P. Gütlich, “Light-induced excited spin state trapping (LIESST) in  $[\text{Fe}(\text{2-mephen})_3]^{2+}$  embedded in polymer matrices,” *Chemical Physics Letters*, vol. 152, no. 6, pp. 468–472, 1988.
- [20] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, “Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study,” *Inorganic Chemistry*, vol. 24, no. 14, pp. 2174–2178, 1985.
- [21] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, and N. Amstutz, “Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds : The rule and exceptions to the rule,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, no. 13-14, pp. 1642–1652, 2006.
- [22] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, and K. Boukheddaden, “Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal Organic Framework,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 22, pp. 11 652–11 661, 2016.
- [23] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jętic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, J. Linares, M. Noguès, 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.
- [24] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 22, pp. 14 796–14 805, 2000.
- [25] F. Varret, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, I. Maurin, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, “Light-induced thermal hysteresis and intensity thresholds in molecular switchable solids, by mean-field macroscopic master equation approach :

- Discussion of the experimental data obtained for Co–Fe Prussian Blue Analogues,” *Polyhedron*, vol. 24, no. 16-17, pp. 2857–2863, 2005.
- [26] J. F. Letard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. 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,” *Inorg Chem*, vol. 37, no. 17, pp. 4432–4441, 1998.
- [27] J. Jeftić, M. Matsarski, A. Hauser, A. Goujon, E. Codjovi, J. Linares, and F. Varret, “Quasi-static nature of the light induced thermal hysteresis in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  spin-transition solid,” *Polyhedron*, vol. 20, no. 11, pp. 1599–1606, 2001.
- [28] T. Boonprab, S. J. Lee, S. G. Telfer, K. S. Murray, W. Phonsri, G. Chastanet, E. Collet, E. Trzop, G. N. L. Jameson, P. Harding, and D. J. Harding, “The First Observation of Hidden Hysteresis in an Iron(III) Spin-Crossover Complex,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 34, pp. 11 811–11 815, 2019.
- [29] E. Milin, “Transition de spin thermo- et photo-induite dans de nouveaux systèmes discrets, polynucléaires et polymériques,” Theses, Université de Bretagne occidentale - Brest, Dec. 2015.
- [30] V. Mishra, H. Mishra, R. Mukherjee, E. Codjovi, J. Linares, J. F. Letard, C. Desplanches, C. Balde, C. Enachescu, and F. Varret, “Spin-transition in  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{L}_5)_2][\text{ClO}_4]_2$  [ $\text{L}_5 = 2\text{-}[3\text{-}(2'\text{-pyridyl})\text{pyrazol-1-ylmethyl}](1\text{-methylimidazole})$ ] : a further example of coexistence of features typical for disorder and cooperativity,” *Dalton Trans*, no. 36, pp. 7462–72, 2009.
- [31] O. Roubeau, M. deVos, A. F. Stassen, R. Burriel, J. G. Haasnoot, and J. Reedijk, “Trapping of metastable high-spin species and weak cooperativity in a mononuclear Fe(II) spin-crossover system,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 6, pp. 1003–1013, 2003.
- [32] 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,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 9, p. 094442, 2011.

- [33] K. Boukheddaden, M. Sy, and F. Varret, “Emergence of Dynamical Dissipative Structures in a Bistable Spin Crossover Solid Under Light : Experience and Theory,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 1, no. 9, p. 1800080, 2018.
- [34] M. Ndiaye, Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, B. Lo, and K. Boukheddaden, “Isomorphism between the electro-elastic modeling of the spin transition and Ising-like model with competing interactions : Elastic generation of self-organized spin states,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 15, p. 153901, 2021.
- [35] H. Watanabe, K. Tanaka, N. Bréfuel, H. Cailleau, J.-F. m. c. Létard, S. Ravy, P. Fertey, M. Nishino, S. Miyashita, and E. Collet, “Ordering phenomena of high-spin/low-spin states in stepwise spin-crossover materials described by the ANNNI model,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 014419, Jan 2016.
- [36] 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,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 19, pp. 194 706–194 713, 2013.
- [37] A. C. Felts, A. Slimani, J. M. Cain, M. J. Andrus, A. R. Ahir, K. A. Abboud, M. W. Meisel, K. Boukheddaden, and D. R. Talham, “Control of the Speed of a Light-Induced Spin Transition through Mesoscale Core–Shell Architecture,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 17, pp. 5814–5824, 2018.



# Conclusion générale

Ce manuscrit de thèse nous a permis d'exposer le travail effectué sur le plan expérimental et théorique des comportements spatiotemporels thermo- et photo-induits dans les monocristaux à transition de spin.

Nous avons examiné différents monocristaux des composés  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec différentes formes géométriques pendant leur transition de spin thermo-induite. Cette étude a permis de démontrer la forte corrélation entre la forme du monocristal et celle de son interface haut spin (HS) / bas spin (BS) lors de sa transition. En effet, ces monocristaux étudiés du point de vue magnétique conduisent à une transition de spin thermo-induite incomplète accompagnée d'un cycle d'hystérésis avec des températures de transitions aux alentours de 150 K. En explorant ces composés par microscopie optique, on a montré l'existence d'un régime de nucléation et propagation avec un front d'interface bien défini dans tous les monocristaux au cours de leur transition de phase. Nous avons pu suivre la dynamique en temps réel de cette transition entre les deux états de spins HS et BS, et ainsi accéder au cycle d'hystérésis, à la vitesse de propagation de l'interface, au champ de vitesse et à la longueur de l'interface. Nous avons observé qu'au cours du processus de propagation, l'interface optimise sa forme afin de minimiser l'excès d'énergie élastique résultant de la différence de volume entre les états HS et BS. Nous avons également démontré que la vitesse de l'interface dépend de sa forme et de celle du monocristal. Tous ces résultats expérimentaux ont été discutés du point de vue théorique, en décrivant la dynamique de propagation de l'interface par un modèle de réaction diffusion, dans lequel nous avons inclus les effets d'anisotropie de "diffusion" de l'état de spin, mettant ainsi en valeur le caractère non-linéaire du phénomène de propagation.

Au-delà de l'exploration des propriétés spatiotemporelles de la transition thermo-induite au niveau de tout le cristal, nous avons mené des investigations nouvelles et originales par microscopie optique relatives aux effets spatio-temporels lors de la propagation de l'interface HS/BS prouvant l'existence d'effets à longue portée au cours du phénomène de la transition de spin. Les analyses ont été effectuées sur un ensemble de cinq monocristaux provenant de trois composés différents :  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(m\text{-bpypz})]$  ayant des transitions de phase du premier ordre accompagnées d'une hystérésis thermique. Ces transitions de spin entre les états BS et HS s'accompagnent d'un changement de volume à l'échelle macroscopique, provenant de changements de volume locaux, qui se déploient sur l'ensemble du cristal. Ces derniers, génèrent un champ de contrainte qui précède ou suit la propagation de l'interface HS/BS (selon la phase étudiée), et qui à son tour affecte la densité optique et l'indice de réfraction du matériau. Nous avons ainsi suivi l'évolution temporelle du signal de densité optique localement lors de l'évolution de l'interface élastique HS/BS, et évalué ses variations au cours des régimes de chauffage et de refroidissement pour tous les monocristaux étudiés. Toutes ces investigations concourent à la mise en évidence, pour la première fois, du caractère longue portée des interactions à l'œuvre dans les systèmes à transition de spin et au rôle crucial de différence de rigidité entre l'état BS et l'état HS. Ces investigations expérimentales ont été complétées par une étude théorique basée sur des simulations Monte Carlo utilisant un modèle électro-élastique à 2D, tenant compte du changement de volume du réseau étudié lors de la transition de phase, et de la différence de rigidités des phases HS et BS. En suivant un protocole similaire à celui de l'expérience, nous avons réussi en suivant localement dans une région sonde, l'évolution des longueurs de liaisons, lors de la propagation du front d'interface, à reproduire les observations expérimentales en prouvant que le champ de contrainte élastique produit au niveau des zones de changements de phase se déployait à grande distance dans le matériau causant ainsi des effets précurseurs au niveau des zones non encore atteintes par le front de transition.

En dernier lieu, dans le chapitre 4 de cette thèse, nous avons mené une investigation par microscopie optique des propriétés photo-induites sur un monocristal du composé  $[\{\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ce composé effectuant une transition incomplète entre l'état totalement HS et un état intermédiaire HS-BS a montré, par une étude photo-

magnétique, l'existence d'un état BS (noté BS-BS) "caché" à basse température qui n'est accessible que par photo-excitation dans le rouge via un processus reverse-LIESST. Cet état donne lieu à son tour un cycle d'hystérésis "caché". Nous avons étudié un monocristal de ce composé par microscopie optique et qui a démontré le caractère de stabilité de cet état fondamental du cristal en observant des domaines de propagation lors de la transition de l'état BS-BS vers l'état intermédiaire HS-BS. Ces domaines de spin sont la signature d'une vraie transition de phase du premier ordre au sens thermodynamique du terme, dans la mesure où l'on observe la coexistence de deux états. Ce résultat expérimental est confirmé et discuté par une analyse théorique basée sur un modèle électro-élastique étendu, dans lequel les effets d'irradiation ont été introduits en modifiant les taux de transitions du bilan détaillé du processus Monte Carlo. Ce modèle est résolu dans sa version homogène et les résultats obtenus, que ce soit pour les processus de photoexcitation isotherme ou pour le cycle LITH corroborent parfaitement les comportements expérimentaux. On en déduit notamment que seule la branche de chauffage de l'hystérésis "caché" présente une coexistence de phases, alors que la branche de refroidissement n'est pilotée que par le processus de photoexcitation qui n'est pas coopératif. Des études de diffraction X sous lumière permettraient de compléter ces études et notamment de préciser à une échelle beaucoup plus fine l'apparition des domaines de spins dans la phase thermo-induite et leur absence dans la phase photo-induite lors de la transition HS-BS vers BS-BS.

Parmi les perspectives expérimentales, il serait intéressant de mener des études par microscopie optique sur des monocristaux de tailles contrôlées afin de visualiser l'effet de la taille et donc de la surface sur les processus de nucléation et croissance ainsi que sur la dynamique du front d'interface à la transition. Il serait également intéressant de détecter les ondes acoustiques générées par la propagation du front, qui s'accompagne aussi d'une dynamique du champ de contraintes dû au changement de volume qui accompagne la transition de spin.

Au-delà de ces phénomènes dynamiques, notre but maintenant, est de chercher aussi à mettre en évidence l'émergence de structures dissipatives stationnaires dans la répartition des domaines HS et BS en se plaçant au seuil d'une instabilité photo-induite. Le but ici est de mener des investigations sur la stabilité des structures multi-domaines dont nous avons observé quelques prémices, d'en étudier la morphogénèse sous l'effet de la

température et de l'excitation lumineuse. Réussir cette étape permettrait d'entrevoir un moyen réversible de structurer la matière à l'échelle mésoscopique en domaines HS et BS de formes et de tailles plus ou moins contrôlées. Ceci devrait pouvoir ouvrir la voie à des études sur les effets non linéaires et sur l'auto-organisation de la matière dans les systèmes bistables. Ces problématiques, le plus souvent traitées dans le domaine de la matière complexe, ouvriraient un nouveau paradigme dans la thématique des transitions de spin et permettraient, à terme, le contrôle de la structuration réversible en domaines HS-BS, à l'image de ce qui se réalise en nanophotonique par exemple.





# Annexe

Les données de diffraction X en fonction de la température des composés  $\{[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\{[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sont reportées dans les tableaux ci-dessous adaptées des références [1, 2], indiquant les différents paramètres structuraux du composé dans l'état HS, l'état BS, l'état BS photo-excité (après un reverse-LIESST à T=10K) et l'état HS photo-excité par effet LIESST à T=10K. Ces données ont été utilisées pour comparer les variations relatives des paramètres de mailles avec les variations relatives observées en microscopie optique dans le chapitre 2 de la thèse [2, 3].

	HS-1	IP-1	IP-2	LS	HS-2
T / K	296	120	10	10	10
Color	colorless	pale pink	pale pink	pink	colorless
<sup>a</sup> Chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{O}_3\text{Pt}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{O}_3\text{Pt}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{O}_3\text{Pt}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{O}_3\text{Pt}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{O}_3\text{Pt}$
Formula weight	701.38	701.38	701.38	701.38	701.38
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	25.248(5)	24.795(6)	24.7216(15)	24.5780(12)	24.9520(19)
b/Å	7.4044(18)	7.247(2)	7.2484(3)	7.0841(2)	7.3964(5)
c/Å	27.293(6)	27.105(6)	27.060(2)	26.8551(15)	27.129(2)
$\beta/^\circ$	111.451(11)	111.487(13)	111.429(8)	111.843(6)	111.264(9)
Volume/Å <sup>3</sup>	4749(2)	4532(2)	4513.8(5)	4340.2(4)	4665.9(7)
Z	8	8	8	8	8
$\rho_{\text{calc}} \text{ g/cm}^3$	1.962	2.056	2.064	2.147	1.997
<sup>b</sup> Final $R_1 / wR_2$	0.013 / 0.030	0.019 / 0.047	0.057 / 0.098	0.027 / 0.046	0.062 / 0.106
<sup>c</sup> GOF on $F^2$	1.089	1.093	1.172	1.008	1.189

<sup>a</sup>There is one chemical formula in the asymmetric unit. <sup>b</sup> $R_1 = \sum |F_o - F_c| / F_o$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] and  $wR_2 = [\sum \{(\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / (\omega(F_o^2))^2\}]^{1/2}$  [all data]. <sup>c</sup>G.O.F =  $[\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / (\text{Nobs} - \text{Nvar})]^{1/2}$

T / K	298
Color	colorless
<sup>a</sup> Chemical formula	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Pd
Formula weight	612.69
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	25.222(3)
b/Å	7.4054(7)
c/Å	27.298(3)
β/°	111.464(13)
Volume/Å <sup>3</sup>	4745.2(10)
Z	8
ρ <sub>calc</sub> g/cm <sup>3</sup>	1.715
<sup>b</sup> Final R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub>	0.0409 / 0.0762
<sup>c</sup> GOF on F <sup>2</sup>	0.926

<sup>a</sup>There is one chemical formula in the asymmetric unit. <sup>b</sup> $R_1 = \sum |F_o - F_c| / F_o$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] and  $wR_2 = [\sum((\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / \omega(F_o^2))^2]^{1/2}$  [all data]. <sup>c</sup> $G.O.F = [(\sum(\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / (Nobs - Nvar))]^{1/2}$

# Références

- [1] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, and K. Boukheddaden, “Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal Organic Framework,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 22, pp. 11 652–11 661, 2016.
- [2] H. Fourati, E. Milin, A. Slimani, G. Chastanet, Y. Abid, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Interplay between a crystal’s shape and spatiotemporal dynamics in a spin transition material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 15, pp. 10 142–10 154, 2018.
- [3] H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, “Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : Experiment and Theory,” *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.



