



HAL
open science

Modélisation et visualisation de la dynamique spatiotemporelle des matériaux moléculaires à transition de spin

Mamadou Ndiaye

► **To cite this version:**

Mamadou Ndiaye. Modélisation et visualisation de la dynamique spatiotemporelle des matériaux moléculaires à transition de spin. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay; Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Faculté des sciences, 2023. Français. NNT : 2023UPAST158 . tel-04378828

HAL Id: tel-04378828

<https://theses.hal.science/tel-04378828>

Submitted on 8 Jan 2024

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.

Modélisation et visualisation de la dynamique spatio-temporelle des matériaux moléculaires à transition de spin

*Modeling and imaging of the spatiotemporal dynamics of
spin-crossover molecular materials*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de
l'université Cheikh Anta Diop de Dakar**

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

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (SIS),

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

Thèse préparée dans l'unité de recherche GEMaC (Université Paris-Saclay,
UVSQ, CNRS), sous la direction de Kamel BOUKHEDDADEN, Professeur des
universités, la co-direction de Bassirou LO, Professeur des universités

Thèse soutenue à Versailles, le 5 Décembre 2023, par

Mamadou NDIAYE

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Valérie MARVAUD

Directrice de recherche, UPMC/CNRS, France

Félix HONTINFINDE

Professeur, UAC, Bénin

Ahmed SLIMANI

Associate Professor, SUAD, Abu Dabi

El-Eulmi BENDEIF

Maître de conférences, CRM2/UL, France

Allé DIOUM

Maître de conférences, FST/UCAD, Sénégal

Philippe GUIONNEAU

Professeur, ICMB/UB, France

Présidente

Rapporteur & Examineur

Rapporteur & Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Titre : Modélisation et visualisation de la dynamique spatiotemporelle des matériaux moléculaires à transition de spin

Mots clés : Transition de Spin, Dynamique Spatiotemporelle, Modélisation, Visualisation, Simulations Monte Carlo, Transitions de phases

Résumé : Ce manuscrit de thèse concerne l'étude de la transition de spin des matériaux moléculaires commutables. Des modélisations de type Monte Carlo (MC) Metropolis basées sur une description électro-élastique du phénomène de la transition de spin sont réalisées en rapport avec les études expérimentales de microscopie optique sur monocristal unique. Les résultats des simulations MC menées sur l'étude des propriétés thermodynamiques des systèmes 2D ont permis de mettre en évidence (i) des transitions de spin du 1er ordre avec une large hystérésis attribuée aux effets élastiques à longue portée, (ii) une hystérésis asymétrique avec une double transition uniquement sur la branche de refroidissement ou seulement sur la branche de chauffage liées à l'existence d'une frustration élastique discriminante dans le réseau agissant en cours de transition. Les doubles transitions avec un plateau intermédiaire montrent une auto-organisation des états de spin sous forme de chaînes attribuée à l'établissement d'interactions élastiques antagonistes et directionnelles dans le réseau. L'analyse de la transformation dans le plateau au cours du refroidissement, en considérant deux sous-réseaux de spins A et B du réseau initial, démontre que le processus élastique qui gouverne l'organisation spatiale des états de spin est accompagné par une brisure de symétrie. Par ailleurs, des effets cinétiques sont mis en évidence au cours de la transition thermique, conduisant dans certains cas bien déterminés, à des états de spin piégés à basse température qui débouchent sur des transitions de spin incomplètes. Une nouvelle approche de type champ moyen du modèle électro-élastique basée sur un traitement homogène de la partie élastique qui sépare les échelles de temps des degrés de liberté de spin et d'espace analogue à l'approximation de Born–Oppenheimer, permettant de résoudre analytiquement la partie élastique, a été mise en œuvre. La résolution du modèle homogène

par MC a permis de reproduire certains résultats expérimentaux, notamment celui lié aux transitions de spin multi-étapes composées de deux, trois ou quatre étapes. Des auto-organisations des états de spin au niveau des plateaux, sous forme de structures antiferroélastiques en damier ou en bande constituées d'une alternance de chaînes HS et BS ferroélastiques ou d'une alternance de chaînes HS (ou BS) ferro- et anti-ferroélastiques, ont été mises en évidence. Ce modèle de type Ising, qui génère des interactions ferro à longue portée et antiferroélastique à courte portée, a aussi permis de reproduire l'existence d'un état bas spin stable caché observé dans certains composés à transition de spin, et révélé par irradiation dans le proche Infra-rouge ou en appliquant une pression. Nous nous sommes aussi intéressés à la physique des états stables cachés révélés dans le composé $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par mesures photomagnétiques et par microscopie optique sous éclairage. Nous avons ainsi étendu le modèle électroélastique pour inclure l'effet de la lumière dans les taux de transition du processus MC et réussi à simuler à la fois l'effet LIESST (light induced excited spin states trapping) inverse ainsi que l'effet LITH (light induced thermal hysteresis) observés expérimentalement. En outre, le modèle électroélastique a aussi été étendu aux effets de pression permettant d'expliquer de nombreux comportements expérimentaux inhabituels dont l'origine physique fait encore débat. Ces comportements associés à la force des interactions élastiques mises en jeu, s'accompagnent d'une augmentation linéaire de la température de transition sous l'effet de la pression attribuée à l'augmentation de l'énergie du champ de ligand renormalisé par la pression. Le caractère général du modèle permet par ailleurs le traitement des cas de pressions axiales et isotropes, ce qui constitue une première dans la thématique à transition de spin.

Title : Modeling and imaging of the spatiotemporal dynamics of spin-crossover molecular materials

Keywords : Spin-Crossover, Spatio-Temporal Dynamics, Modeling, Imaging, Monte Carlo simulations, Phase transitions

Abstract : This thesis manuscript concerns the study of the spin transition between high-spin (HS) and low-spin (LS) states in switchable molecular materials. Monte Carlo (MC) metropolis-type modelings, based on an electro-elastic description of the spin transition phenomenon, are performed in connection with experimental optical microscopy studies on single crystals. The results of MC simulations are carried out on a general version of the electro-elastic model to investigate the thermodynamic properties of 2D systems evidenced : (i) 1st-order spin transitions with large thermal hysteresis attributed to long-range elastic effects, (ii) asymmetric hysteresis with a two-steps transition only on the cooling branch or along the heating branch, related to the existence of a discriminating elastic frustration in the lattice acting along with the transition. Double transitions with an intermediate plateau showed a self-organization of spin states in the form of chains attributed to the onset of antagonist and directional elastic interactions in the lattice. The analysis of the transformation in the plateau during cooling, by considering two spin sublattices, A and B of the initial lattice, demonstrates that the elastic process, which governs the spatial organization of the spin states, is accompanied by a symmetry breaking. Furthermore, kinetic effects are highlighted during the thermal transition, leading in certain well-defined cases to spin states trapped at low temperatures, resulting in incomplete spin transitions. A new mean-field approach of the electro-elastic model, based on a homogeneous treatment of the elastic part, which separates the time scales of the spin and space de-

grees of freedom, has been implemented. The resolution of the homogeneous model by MC allowed to reproduce several experimental results, in particular, those related to multi-step spin transitions with two, three, or four steps. Self-organizations of spin states in the plateau regions, in the form of checkerboard-like, stripes-like patterns, constituted of alternate HS and LS ferro-like stripes or alternate ferro HS (or LS) and antiferro-like chains, have been highlighted. This Ising-type model, which generates long-range ferro and short-range antiferroelastic interactions, has also allowed reproducing the existence of a hidden stable LS state, observed in some spin transition compounds and revealed by irradiation in the near-infrared region or by applying pressure. We have also investigated the physics of hidden stable states, revealed in the compound $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by photomagnetic and optical microscopy measurements under illumination. We thus extended the electroelastic model to include the effect of light in the transition rates of the MC process and succeeded to simulate both the reverse-LIESST (LIESST=light-induced excited spin states trapping) effect as well as the LITH (light-induced thermal hysteresis) observed experimentally. In addition, the electro-elastic model has been extended to include pressure effects, allowing to explain several unusual experimental data whose physical origin are still under debate. The general character of the model also permits the treatment of axial and isotropic applied pressure, which constitutes a first in the spin transition topic.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le directeur et l'ensemble du personnel administratif du laboratoire Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC) de l'Université Paris Saclay pour leur accueil et assistance sur le plan administratif pour la préparation de ma thèse au sein de l'équipe de physique des matériaux moléculaires commutables (P2MC).

Je tiens tout particulièrement à adresser mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Kamel BOUKHEDDADEN pour son accueil très cordial au sein de son équipe (P2MC), son soutien permanent, sa grande disponibilité, et pour l'opportunité qu'il m'a offerte pour la réalisation de ma thèse de doctorat en physique. En tant qu'encadrant, il m'a orienté, épaulé dans mon travail et m'a aidé à trouver des solutions pour progresser dans mes travaux de recherches. Sa courtoisie, sa grande rigueur scientifique, sa sagesse, ainsi que sa présence ont été capitales durant toute la durée de ma thèse. Et à travers ce manuscrit, je voudrais lui magnifier toute ma reconnaissance pour avoir contribué à ma formation scientifique et lui dire MERCI du fond du cœur pour tout ce qu'il a fait.

Je veux également remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Je remercie très chaleureusement M. Félix Hontifindé Professeur à l'Université d'Abomey-Calavi et M. Ahmed Slimani Associate Professor à Sorbone University of Abu Dabi pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant de le juger en tant que rapporteurs. J'adresse également mes chaleureux remerciements à Mme Valérie Marvaud Directrice de recherche au CNRS, M. Philippe Guionneau Professeur à l'Université de Bordeaux, M. El-Eulmi Bendeif Maître de conférences à l'Université de Lorraine et M. Allé Dioum Professeur assimilé à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar de n'avoir ménagé aucun effort pour participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse M. Bassirou Lo Professeur Titulaires des universités, doyen de la faculté des sciences et techniques à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar et M. Allé Dioum pour leurs soutiens constants, leurs encouragements et tous les efforts fournis pour la réalisation de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à l'ambassade de France au Sénégal et à travers elle, le service de coopération et d'action culturelle pour son soutien financier à la réalisation de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres et anciens thésards de l'équipe Physique des Matériaux Moléculaires Commutables (P2MC) pour les moments chaleureux que nous avons partagés ensemble et les échanges enrichissants que nous avons eus. Mes remerciements à mon cher directeur de thèse et responsable de l'équipe Kamel BOUKHEDDADEN, Jorge Linares, Nour El-Islam BELMOURI, Guillaume BOUCHEZ, Dr. Mouhamadou Sy, Dr. Houcem Fourati et notre regretté Dr. Yogendra SINGH qui nous a quitté il y a quelques mois de cela, paix à son âme. Yogi tu nous manqueras à jamais. Je remercie aussi tous

les membres du laboratoire GEMaC pour leur amitié et sympathie.

J'exprime également tous mes remerciements au Dr. Abdoulaye Ndiaye Dione, Dr. Mamadou Seck Guèye, Dr. Mouhamadou Bachir Gaye, Dr. Omar Ngor Thiam, Dr. Samba Dia, les amis, collègues de la faculté des sciences et techniques (UCAD) pour leurs encouragements ainsi que toutes celles et tous ceux qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ma thèse de doctorat.

Mes très chaleureux remerciements à mes parents, mes frères et sœurs, et à toute ma famille pour leurs soutiens indéfectibles, leurs encouragements, leurs efforts et leurs aides constantes qu'ils m'ont apportés durant toute la période de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ma gratitude pour toutes les actions entreprises en ma faveur.

A mes parents...

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 GÉNÉRALITÉS SUR LA TRANSITION DE SPIN DANS LES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES BISTABLES	6
1.1 APERÇU HISTORIQUE SUR LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN	6
1.2 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SOLIDES A TRANSITION DE SPIN	8
1.2.1 THÉORIE DU CHAMP DE LIGAND	8
1.2.2 DIAGRAMME DE TANABE-SUGANO : MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS EXCITES	11
1.2.3 INTERACTIONS INTRAMOLÉCULAIRES ET DIAGRAMME DE CONFIGURATION VIBRONIQUE	13
1.3 PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES	15
1.4 INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES ET NOTION DE COOPÉRATIVITÉ	17
1.5 PHENOMENES PHOTO-INDUITS : EFFET LIESST, LIESST-INVERSE ET CYCLE LITH	19
1.5.1 EFFET LIESST	19
1.5.2 RELAXATION THERMIQUE	21
1.5.3 EFFET LITH	24
1.6 VISUALISATION DE LA COMMUTATION MOLÉCULAIRE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	25
1.7 MODÉLISATION DES SYSTÈMES A TRANSITION DE SPIN	28
1.7.1 MODÈLE DE WAJNFLASZ ET PICK	29
1.7.2 MODÈLE DE SLICHTER ET DRICKAMER	32
1.7.3 MODÈLE DE SORAI ET SEKI	33
1.7.4 MODÈLE DE ZIMMERMANN ET KÖNIG	35
1.7.5 MODÈLE DE SPIERING	37
1.7.6 MODÈLE SPIN-PHONON	37
1.7.7 MODÈLE MÉCANO-ÉLASTIQUE	39
1.7.8 MODÈLE ANHARMONIQUE	41
1.8 MODÈLE ÉLECTRO-ÉLASTIQUE GÉNÉRAL POUR L'ÉTUDE DES SOLIDES À TRANSITION DE SPIN	42
1.8.1 PRÉSENTATION DU MODÈLE POUR UN RÉSEAU À 2 DIMENSIONS	42
1.8.2 EXPRESSION DES DISTANCES ET DES CONSTANTES ÉLASTIQUES	43
1.8.3 ÉQUIVALENCE ENTRE L'HAMILTONIEN ÉLECTROÉLASTIQUE ET L'HAMILTONIEN TYPE ISING	45
1.8.4 VERSION HOMOGENÈME DU MODÈLE ÉLECTROÉLASTIQUE ET DÉRIVATION DE L'HAMILTONIEN DE TYPE ISING	48
1.8.5 SIMULATION PAR LA MÉTHODE MONTE CARLO	50
1.9 CONCLUSION	51

2	ORIGINE ÉLASTIQUE DE L'HYSTÉRÉSIS THERMIQUE ASYMÉTRIQUE DANS LES MATÉRIAUX A TRANSITION DE SPIN : MISE EN ÉVIDENCE D'UNE BRISURE DE SYMÉTRIE	70
2.1	INTRODUCTION	70
2.2	PARAMÈTRES DU MODÈLE ET PROCÉDURE DE MONTE CARLO	71
2.3	PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES	73
2.4	CAS $R_0^{HL} \geq \bar{R}$: ÉVOLUTION THERMIQUE DE LA FRACTION HAUT-SPIN ET DE LA DISTANCE MOYENNE DU RÉSEAU	73
2.5	EFFETS A LONGUE PORTÉE DANS LA COMPÉTITION ENTRE LES INTERACTIONS FERRO-ET ANTI-FERROÉLASTIQUES ET GÉNÉRATION D'UNE FRUSTRATION ÉLASTIQUE	76
2.6	ORGANISATION SPATIALE DES ETATS DE SPIN	78
2.7	ORGANISATION SPATIOTEMPORELLE DES ÉTATS DE SPIN AU COURS DE LA TRANSITION	81
2.8	STABILISATION D'UN PLATEAU INTERMÉDIAIRE AU COURS DU REFROIDISSEMENT ($\bar{R} < R_0^{HL} < R_0^{HH}$)	82
2.8.1	ANALYSE FINE DE L'AUTO-ORGANISATION	87
2.9	AUTO-ORGANISATION ET BRISURE DE SYMÉTRIE	88
2.9.1	ÉTUDE STATISTIQUE DES CHAÎNE HS/BS	89
2.9.2	BRISURE DE SYMÉTRIE DANS LE PLATEAU	90
2.9.3	NATURE CINÉTIQUE DU PLATEAU	92
2.9.4	CARACTÈRE ATTRACTEUR DU PLATEAU	94
2.10	ROBUSTESSE DE L'ATTRACTEUR	96
2.11	STABILISATION D'UNE TRANSITION DE SPIN INCOMPLÈTE	97
2.11.1	ANALYSE SPATIO-TEMPORELLE : MISE EN ÉVIDENCE D'AUTO-ORGANISATION ET BRISURE DE SYMÉTRIE	99
2.11.2	COMPORTEMENT DE LA FRACTION DE SPIN RÉSIDUELLE : RE-ENTRANCE	101
2.12	CAS $R_0^{HL} \leq \bar{R}$: APPARITION D'UN PLATEAU INTERMÉDIAIRE AU COURS DU CHAUFFAGE	103
2.13	CONCLUSION	109
3	ÉTUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLIDES A TRANSITION DE SPIN	116
3.1	INTRODUCTION	116
3.2	MODÈLE ÉLECTRO-ÉLASTIQUE SOUS PRESSION	117
3.2.1	RÉSEAU HOMOGENÈ : DÉRIVATION DES DISTANCES D'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA PRESSION	118
3.2.2	EXPRESSIONS DES PARAMÈTRES D'INTERACTION DANS LE MODÈLE D'ISING	119
3.3	HAMILTONIEN ÉLECTRO-ÉLASTIQUE EFFECTIF SOUS PRESSION	120
3.4	EXPRESSIONS DES CONSTANTES ÉLASTIQUES ET DES LONGUEURS DE LIAISON SOUS PRESSION	121
3.5	APPROCHE ÉLASTIQUE ANALYTIQUE PRÉDICTIVE	122
3.6	PROCÉDURE MONTE CARLO	124

3.7	PARAMÈTRES DE SIMULATION	125
3.8	TRANSITIONS THERMIQUES SOUS PRESSION	125
3.9	CAS CONVENTIONNEL D'UNE TRANSITION SOUS PRESSION	126
3.9.1	CONFIGURATION DE SPIN SOUS PRESSION	129
3.10	CAS NON-CONVENTIONNEL D'UNE HYSTÉRÉSIS PERSISTANTE	131
3.10.1	TRANSITION DE PHASE RÉ-ENTRANTE INDUITE PAR LA PRESSION	135
3.10.2	CAS NON-CONVENTIONNEL D'UNE DOUBLE TRANSITION INDUITE PAR LA PRESSION	140
3.11	STRUCTURE EN BANDES SUIVANT LES DIRECTIONS X ET Y INDUITE PAR L'EFFET DE L'ANISOTROPIE	144
3.12	PIEZO-COMMUTATION ISOTHERME	147
3.12.1	CAS CONVENTIONNEL DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR L'HYSTERESIS THERMIQUE	147
3.12.2	CAS DE LA BARO-COMMUTATION EN DEUX ÉTAPES	150
3.13	CONCLUSION	152
4	ISOMORPHISME ENTRE LE MODÈLE ÉLECTROÉLASTIQUE ET LE MODÈLE DE TYPE ISING AVEC UNE COMPÉTITION DES INTERACTIONS : GÉNÉRATION ÉLAS- TIQUE D'ÉTATS DE SPIN AUTO-ORGANISÉS	160
4.1	INTRODUCTION	160
4.2	MODÈLE HOMOGENÈ ET HAMILTONIEN DE TYPE ISING FRUSTRE	161
4.3	CAS DES CONSTANTES ÉLASTIQUES SECONDS VOISINS FAIBLES ($B \ll A$) ET EF- FET DES INTERACTIONS ÉLASTIQUES PROCHES VOISINS À COURTES PORTÉE . .	163
4.3.1	CAS DE LA TRANSITION GRADUELLE	163
4.3.2	CAS DE LA TRANSITION EN DEUX ÉTAPES ET AUTO- ORGANISATION DES ÉTATS DE SPIN	165
4.3.3	BRISURE DE SYMÉTRIE	169
4.3.4	CAS DE LA TRANSITION DE SPIN INCOMPLÈTE ET ÉTAT BS CACHÉ	171
4.3.5	DIAGRAMME DE PHASE	175
4.4	FRUSTRATION LE LONG DES DIAGONALES ($B \gg A$)	176
4.4.1	TRANSITION EN DEUX ÉTAPES ET FORMATION DE LABYRINTHES	177
4.4.2	BRISURE DE SYMÉTRIE	182
4.4.3	DIAGRAMME DE PHASE	184
4.5	COMPÉTITION ENTRE LES INTERACTIONS PV ET SV : CAS DES TRANSITIONS MULTIPLES	185
4.5.1	CAS $A=2B$	186
4.5.2	TRANSITIONS EN TROIS ÉTAPES	187
4.5.3	TRANSITION EN QUATRE ÉTAPES	190
4.6	CONCLUSION	196

5	HYSTÉRÉSIS THERMIQUE INDUITE PAR LA LUMIÈRE ET FORMATION DE DOMAI- NES HS ET BS MIS EN ÉVIDENCE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DANS UN MONO- CRISTAL À TRANSITION DE SPIN	202
5.1	INTRODUCTION	202
5.2	PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET STRUCTURALES DU $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	204
5.3	MODÉLISATION ÉLECTRO-ÉLASTIQUE	206
5.4	MÉTHODE DE RÉOLUTION ET CHOIX DE LA DYNAMIQUE	208
5.5	EFFET DE LA FRUSTRATION ET TRANSITION DE SPIN INCOMPLÈTE	209
5.5.1	EFFET DES CONSTANTES ÉLASTIQUES	209
5.5.2	TRANSITION INCOMPLÈTE INDUITE PAR LA FRUSTRATION ÉLASTIQUE . .	210
5.5.3	ORGANISATION SPATIALE DES ÉTATS DE SPIN	211
5.6	INTRODUCTION DE LA LUMIÈRE DANS LA SIMULATION MC	213
5.7	SIMULATION DE LA PHOTOEXCITATION HS \rightarrow BS	214
5.8	CYCLE LITH	216
5.9	CONCLUSION	219
	CONCLUSION GÉNÉRALE	228
	PUBLICATIONS	232

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Découverts, il y a plusieurs décennies, les matériaux à transition de spins présentent de riches et fascinantes propriétés physiques couvrant l'optique, la spintronique, le magnétisme, l'élasticité et la mécanique statistique et qui fait d'eux de potentiels candidats pour des applications technologiques comme dispositifs de stockage de l'information à haute densité, d'actuateurs moléculaires, de capteurs de température et de pression, d'afficheurs thermiques, mais aussi dans la réfrigération magnétique, et la spintronique etc. La particularité de ces matériaux est leur bistabilité aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macroscopique. Les études réalisées sur ces complexes de métaux de transition ont révélé, à l'échelle moléculaire, la présence de deux états de spin ayant des propriétés physiques différentes : un état haut-spin paramagnétique (HS), stable à haute température et un état bas-spin diamagnétique (BS), stable à basse température. La commutation entre ces deux états peut être réalisée par une perturbation extérieure telle que la température, la pression, la lumière, le champ magnétique, ou électrique, la composition chimique etc. Le basculement entre les configurations macroscopiques HS et BS, de manière réversible, conduit le plus souvent à des transitions de phase du premier ordre qui s'accompagnent d'un cycle d'hystérésis. A l'échelle du solide, cette transition stimulée s'accompagne d'un changement de couleur et d'une importante variation du volume, due à un fort changement du volume moléculaire à la transition. Pour la plupart des applications, la bistabilité doit se produire autour de la température ambiante et doit être associée à une fonction de réponse, par exemple optique ou magnétique révélant l'état du système. Toutefois, la compréhension du phénomène de transition de spin et celle des propriétés physiques associées constitue encore un défi majeur pour la communauté scientifique, en dépit d'un certain nombre d'avancées, et permettra à terme de proposer des systèmes fonctionnels et innovants pour l'électronique moléculaire.

Le présent document fait l'état de mes travaux de recherches qui concernent la modélisation théorique de la dynamique spatiotemporelle dans les matériaux à transition de spin. Cette étude théorique est basée en partie sur les résultats expérimentaux obtenus dans l'équipe P2MC sur l'étude des transitions de phases du 1er ordre, thermo-induites dans des monocristaux à transition de spin. L'objectif est de tirer profit des comportements expérimentaux et de proposer des modèles théoriques en vue d'arriver à mettre en évidence les différents mécanismes physiques permettant d'expliquer les propriétés thermiques et temporelles des monocristaux à transition de spin lors de leurs transformations entre les états haut-spin et bas-spin.

Le premier chapitre de la thèse traite des généralités sur le phénomène de transition de spin, — qui depuis la découverte de l'effet LIESST (Light-induced Excited

Spin State Trapping), permettant la commutation par la lumière de l'état BS vers l'état HS à basse température, a accentué les investigations sur leurs propriétés hors équilibre à l'état solide —, ses caractéristiques ainsi que les différents modèles utilisés pour les décrire, partant des approches basées sur la thermodynamique macroscopique, aux modèles élastiques en passant par les modèles microscopiques de type Ising. Un accent particulier sera mis sur la description détaillée du modèle électro-élastique que nous avons utilisé pour étudier les propriétés thermiques et spatiotemporelles d'un réseau carré bi-dimensionnel qui sera suivi par une présentation de la simulation par la méthode Monte Carlo et la définition des paramètres numériques de la simulation.

Dans le deuxième chapitre, les résultats de mes simulations sur les propriétés thermodynamiques de ces systèmes bistables en utilisant le modèle électro-élastique dans sa version la plus générale sont exposés. Dans ce deuxième chapitre, nous avons étudié l'effet du désaccord de paramètre de maille entre les états HS, BS et HS-BS au cours de la transition thermique. Les simulations à ce niveau ont permis en variant un seul paramètre de contrôle (la distance HS-BS à l'équilibre) de mettre en évidence (i) des transitions de spin du 1er ordre avec une large hystérésis attribuée aux effets élastiques à longue portée, (ii) une hystérésis asymétrique avec une double transition apparaissant uniquement sur la branche de refroidissement ou seulement sur la branche de chauffage liées à l'existence d'une frustration élastique discriminante dans le réseau qui n'agit que lors de la transition. Les doubles transitions avec un plateau intermédiaire qui ont été mises en évidence montrent une auto-organisation des états de spin sous forme de chaînes, attribuées à l'émergence d'interactions élastiques antagonistes et directionnelles dans le réseau. L'analyse de la transformation dans le plateau au cours du refroidissement démontre que le processus élastique qui gouverne l'organisation spatiale des états de spin est accompagné par une brisure de symétrie. Par ailleurs, des effets cinétiques sont identifiés au cours de la transition thermique conduisant, en fonction du paramètre de contrôle, à des états de spin piégés qui débouchent sur des transitions incomplètes.

Dans le troisième chapitre, le modèle électro-élastique dans sa version la plus générale a été étendu aux effets de pression permettant d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux originaux parmi lesquels : (i) l'effet de pression classique diminuant la largeur d'hystérésis, (ii) les cas non conventionnels avec une pression qui provoque un comportement non monotone de la largeur d'hystérésis, (iii) un effet ré-entrant, ainsi que (iv) des doubles transitions accompagnées de divers types d'auto-organisation d'état de spin dans les régions du plateau. Ces comportements liés à la compétition des interactions à courte et à longue portée, s'accompagnent d'une augmentation linéaire de la température de transition sous l'effet de la pression associée à l'augmentation de l'énergie du champ de ligand effectif renormalisé par la pression. Cette version générale du modèle a également permis de traiter l'effet de l'anisotropie dans le comportement des paramètres de mailles, sur les

propriétés thermiques et spatiotemporelles. Dans le cas particulier où la pression induit une transition en deux étapes, par suite de compressibilités linéaires différentes dans les directions x et y , une organisation spatiale parfaite des états de spins sous forme de bandes HS et BS alternées suivant la direction longitudinale ou transversale différente de celle observée dans le cas où la pression est isotrope (formation de labyrinthes) a été identifiée et analysée. La piezo-commutation isotherme a aussi été discutée dans cette partie en considérant le cas conventionnel où la pression induit une transition graduelle et une double transition afin de voir les conditions de baro-commutation ainsi que la transformation du réseau au cours de la transition induite par l'application d'une pression isotrope.

Dans le quatrième chapitre du manuscrit, nous avons mis en place une nouvelle approche de type champ moyen du modèle électro-élastique basée sur un traitement homogène de la partie élastique et qui nécessite moins de temps de calcul que le modèle électro-élastique général (50 fois plus rapide). La résolution du modèle homogène par la méthode Monte Carlo a permis de reproduire un certain nombre de résultats expérimentaux parmi lesquels, les transitions de spin multi-étapes composées de deux, trois ou quatre plateaux avec une riche et parfois complexe auto-organisation des états de spins au niveau de ces derniers sous forme (i) de structures anti-ferroélastiques en damier ("chekerboard"), (ii) en bandes ("stripes") formées d'une alternance de chaînes HS et BS ferroélastiques, (iii) d'alternance de chaînes HS (ou BS) ferro- et anti-ferroélastiques. Ce modèle, qui génère naturellement des interactions ferro à longue portée et antiferro à courte portée, a aussi permis de mettre en évidence dans certains cas, de l'existence d'un état bas spin stable caché comme cela est souvent observé expérimentalement.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'apparition et de stabilisation des états BS stables cachés mis en évidence dans le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par mesures photomagnétiques et par microscopie optique sous éclairage. Pour ce faire, nous avons étendu le modèle électro-élastique pour inclure l'effet de la lumière au niveau des taux de transition de l'algorithme de Métropolis de la technique Monte Carlo. Ensuite, nous avons simulé l'effet LIESST (light-induced excited spin state trapping) inverse et l'effet LITH (light-induced thermal hysteresis) inverse observés expérimentalement dans ce composé au cours de la transition de HS à BS. En introduisant l'effet de la lumière dans le modèle électro-élastique, nous avons réussi à reproduire de manière qualitative les processus de photoexcitation à basse température et de transition thermique photo-induite (cycle LITH). L'analyse des différents comportements spatio-temporels a permis d'identifier des processus hors-équilibre caractérisés par une homogénéité de l'organisation spatiale des états de spin (processus non corrélé) pour l'effet LIESST inverse, et thermodynamiques signature d'une transition de phase du premier ordre avec propagation de domaines confortant les observations de microscopie optique pour les transitions à l'équilibre et pour l'effet LITH.

Mes travaux de recherche ont conduit à la publication de quatre (4) articles dont je suis le premier auteur (plus un en cours de révision à Physical Review B) et de cinq (5) autres où j'apparais comme co-auteurs dans les revues internationales à comité de lecture : Journal of the Physical Society of Japan 89, 014004 (2020), Symmetry 13, 828 (2021), Journal of Applied Physics 129, 153901 (2021), Journal of Physical Chemistry Chemical Physics 24, 12870-12889, (2022) (voir annexe publications).

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LA TRANSITION DE SPIN DANS LES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES BISTABLES

Les complexes de coordination à base de métaux de transition de configuration $3d^4 - 3d^7$ sont connus pour présenter une transition de spin réversible entre l'état haut-spin (HS) et l'état bas-spin (BS) sous l'influence d'une perturbation extérieure et qui s'accompagne d'une variation de volume et de changement de couleur. Dans la suite, nous allons présenter quelques généralités sur le phénomène de transition de spin dans les solides moléculaires commutables.

1.1 . APERÇU HISTORIQUE SUR LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN

Les travaux sur les systèmes à transition de spin ont d'abord commencé dans les années 30 (entre 1931-1933) avec Livio Cambi et ses collaborateurs qui ont étudié les propriétés magnétiques d'une série de complexes de Fe(III)N,N-dialkyl dithiocarbamates. Leurs investigations révèlent une forte variation de quelques moments magnétiques effectifs à température ambiante. Cette observation les a conduits à mesurer μ pour quatre températures, 84, 194, 291 et 350 K. Les résultats obtenus comparés avec la loi de Curie-weiss montrent une anomalie qui laisse supposer à un passage sous l'effet de la température entre deux configurations d'ions fer [1-4]. Les études pour tenter de comprendre ce comportement surprenant mis en évidence par Cambi et al. poussent les chercheurs à mener des investigations dans ce sens. D'abord en 1937, Pauling [5] et ses collaborateurs publient un article dans lequel ils étudient les susceptibilités magnétiques de deux catégories de complexes d'hémoglobine (hème) à base de Fe(II) et de Fe(III) en solution et tentent d'expliquer le phénomène par une différence des liaisons intramoléculaires. Ils ont observé aussi que les états de spin de ces complexes étaient sensibles à la nature de leurs ligands axiaux. Plus tard la notion d'équilibre entre deux configurations magnétiques est évoqué notamment avec les travaux de Orgel [6] qui suggéra un possible équilibre des états de spin comme une explication du comportement magnétique anormal observé quelques années plutôt et qui coïncide en ce moment avec l'acceptation généralisée par la communauté des chimistes de coordination de la valeur de la théorie des champs de ligands [7, 8] pour comprendre la stabilité, la réactivité et la structure ainsi que les propriétés spectrales et magnétiques des composés de

métaux de transition.

L'augmentation de l'intérêt porté sur l'étude de la transition de spin se poursuit. En 1960, le premier complexe à transition de spin à base de Co(II) fut observé par Bush et collaborateurs [9, 10]. Ensuite, en 1964, Baker et al. [11] ont trouvé le premier complexe de fer(II) polycristallin présentant une transition de spin dépendant de la température, le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen=phénantroline) [12]. Cela marque le début de recherches très actives sur le phénomène rencontré aussi bien à l'état solide qu'en solution. Ces études se poursuivent avec la spectroscopie Mössbauer qui a joué un rôle central dans le développement et la compréhension du phénomène de la transition de spin [13, 14].

En effet, le changement d'état de spin observé par Cambi et al. entre un état à 5 électrons non appariés localisés sur les cinq orbitales 3d à haute température et un état à 1 électron non apparié localisé sur les orbitales 3d inférieures à basse température s'est avéré être présent dans un certain nombre de composés de coordination octaédriques $3d^4$ à $3d^7$. Les années passant, la plupart des exemples rapportés traitent de composés contenant du fer (II) [15], du fer (III) [16] ou du cobalt (II) [17], moins fréquemment des exemples sont trouvés avec du cobalt (III) [18] et du magnésium (III) [19]. La première transition de spin thermique dans les composés de chrome(II) a été rapportée en 1989 [20]. Un phénomène comparable est observé dans certains composés de nickel(II) avec une sphère de coordination plane carrée ou tétraédrique où le changement de multiplicité de spin (de singulet à triplet) entraîne généralement un réarrangement géométrique important que le processus était considéré comme un changement de configuration [21]. À cette époque aussi les premières études sur les systèmes de dithiocarbamate de fer(III) ont été étendues à l'influence de la pression sur l'état de spin dans les systèmes à transition de spin. Il s'agissait de la première application de cette technique au phénomène de transition de spin et qui met en exergue la stabilisation de la configuration bas spin sous l'effet de la pression appliquée [22–25]. Ce n'est que dans les années 80, que la communauté scientifique s'est rendu compte que les composés à transition de spin pouvaient être utilisés dans l'électronique moléculaire comme éléments actifs dans les dispositifs de mémoire, d'affichage, de détection, d'actuation etc [26–34]. mais aussi dans le domaine de la réfrigération magnétique [35].

En 1984, il a été constaté qu'une irradiation par la lumière verte pouvait faire commuter l'état bas spin (BS) vers l'état haut spin (HS) qui a une longue durée de vie en dessous de 50 K, et qu'une irradiation par une lumière rouge fait basculer le système de l'état HS vers l'état BS. Depuis lors, l'étude des systèmes à transition de spin s'est accentuée notamment avec les complexes à base de Fe(II) à l'état solide [36–38]. Dans les années 1990 à 2000, des progrès ont été obtenus sur l'étude des mécanismes photo-induits dans les complexes à transition de spin $[\text{Fe}(\text{NCSe})]$ avec l'obtention d'un cycle d'hystérésis induit par la lumière (cycle LITH). En effet, le cycle LITH émane de la compétition entre les processus de photo-excitation

(passage de l'état BS vers l'état HS) et de relaxation thermique (passage de l'état HS vers l'état BS) dont les premières expériences furent réalisées par les groupes de Versailles et de Bordeaux [39]. D'autres mécanismes, comme le LIOH (light-induced optical hystérésis), le LIPH (light-induced pressure hysteresis) [40, 41] où la lumière induit une hystérésis optique ou une hystérésis avec la pression ont aussi été mis en évidence. Au même moment, l'observation de la transition de spin par microscopie optique (MO) initiée d'abord par Jęftic et Hauser [42] sur des monocristaux $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (où ptz=1-n-propyltétrazole) large a montré le rôle important du caractère thermochrome de ces matériaux. Récemment, Varret et al. ont reporté sur ce même composé l'existence d'une séparation de phase induite par la lumière, caractérisée par une nucléation et une croissance sous forme de domaines [43, 44]. Utilisant cette propriété, Chong et al. [45] ont révélé l'existence de contraintes mécaniques inhomogènes qui accompagnent la variation du volume au cours de la transition de spin provoquant des fissures irréversibles dans les cristaux. Ogawa et al. [46] ont rapporté ces caractéristiques inhomogènes durant la photo-excitation du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic=2-picolyamine) en utilisant une impulsion laser femtoseconde (fs).

Plus tard, il a été démontré qu'un piégeage de l'état de spin excité photo-induit similaire au LIESST est également possible avec des rayons X "durs" (HAXIESST) ou "doux" (SOXIESST) comme source d'excitation [47]. Toujours dans la compréhension des comportements des système à transition de spin, Zarembowitch et Boillot et al. [48] ont mis en exergue avec succès une nouvelle approche en agissant directement sur le ligand pour provoquer la transition de spin. La méthode consiste à modifier la configuration spatiale du ligand photosensible en l'irradiant avec la lumière. Et cette modification déclenche ainsi la conversion de spin. Tout récemment, ce processus (photo-isomérisation) connu sous le nom de LD-LISC (Light Driven-Light induced Spin change) a été utilisé pour induire la transition de spin et les résultats ont mis en évidence une photo-commutation à température ambiante [49–51].

Ces dernières années, la recherche sur les matériaux à transition de spin à l'état solide s'est également orientée vers la combinaison de la transition de spin avec d'autres propriétés physiques ou chimiques (cristaux liquides, propriétés de gel, poreuses, core-shell, conductivité électrique, photo-luminescence, fluorescence, etc), qui ouvre la voie vers de nouvelles générations de matériaux multifonctionnels qui peuvent être utilisés dans différents domaines tels que la séparation, la catalyse, la détection (gaz, pression, couleur etc) et l'administration de médicaments [32, 52–61].

1.2 . STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SOLIDES A TRANSITION DE SPIN

1.2.1 . THÉORIE DU CHAMP DE LIGAND

C'est au début des années trente que Bethe (1929) [62] puis Van Vleck (1932) [7, 8] ont montré que les propriétés magnétiques des ions dans un solide sont modifiées par les interactions électrostatiques avec l'environnement. En effet, dans les complexes de métaux de transition de configuration électronique comprise entre $3d^4$ et $3d^7$ (chrome, manganèse, fer et cobalt etc), l'ion métallique central est généralement entouré d'atomes d'azote (N) dans une symétrie octaédrique O_h (figure 1.1). Le cas des complexes de métaux de transition à base de Fe(II) de configuration $3d^6$ est le plus étudié dans la littérature. Un exemple simple de réseau à transition de spin est présenté dans la figure 1.1. Dans ces composés, les cinq orbitales "d" (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) du fer (II), de même énergie, sont déstabilisées par le champ de ligand provoquant ainsi leur éclatement en deux sous niveaux : le premier sous niveau est associé aux trois orbitales triplement dégénérées, d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} de symétrie t_{2g} et le deuxième sous niveau est attribué aux deux orbitales doublement dégénérées, $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} de symétrie e_g (voir figure 1.2). Selon l'intensité du champ de ligand, $\Delta = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$, l'ion métallique peut être dans l'état diamagnétique bas spin (BS, $e_g^0 t_{2g}^6$) de spin total $S = 0$ ou paramagnétique haut spin (HS, $e_g^2 t_{2g}^4$) avec $S = 2$ selon que l'énergie du champ de ligand ($\Delta = 10Dq$) est plus forte ou plus faible que l'énergie d'appariement des électrons. Dès lors, l'état de spin résultant émerge alors de l'équilibre entre l'énergie nécessaire pour occuper tous les niveaux $3d$ afin de maximiser l'état de spin (règle de Hund) et l'énergie moyenne de la répulsion coulombienne des électrons d . Dans le cas où l'énergie du champ de ligand est comparable à l'énergie d'appariement des électrons ($\Delta \sim \pi$), une transition de spin réversible entre les états HS et BS est possible sous l'influence de la température, la pression, la lumière, du champ magnétique ou électrique si les deux énergies précédentes sont de l'ordre de $k_B T$.

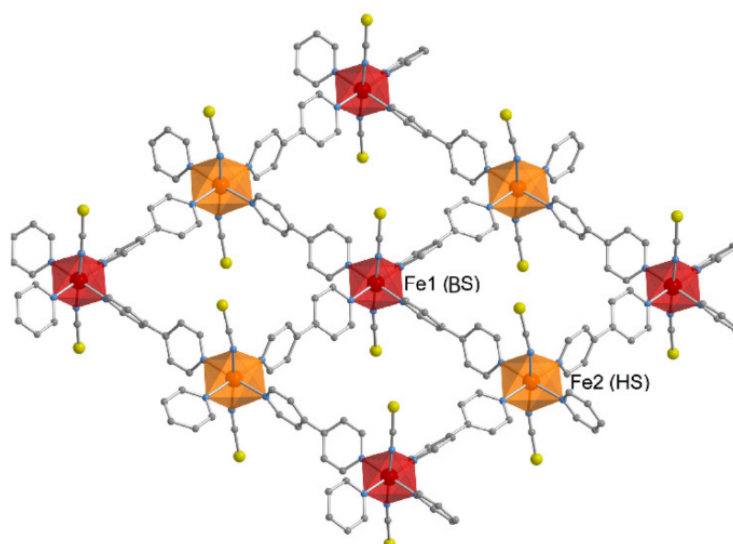


Figure 1.1 – Réseau 2D d'un complexe de transition de spin à base d'ions Fe(II) entouré de ligands dans un environnement octaédrique adapté de la référence [63].

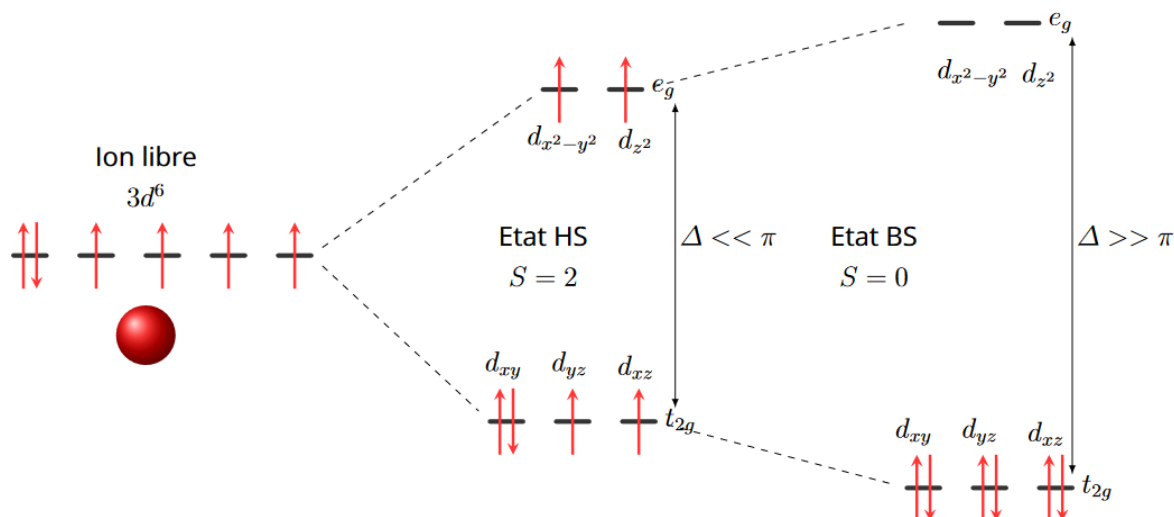


Figure 1.2 – Levée de dégénérescence des orbitales "d" d'un ion Fe(II) lié à six atomes d'azote en symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états fondamentaux HS et BS.

Les orbitales "d" du métal de transition, obtenues à partir des harmoniques sphériques des états monoélectroniques de l'ion libre soumis au potentiel central, sont représentées dans la figure 1.3.

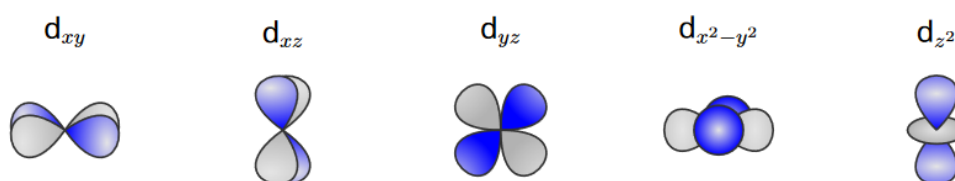


Figure 1.3 – Représentation des cinq orbitales atomiques "d" du niveau e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) dirigées suivant les axes et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) suivant les bissectrices. Ces orbitales sont obtenues à partir des harmoniques sphériques des fonctions d'onde monoélectroniques.

Pour décrire l'ion fer (II) dans une symétrie octaédrique, on considère l'hamiltonien total H_{tot} du système qui intègre H_0 représentant l'Hamiltonien de l'ion

libre soumis au potentiel central, H_{e-e-} la corrélation électron-électron non central, H_{cc} l'effet du champ cristallin et H_{so} correspondant au couplage spin-orbite. L'expression de l'Hamiltonien est donnée par l'équation (1.1),

$$H_{tot} = H_0 + H_{e-e-} + H_{cc} + H_{so}. \quad (1.1)$$

Lorsqu'il est isolé, l'ion Fe(II) est invariant par rotation d'un angle quelconque et cette invariance résulte de l'isotropie de l'espace. Il appartient au groupe de rotation infini $SO(3)$ avec S pour spécial, O pour orthogonal et 3 la dimension de l'espace. Les états propres d'un tel système sont représentés par les termes spectraux $(^{2S+1})L$. Lorsque l'ion Fe(II) est complexé dans une symétrie octaédrique, ses niveaux d'énergie se voient influencés par le champ de ligands et la résolution de l'Hamiltonien H_{tot} se fait en considérant deux situations : la première situation correspond à $H_{cc} \ll H_{e-e-}$ et le second cas à $H_{cc} \gg H_{e-e-}$. Pour le cas $H_{cc} \ll H_{e-e-}$, dans le cadre de la théorie des groupes et en l'absence de couplage spin-orbite, l'effet du champ cristallin qui est traité comme une perturbation sur les états propres de l'ion Fe(II) libre provoque un abaissement de la symétrie de ces états ($(^{2S+1})L$). Si on prend l'exemple du terme fondamental 5D représenté par la représentation irréductible $D^{(2)}$ (on s'intéresse uniquement ici à la décomposition de la partie orbitale), il donne deux sous niveaux de symétrie $^5T_{2g}$ avec les états de base d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} et 5E_g qui admet comme états de base, les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 suite à la levée partielle de la dégénérescence. Pour le deuxième cas $H_{cc} \gg H_{e-e-}$, on traite le champ cristallin comme une perturbation sur les états monoélectroniques de l'ion libre soumis au potentiel central et d'après la théorie des groupes la symétrie des orbitales t_{2g} et e_g sera abaissée également [64]. En tenant compte du couplage spin-orbite, les états d'énergie du système seront davantage perturbés, ce qui conduit à une nouvelle levée de dégénérescence qui introduit une anisotropie magnétique (zero-field-splitting) observée très souvent dans les mesures magnétiques à basse température [65]. Souvent une levée supplémentaire de la dégénérescence peut spontanément se produire et qui est associée à une faible distorsion du réseau suite à des instabilités électroniques. Toutefois le couplage spin-orbite peut empêcher dans certains cas la distorsion Jahn-Teller [66, 67] de se produire. La représentation de l'énergie de tous les états en fonction de la force du champ de ligand est donnée par le diagramme de Tanabe-Sugano [68].

1.2.2 . DIAGRAMME DE TANABE-SUGANO : MISE EN ÉVIDENCE DES ÉTATS EXCITÉS

Dans un solide ou un cristal, les interactions électroniques d'un ion métallique avec son environnement octaédrique modifient la symétrie et l'énergie des états propres de l'ion central métallique. En effet, l'étude de la symétrie des états due à ces interactions permet de prévoir les propriétés magnétiques de l'état fondamental mais également des états excités permettant ainsi l'interprétation des expériences [68]. La règle de Hund permet ainsi de déterminer le fondamental.

Mais cette règle n'est pas applicable qu'aux états excités. Les travaux de Yukito Tanabe et Satoru Sugano [68–70] sur l'origine des bandes et raies d'absorption des ions complexes octaédriques normaux dans lesquels les ions métalliques centraux appartiennent aux éléments du groupe du fer a permis de mettre en évidence les états électroniques excités des complexes des ions métalliques. Ils utilisèrent la théorie du champ cristallin et la méthode de Giulio Racah [71, 72] basée sur les calculs d'intégrales bi-électroniques (combinaisons d'intégrales) de Slater appelé paramètre de Racah (A, B, C) pour classer les niveaux d'énergie en vue d'expliquer les spectres d'absorption des complexes octaédriques d'une façon plus quantitative. La figure 1.4 correspond au diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration $3d^6$ de l'ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique. En effet, d'après la théorie du champ cristallin, les $(2S+1)L$ termes spectraux de l'ion libre soumis au champ de ligand octaédrique sont scindés suivant la symétrie octaédrique. Le diagramme de Tanabe-Sugano permet de répertorier tous les états d'énergie aussi bien de l'ion isolé que l'ion dans le champ octaédrique selon leur symétrie en fonction de la force du champ de ligand Δ . Lorsque le champ est faible, on a un état HS (${}^5T_{2g}$) comme état fondamental découlant de l'état fondamental 5D de l'ion libre. Plus le champ augmente, l'énergie de l'état BS (1A_1) basé sur le terme 1I de l'ion libre diminue et devient l'état fondamental au delà de Δ_{crit} .

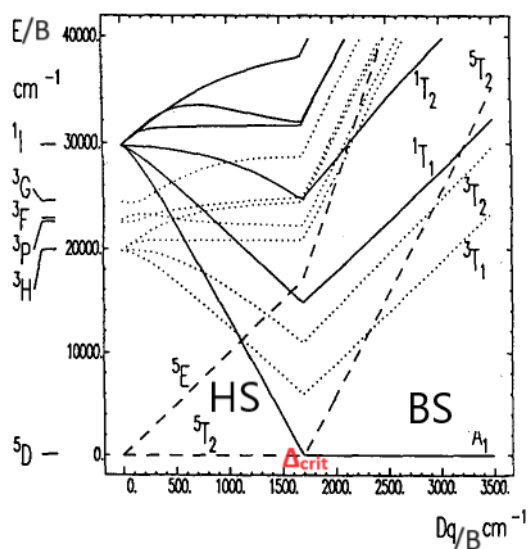


Figure 1.4 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un complexe de configuration d^6 , $B = 1058 \text{ cm}^{-1}$, Δ/B et E/B en cm^{-1} adapté de [73, 74].

En effet, le diagramme de Tanabe-Sugano permet de suivre l'évolution énergétique des niveaux quelle que soit la force du champ de ligands et de remonter de manière quantitative aux paramètres Δ et B , chose qui est impossible avec la théorie du champ cristallin. Toutefois, il n'est pas suffisant pour expliquer toutes les propriétés magnétiques des ions Fe(II) (les bandes à transfert de charge) puisqu'il

ne donne que seulement les énergies des états excités par rapport à celles de l'état fondamental correspondant.

1.2.3 . INTERACTIONS INTRAMOLÉCULAIRES ET DIAGRAMME DE CONFIGURATION VIBRONIQUE

Les propriétés des complexes de métaux de transition dépendent de la force du champ de ligand qui est liée non seulement à sa nature mais également à la distance entre le métal et le ligand. L'équation (1.2) exprimant la relation entre le champ de ligand Δ et la distance métal-ligand (r_{Fe-N}) est donnée par

$$\Delta(r) = \frac{\mu}{r^6} \quad (1.2)$$

où, μ correspond au moment dipolaire du ligand. A ce stade, $\Delta(r)$ peut être déterminé (expérimentalement) pour un ligand donné par rapport à la distance à l'équilibre r_0 correspondant à la longueur de la liaison métal-ligand de l'état fondamental considéré en utilisant l'expression de l'équation (1.3).

$$\Delta(r) = \Delta(r_0) \frac{r_0^6}{r^6} \quad (1.3)$$

D'après (1.3), pour les états fondamentaux HS et BS, les énergies des états excités peuvent aussi être calculées en fonction de la distance $Fe - N$. Des études par RX sur des complexes à base de Fe(II) donnent en cours de transition de l'état BS vers l'état HS et vice versa, une variation des distances métal-ligand entre $\sim 2.0 - 2.2 \text{ \AA}$ [4, 75, 76] représentant une augmentation de la longueur de la liaison $Fe - N$ dans l'état HS $\sim 10\%$ due au peuplement des orbitales antiliantes e_g . En effet, dans l'état HS, les deux orbitales, $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , étant occupées, la densité électronique repousse les orbitales du ligand favorisant par conséquent l'augmentation de la longueur de la liaison métal-ligand. Par contre, dans l'état BS dont seules les trois orbitales du niveau t_{2g} sont occupées, le système favorise le transfert d'électron vers le ligand renforçant la liaison métal-ligand. Il en résulte ainsi au cours de la transition entre BS et HS, une variation du volume de la sphère de coordination de l'ordre de 30% [76] alors que celle de la maille élémentaire est de $\sim 4 - 5\%$ seulement [77, 78]. Cette importante différence de variation de volume résulte de la structure cristalline moléculaire qui absorbe une grande partie de l'expansion du volume moléculaire sous la forme de réorientations des ligands et d'autres degrés de liberté locaux qui n'affectent pas le volume de la cellule élémentaire et induit par conséquent une distorsion du réseau. Cette variation de la distance et du volume moléculaire au cours du changement des états de spin, soit par expansion ou contraction est accompagnée par ailleurs par des phénomènes vibratoires qui caractérisent chaque état de spin. Ces vibrations se traduisent à travers le couplage vibronique associant les degrés de liberté des structures électroniques (noyau + électron) et vibrationnelles de la molécule. Des études par spectroscopie Infrarouge et Raman montrent une différence des fréquences des

modes de vibration entre les états HS et BS. Par exemple, dans un octaèdre FeN_6 , les fréquences des modes vibrationnels d'élongation ω_{Fe-N} sont plus importantes dans l'état BS que dans l'état de HS avec un rapport des fréquences, $\frac{\omega_{Fe-N}^{BS}}{\omega_{Fe-N}^{HS}}$, qui varie entre 1,1 à 1,9 [79, 80]. Une autre source précieuse d'informations est l'étude de la dépendance thermique des spectres IR. L'analyse de ces spectres montre une nette augmentation de la fréquence d'élongation ion-ligand centrale dans la gamme proche infrarouge d'environ 250 cm^{-1} pour l'état fer(II) HS à environ 400 cm^{-1} pour l'état fer(II) BS. Les modes d'élongation N-C autour de 2000 cm^{-1} sont une sonde sensible pour de nombreux systèmes à transition de spin à base de fer (II) lié à des ligands NCS ou NCS_e via les atomes d'azote, car le passage de l'état HS à l'état BS déplace la bande d'environ 40 cm^{-1} vers les hautes fréquences [4, 81]. Pour traduire ces aspects, les états HS et BS sont représentés dans un diagramme de configuration par des puits de potentiel en fonction de la distance métal-ligand r_{Fe-N} (figure 1.5), obtenus dans l'approximation adiabatique.

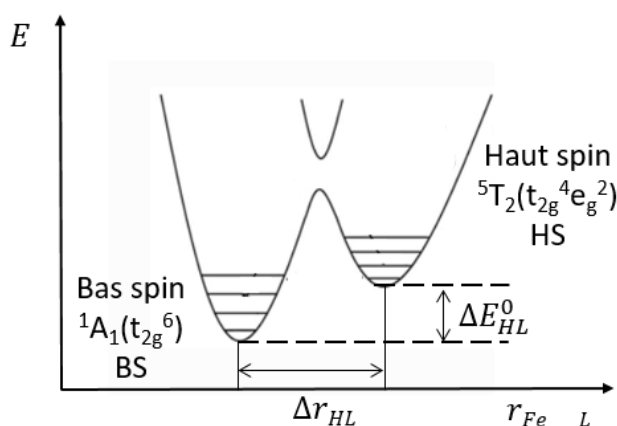


Figure 1.5 – Représentation schématique des puits de potentiel harmoniques pour les états fondamentaux BS et HS d'une molécule à transition de spin de l'ion Fe(II) en fonction de la distance métal-ligand, r_{Fe-N} . Figure adaptée à [4, 82, 83].

En effet, la résolution du problème du couplage vibronique pour une molécule à transition de spin se fait généralement en considérant l'approximation de Born-Oppenheimer qui met en évidence la différence de masse entre le noyau et les électrons. Ces derniers plus légers, ont un mouvement beaucoup plus rapide. Il s'en suit que l'on peut, en première approximation, découpler les deux mouvements et considérer que les électrons suivent adiabatiquement le mouvement du noyau. Ceci permet de résoudre le problème en séparant le mouvement électronique et nucléaire (vibrationnel) sur la base de la différence des échelles de temps de leur dynamique [84, 85]. Le traitement d'abord de la partie électronique (en rapport avec les états HS et BS) pour un noyau fixe (approximation adiabatique) en né-

gligeant l'énergie cinétique vibrationnelle donne les courbes des surfaces d'énergie potentielle (courbes continues de la figure 1.5) et ensuite pour un noyau se déplaçant dans le nuage électronique (ou puits de potentiel des électrons) en supposant un ensemble de N oscillateurs harmoniques donne les niveaux d'énergie vibroniques (figure 1.5). En effet, les états HS et BS sont introduits habituellement dans le couplage vibronique à travers le mode d'oscillation de respiration de la molécule où la coordonnée normale totalement symétrique est fortement couplée aux deux états de spin i.e à la distance métal-ligand [84, 85]. Ce couplage entre l'état de spin et cette vibration effective s'explique par une dépendance de la force du champ cristallin sur la coordonnée vibrationnelle qui introduit un décalage entre les deux puits HS et BS, qui conduit à la présence d'une barrière d'énergie entre les deux états de spin. Pour des complexes avec des ligands appropriés, la barrière d'énergie entre HS et BS qui correspond en thermodynamique à l'énergie de Gibbs (ΔG_{HL}) est comparable à l'énergie thermique, $\Delta E_{HL}^0 = k_B T$ et constitue une condition nécessaire pour favoriser une transition de spin thermique entre les états HS et BS [4, 80, 83].

1.3 . PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

Du point de vue de la thermodynamique macroscopique, le changement d'état de spin est régi par la variation d'enthalpie libre,

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

où, $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ et $\Delta S = S_{HS} - S_{BS}$ correspondent respectivement aux variations d'enthalpie et d'entropie du système au cours de la transition de l'état BS vers HS et qui prennent en compte les contributions électroniques et vibrationnelles données par les équations (1.5) et (1.6),

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vibra}(intra) + \Delta H_{vibra}(inter) \quad (1.5)$$

et

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vibra}. \quad (1.6)$$

Il est à noter que pour la variation d'enthalpie ΔH , la contribution électronique ΔH_{el} est estimée à environ 1000 cm^{-1} par rapport aux contributions vibrationnelles, $\Delta H_{vibra}(intra)$ et $\Delta H_{vibra}(inter)$ qui sont estimées à 100 cm^{-1} et 10 cm^{-1} , respectivement [81, 86]. Cependant, ces ordres de grandeurs restent fortement dépendants de la structure moléculaire et sont donc système-dépendants.

Concernant la variation d'entropie, ΔS où les variations d'entropie de rotation et de translation ne sont pas prises en compte car sont généralement négligeables dans les solides. La contribution électronique lors du passage de BS vers HS, ΔS_{el} , est la somme d'une contribution due au changement du moment spin total (S), ΔS_{el}^{spin} , et d'une contribution liée à la variation du moment orbitaire (L), ΔS_{el}^{orb} . Elle est donnée par les équations (1.7)-(1.9),

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb} \quad (1.7)$$

avec,

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln \frac{(2S + 1)_{HS}}{(2S + 1)_{BS}} \quad (1.8)$$

et

$$\Delta S_{el}^{orb} = R \ln \frac{(2L + 1)_{HS}}{(2L + 1)_{BS}} \quad (1.9)$$

où, $(2L + 1)_i$ et $(2S + 1)_i$ ($i=HS$ ou BS) correspondent aux dégénérescences (multiplicités) de spin et orbitaire des états HS et BS, respectivement et $R = 8,314$ J/mol/K représente la constante des gaz parfaits. Le calcul de S et L donne $S=2$, $L=1$ dans l'état HS ($t_{2g}^4 e_g^2$) et $S=0$, $L=0$ dans l'état BS.

En remplaçant S, L et R par leurs valeurs dans (1.8) et (1.9) et après calcul, on obtient $\Delta S_{el}^{spin} = 13,38$ J/mol/K et $\Delta S_{el}^{orb} = 9,13$ J/mol/K, ce qui donne $\Delta S_{el} = 22,52$ J/mol/K pour une transition de l'état BS (1A_1) vers l'état HS (5T_2), dans le cas d'une symétrie octaédrique parfaite (O_h) [80, 81, 87]. Cependant, dans la réalité, les composés de coordination ont souvent une symétrie qui s'écarte légèrement de la symétrie octaédrique idéale provoquant une baisse de la symétrie qui lève la dégénérescence orbitaire. Ainsi, l'entropie due au terme électronique se réduit à l'entropie liée aux variations de moments de spin : $\Delta S_{el} \simeq \Delta S_{el}^{spin} \simeq 13,38$ J/mol/K. L'entropie vibrationnelle, ΔS_{vibra} , qui est la plus importante contribution représentant environ les trois quarts de l'entropie totale, dépend aussi de deux termes : un premier terme dû aux vibrations intramoléculaires, ΔS_{vibra}^{intra} , et un deuxième terme qui émane des vibrations liées aux interactions intermoléculaires (vibrations du réseau), ΔS_{vibra}^{res} .

Des études calorimétriques effectuées sur des complexes de Fe(II) ont montré des variations d'entropie totale de 48 à 86 J/mol/K. Ce qui conduit à des entropies de vibration comprises entre 34,6 et 72,6 J/mol/K [87, 88]. Les études réalisées par Sorai et Seki [87, 88] ont montré le rôle important de la contribution de l'entropie due aux vibrations intramoléculaires notamment celles liées aux modes d'élongation des longueurs de liaison $F_e - N$, et de distorsion de l'octaèdre $F_e N_6$, qui représente près de la moitié dans la variation de l'entropie vibrationnelle.

La variation d'entropie entre les états HS et BS d'un complexe à transition de spin de fer (II) est reconnue comme la force motrice de la transition de spin induite thermiquement [87, 88]. En effet, lorsque la température augmente, l'entropie (magnétique et vibrationnelle) de l'état HS augmente en raison de sa valeur de spin non nulle et de son caractère doux, ce qui conduit à sa stabilisation thermodynamique, tandis qu'en abaissant la température, l'entropie diminue et l'état diamagnétique BS qui a un caractère rigide est stabilisé par le champ de ligand qui devient plus fort. A l'équilibre thermodynamique $\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = 0$ et par

conséquent, la température de transition, notée $T_{1/2}$, est donnée par :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (1.10)$$

A $T = T_{1/2}$ on a une coexistence des deux états HS et BS dans les mêmes proportions.

1.4 . INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES ET NOTION DE COOPÉRATIVITÉ

Du point de vue microscopique, et à l'échelle moléculaire, le phénomène de transition de spin peut être considéré comme issu d'une interaction vibronique couplant les structures électronique et vibrationnelle de la molécule. Il en résulte la commutation électronique du métal central entre les états BS et HS, qui s'accompagne d'un changement de distances fer-ligands. Toutefois, à l'échelle du solide, la transition de spin est fortement dépendante des interactions intermoléculaires qui définissent le degré de coopérativité (figure 1.6). Dans le cas d'un complexe de Fe(II) en solution, où les molécules sont faiblement liées entre elles, la coopérativité est faible et la conversion de spin suit une statistique de Boltzmann caractérisée par une courbe continue : on parle alors d'une transition graduelle (voir figure 1.7a). Par contre, dans un solide où les atomes de Fe(II) interagissent fortement entre eux à travers des interactions intermoléculaires dues au "packing" cristallin, la transition de spin devient abrupte et pour des interactions encore plus fortes, elle devient du premier ordre avec un cycle d'hystérésis comme le montre la figure 1.7b. Lorsqu'on augmente davantage l'intensité des interactions intermoléculaires, on obtient une transition incomplète avec apparition d'une fraction de spin résiduelle à basse température (figure 1.7a). D'autres types de comportements non-conventionnels peuvent être obtenus notamment les transitions en deux étapes voire en plusieurs étapes (figures 1.7c et 1.7d) qui sont dues à des ions Fe(II) inéquivalents ou à une brisure de symétrie ou bien à une frustration élastique liée à des interactions élastiques antagonistes dans le système.

En effet, un système est dit coopératif lorsque la conversion des atomes ou molécules se fait de manière collective. Localement, chaque conversion d'une molécule à transition de spin constitue une source d'ondes acoustiques qui se propagent dans le cristal et se réfléchissent à la surface, qui en retour sont ressenties par les autres molécules du réseau. Pour les transitions de spin induites par la température, plusieurs molécules peuvent basculer en même temps dans le réseau, chacune produisant des ondes acoustiques se réfléchissant en surface et interférant, conduisant à la génération de contraintes mécaniques à l'intérieur du réseau. Ce mécanisme est à l'origine physique des interactions élastiques à longue portée entre les molécules à transition de spin, qui est clairement directionnel et peut conduire à une compétition des interactions (figure 1.6).

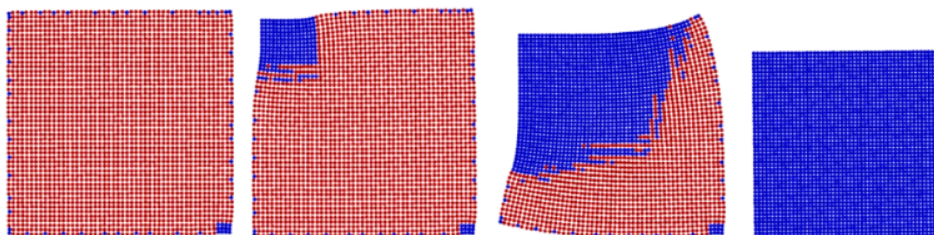


Figure 1.6 – Illustration théorique de la coopérativité dans un réseau 2D dans lequel on a une conversion collective des sites BS (en bleu) dans la phase HS (en rouge) et de phénomène d'avalanche avec une déformation du réseau due aux contraintes mécaniques [89].

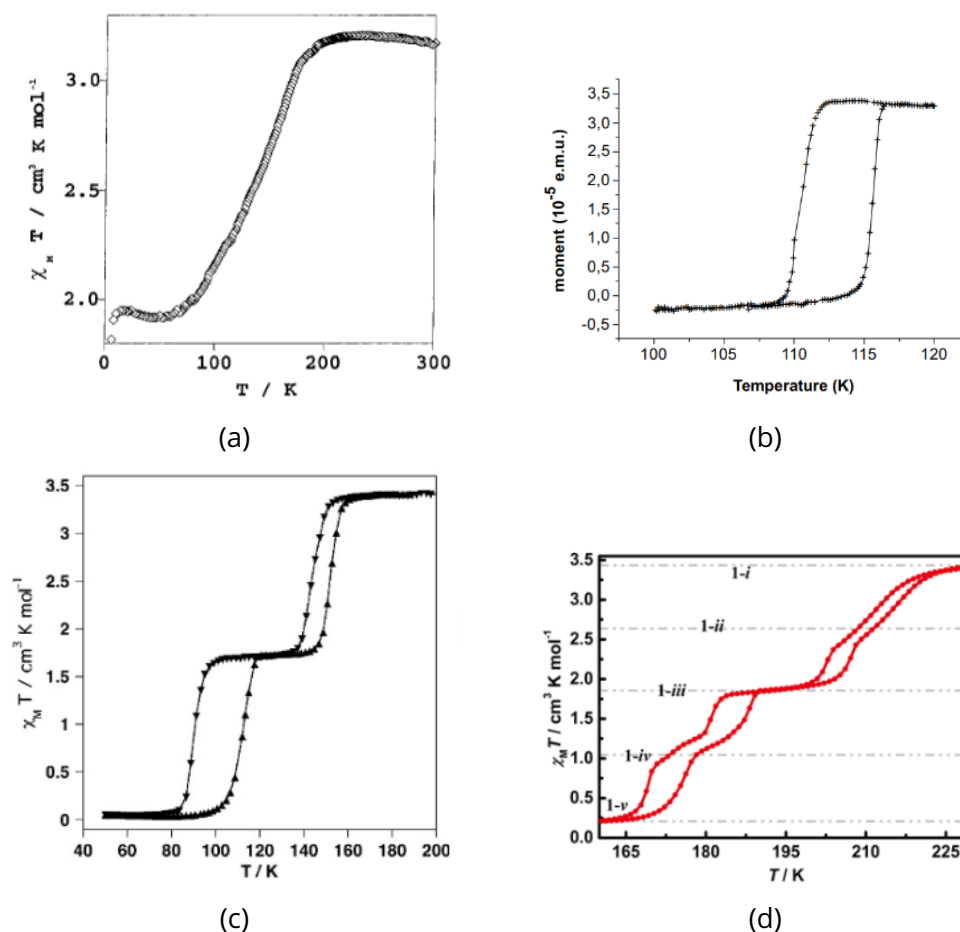


Figure 1.7 – Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique, χ_M . (a) transition graduelle et incomplète, (b) transition du premier ordre avec hystérésis, (c) transition en deux étapes, (d) transition en plusieurs étapes [63, 90–93].

1.5 . PHENOMENES PHOTO-INDUITS : EFFET LIESST, LIESST- INVERSE ET CYCLE LITH

1.5.1 . EFFET LIESST

Une caractéristique importante des matériaux à transition de spin concerne leur bistabilité photo-induite, qui permet la commutation entre les états BS et HS par la lumière. Ce processus moléculaire unique confère aux matériaux solides de nouvelles propriétés hors équilibre qui sont encore à l'étude jusqu'à présent. L'effet LIESST en phase solide a été rapporté pour la première fois en 1984 par S. Decurtins et al. [36, 37] sur le complexe monocristallin $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

Comme il est maintenant bien admis, l'effet LIESST direct, consiste en la commutation des molécules BS à très basse température par irradiation généralement avec la lumière verte à travers un processus dit de Franck-Condon qui se traduit par la population de l'état HS après une relaxation non-adiabatique et non-radiative des états excités de haute énergie [90, 94] (voir figure 1.8). Au cours de la photo-transformation, les distances de réseau augmentent progressivement pour atteindre les distances à l'équilibre de l'état HS. De même, l'irradiation de l'échantillon avec de la lumière rouge à partir de l'état HS métastable piégé à basse température provoque l'effet LIESST inverse [74] qui conduit à peupler l'état BS.

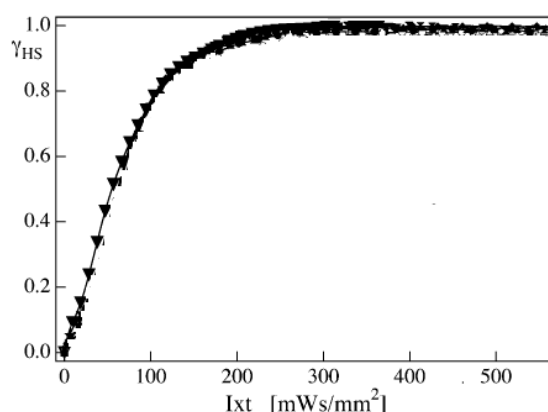


Figure 1.8 – Évolution temporelle de la fraction HS lors du processus de LIESST direct entre les états BS et HS du composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtHO}$ obtenu à 11 K. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 647 \text{ nm}$ avec une intensité $I = 0,8 \text{ mW}/\text{mm}^2$. Figure adaptée de la référence [82, 95].

La figure 1.9 décrit le processus de photo-conversion qui fait intervenir les effets LIESST et LIESST-inverse à travers le diagramme des puits de potentiel des états HS, BS et excités. Le mécanisme de photo-conversion commence par une irradiation du système avec une lumière verte ($\lambda = 450 \text{ nm}$) dans la bande d'absorption de l'état BS (1A_1) qui provoque une transition permise par le spin vers l'un des états excités 1T_1 (ou 1T_2). L'état singulet excité ayant une courte

durée de vie peut rapidement revenir à l'état fondamental 1A_1 ou sous l'effet du processus de Franck-Condon, relaxer de manière non radiative, à partir de 1T_1 (ou 1T_2) vers l'état BS ou l'état HS photo-induit (effet LIEEST) en suivant un double processus inter-système dont le premier correspond à la transition du singulet 1T_1 vers les triplets intermédiaires 3T_2 et 3T_1 , et le second correspond à la transition du triplet 3T_1 vers le quintuplet 5T_2 (HS) où à des températures suffisamment basses, le système reste piégé dans l'état HS métastable photo-induit, de sorte que la barrière d'énergie $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$ entre les puits de potentiel HS et BS séparés de $\Delta r = r_{HS} - r_{BS}$, ne peut pas être surmontée thermiquement [4, 38, 83, 96]. Le retour vers l'état BS peut se faire soit par pompage de l'état HS métastable vers l'état BS en irradiant le système dans la bande d'absorption de l'état HS (5T_2) avec une lumière rouge ($\lambda = 820$ nm) qui favorise la transition via un processus inter-système, d'abord vers l'état 5E , puis de l'état 5E vers l'état $^3T_{1,2}$, et ensuite de cet état il relaxe vers l'état BS (1A_1) (effet LIESST inverse), soit par relaxation non-radiative $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ [4, 38, 83].

Le processus de photo-conversion par effet LIESST est facilité par (i) les états triplet $^3T_{1,2}$ dont les niveaux d'énergie sont plus bas que les états de champ de ligand 1T_1 et 1T_2 , (ii) le couplage spin-orbite qui favorise la relaxation via le passage inter-système plus rapide que la retour direct vers 1A_1 . Du point de vue quantique l'effet LIESST inverse est assez similaire à celui de l'effet LIESST direct, bien qu'il implique différents états excités et conduise à un rendement quantique plus faible.

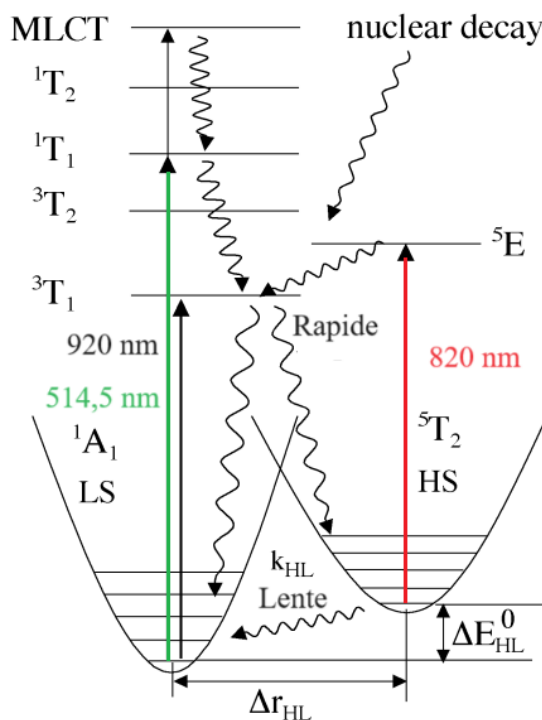
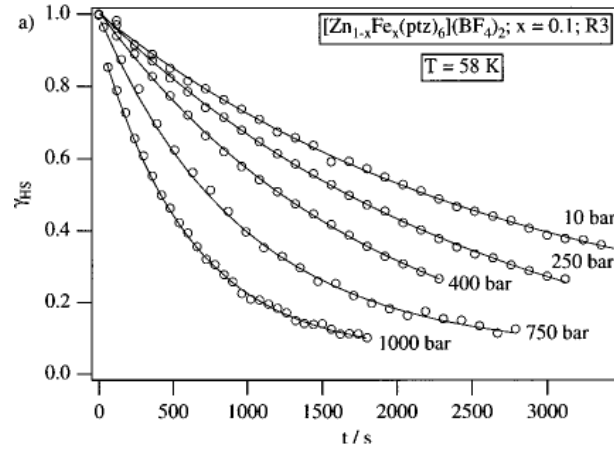


Figure 1.9 – Schéma du mécanisme de l'effet LIESST et effet LIESST inverse d'un complexe octaédrique dans la région de conversion de spin. Les transitions d-d vers les états excités sont indiquées par des flèches droites (avec les valeurs expérimentales de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$) et les processus de relaxation non-radiatifs par des flèches courbées. Figure adaptée des références [38, 83].

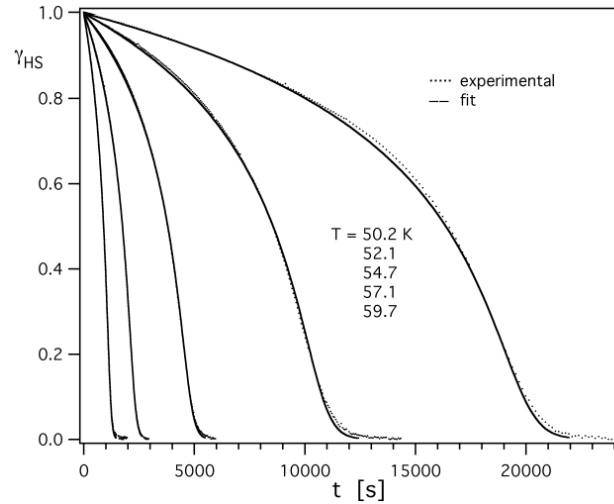
1.5.2 . RELAXATION THERMIQUE

A la fin du processus LIESST, l'état HS (5T_2) métastable photo-induit généré devient très stable à basse température, même après avoir éteint la lumière et peut survivre dans certains cas pendant plusieurs mois [97, 98] à $T = 10$ K lorsque l'effet de la relaxation tunnel dû au couplage spin-orbite de second ordre reste faible. En revanche, l'augmentation de la température avec la lumière éteinte entraîne la disparition de cet état métastable qui relaxe à température relativement basse suite à une activation thermique jusqu'à l'état d'équilibre stable BS (1A_1).

Le processus de relaxation de l'état HS à l'état BS a été étudié expérimentalement et théoriquement [74, 99, 100] aussi bien dans les solides purs que dans les composés dilués. Les investigations réalisées par spectroscopie optique sur le monocristal dilué $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($x=0,1$) présentant une faible coopérativité, montrent des courbes de relaxation mono-exponentielle de la fraction HS n_{HS} en fonction de la température suivant une cinétique du premier ordre (voir figure 1.10a), alors que pour le composé pur $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, coopératif, des courbes de relaxation sigmoïdales ont été obtenues (voir figure 1.10b) et interprétées comme une auto-accélération lors de la commutation HS \rightarrow BS, associée à la conversion collective des molécules de HS \rightarrow BS, qui résulte des effets de pression interne dans le cristal [38, 74]. En effet, pour les transitions de spin induites thermiquement, la nucléation et la croissance des molécules à TS produisent des contractions de volume locales ayant lieu dans plusieurs régions du réseau et leur propagation est causée par leur interférence dans l'ensemble du réseau en raison du caractère longue portée des interactions élastiques émergentes, ce qui entraîne une contraction globale du volume accompagnée d'une déformation importante du réseau cristallin, qui produit des contraintes mécaniques inhomogènes à l'intérieur du système.



(a)



(b)

Figure 1.10 – Dépendance temporelle de la fraction HS montrant (a) pour $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($x=0,1$), une évolution mono-exponentielle et (b) pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, une sigmoïde [101].

La dynamique de relaxation de l'état HS métastable vers l'état BS après l'effet LIESST est décrite par l'équation différentielle suivante [43, 98–102],

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -n_{HS}k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp \left[- \left(\frac{Ea}{k_B T} + \alpha n_{HS} \right) \right] \quad (1.11)$$

avec, $k_{HB}(n_{HS}, T) = k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp[-(\frac{Ea}{k_B T} + \alpha n_{HS})]$ qui est la constante de vitesse de relaxation de HS vers BS ; $k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp[-(\frac{Ea}{k_B T})]$ est le facteur d'auto-accelération dépendant de la température dans le régime thermiquement

activé et du paramètre d'interaction E_a qui représente la barrière d'énergie entre l'état HS métastable et l'état stable BS. La constante $k_{HB}(T \rightarrow \infty)$ est un facteur pré-exponentiel correspondant à la constante de relaxation à haute température. Le paramètre α est associé aux effets de la coopérativité, c'est un facteur d'accélération, lié à l'interaction J dans le modèle d'Ising comme cela a été démontré par Boukheddaden et al [84] lors d'un traitement dynamique du modèle type Ising. Les paramètres de la relaxation, $k_{HB}(T \rightarrow \infty)$, E_a et α , sont déterminés par interpolation des données expérimentales. Pour quantifier ces paramètres, on considère la relation suivante :

$$\frac{-\frac{dn_{HS}}{dt}}{n_{HS}} = k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp \left[- \left(\frac{E_a}{k_B T} + \alpha n_{HS} \right) \right]. \quad (1.12)$$

En posant $K = \frac{-\frac{dn_{HS}}{dt}}{n_{HS}}$, qui correspond au taux de transition, et en appliquant le logarithme népérien on obtient,

$$\ln K = \ln k_{HB}(T \rightarrow \infty) - \frac{E_a}{k_B T} - \alpha n_{HS}. \quad (1.13)$$

Ainsi, la détermination de la pente de $\ln K$ en fonction de n_{HS} permet de déterminer le paramètre α et celle de $\ln K$ en fonction de $1/T$ donne les paramètres $k_{HB}(T \rightarrow \infty)$ et E_a .

Les études menées sur la dynamique de relaxation HS \rightarrow BS afin de comprendre les différents mécanismes accompagnant la population des états BS et ainsi déterminer les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la durée de vie de l'état HS métastable [29] montrent que la durée de vie de l'état métastable HS est fortement corrélée à la température (voir figure 1.11). Ainsi, à basse température, la cinétique de relaxation est lente, et s'effectue par effet tunnel à travers la barrière d'énergie entre l'état HS et l'état BS, ΔE_{HB}^0 qui est indépendante de la température. Le taux de transition devient alors constant dans cette région dominée par les effets quantiques. A haute température, la cinétique de relaxation est thermiquement activée, et devient dépendante de la température à travers la constante de vitesse de relaxation k_{HB} , qui quantifie l'efficacité de la relaxation. La cinétique n'est plus du premier ordre comme à basse température. En effet, l'augmentation de la température augmente la vitesse de relaxation et réduit la durée de vie de l'état métastable.

En outre, les mécanismes de l'effet LIESST, LIESST inverse et les processus activés thermiquement par effet tunnel qui en résultent et qui permettent leur relaxation thermique sont assez bien expliqués par la théorie de la relaxation multiphonon non adiabatique [4, 74, 103] pour les processus moléculaires, qui ont été étendus plus tard pour les systèmes coopératifs [104].

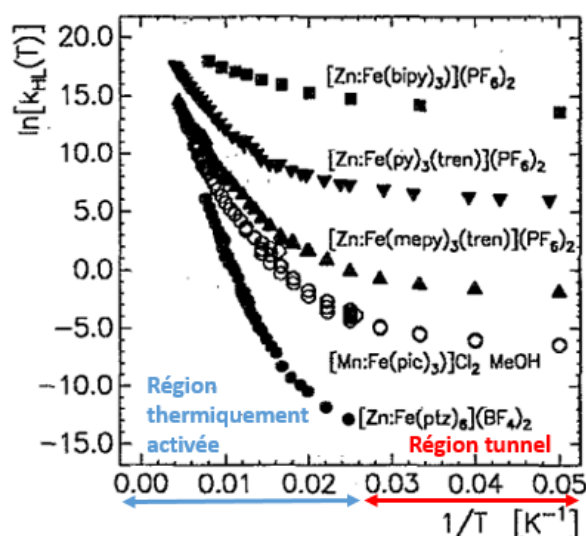


Figure 1.11 – Évolution de $\ln[k_{HB}]$ en fonction de l'inverse de température ($1/T$) montrant deux régimes. A haute température, le régime est thermiquement activé, $\ln[k_{HB}]$ dépend de la température de manière quasi-linéaire et à basse température, le taux de relaxation sature car la transformation se fait par effet tunnel. Figure adaptée de la réf.[74].

1.5.3 . EFFET LITH

Depuis la découverte des effets de relaxation multiphonon non adiabatique, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont vu le jour dans le domaine des phénomènes photo-induits, ouvrant la voie à la découverte de nouvelles transitions de phase hors équilibre comme l'effet LITH (Light-Induced Thermal Hysteresis), qui consiste à faire émerger une hystérésis thermique à basse température entre les états BS et HS sous irradiation permanente.

Cet effet a été observé au même moment dans les groupes de Bordeaux et de Versailles [99, 100] et a été modélisé et expliqué [99] comme résultant de la compétition entre un processus linéaire aléatoire de photo-excitation moléculaire unique qui peuple les états HS et une relaxation coopérative non linéaire activée thermiquement, impliquant des barrières d'énergie macroscopiques qui dépendent de manière non linéaire de la fraction des molécules peuplées. Il convient cependant de mentionner que ces phénomènes ont été mis en évidence par des études photomagnétiques, bien qu'ils aient ensuite été confirmés également par des études photocristallographiques [98, 105]. Néanmoins, la visualisation directe du phénomène LITH sur un monocristal unique est assez rare [106, 107], bien que plusieurs études de microscopie optique aient été menées pour révéler les aspects spatio-temporels de la transition de spin induite thermiquement dans un monocristal et

la dynamique de la propagation d'interface accompagnant la transformation du cristal entre les états BS et HS [107–109].

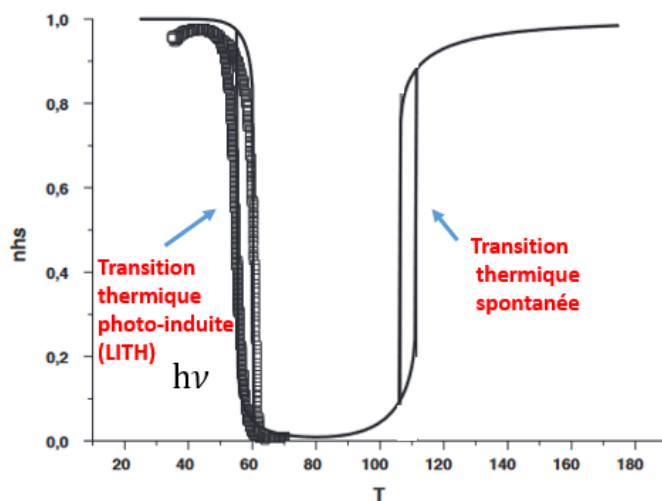


Figure 1.12 – Dépendance thermique de la fraction HS n_{HS} montrant à gauche le cycle LITH obtenu sous irradiation permanente et à droite la transition thermique spontanée. Figure adaptée de la réf.[102].

1.6 . VISUALISATION DE LA COMMUTATION MOLÉCULAIRE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE

Du point de vue expérimental, plusieurs techniques permettent d'étudier la variation des propriétés physiques (couleur, volume, magnétique, élastique, diélectrique, optique, etc) qui accompagne le phénomène de transition de spin parmi lesquelles la spectroscopie Mössbauer, la diffraction par RX, la calorimétrie, la spectroscopie infrarouge et Raman, l'absorption optique, la réflectivité diffuse et la microscopie optique [14, 43–45, 110–120]. Toutefois, la microscopie optique reste une technique très puissante pour visualiser et étudier en temps réel les aspects spatiotemporels de la transition de spin dans les monocristaux à transition de spin. En effet, la visualisation de la transition de spin par microscopie optique a été initiée par Jeftic et Hauser vers les années 90 dans des monocristaux $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (où ptz=1-n-propyltétrazole) en mettant en évidence le rôle important du thermo-chromisme de ces matériaux. En utilisant cette propriété thermo-chrome, Chong et al. [42, 45] ont révélé l'existence de contraintes mécaniques lors de la transition de spin, mises en évidence par la variation de volume de ces systèmes qui génère des contraintes inhomogènes provoquant des dommages irréversibles aux

cristaux. Ogawa et al. [46] ont reporté ces caractéristiques inhomogènes lors de la photo-excitation du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic=2-picolylamine) à l'aide d'une impulsion laser femto-seconde (fs). L'intérêt porté sur les investigations par microscopie optique des systèmes complexes a plus augmenté lorsque le caractère quantitatif de la méthode a été reconnu en termes d'analyse colorimétrique [112].

Dans l'équipe de physique des matériaux moléculaires commutables de Versailles, le microscope optique utilisé pour étudier la dynamique spatio-temporelle des monocristaux bistables est un modèle Nikon Eclipse LV100 qui permet la caractérisation de matériaux transparents et opaques fonctionnant en mode d'illumination par réflexion ou transmission. Il est combiné à un système cryogénique de marque Oxford Instruments fonctionnant en circuit fermé avec une circulation d'azote ou d'hélium liquide, 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 [44, 106, 121, 122]. La Figure 1.13 représente le dispositif de visualisation par microscopie optique.

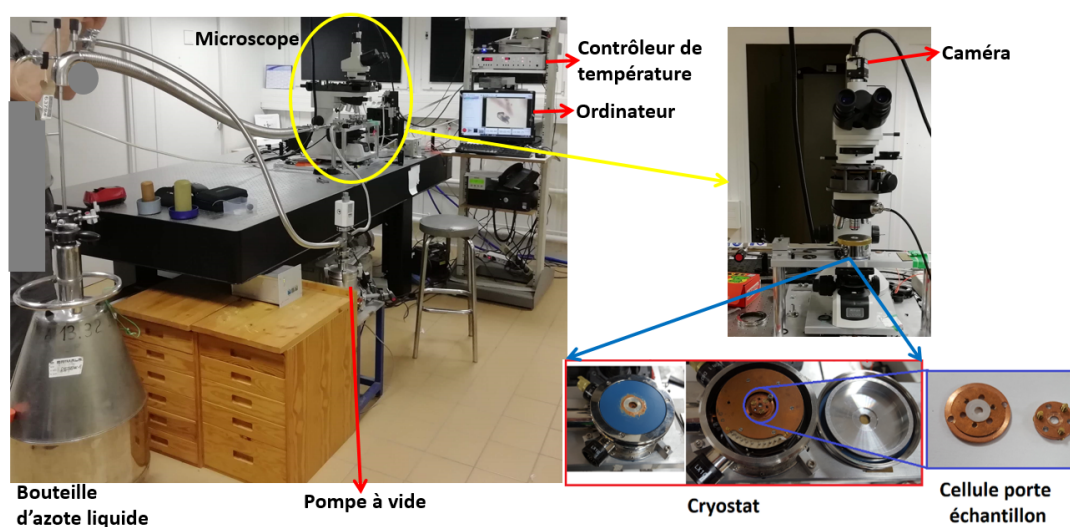


Figure 1.13 – Dispositif expérimental de visualisation de la transition thermique par microscopie optique cryogénique avec ses différents composants.

En effet, l'étude des aspects spatio-temporels du phénomène de transition de spin montre que la nucléation et la croissance des phases bas spin (BS) ou haut spin (HS) évoluent suivant un processus en un seul domaine de spin, avec une

interface bien définie et visible, qui se déplace à une vitesse constante correspondant à la signature d'une transition de phase du premier ordre. Il est démontré que ce processus de propagation est régi par les effets de contraintes mécaniques, à travers la contribution des interactions élastiques, résultant du changement de volume à la transition [42]. En se basant sur le changement de couleur et de volume au cours de la transition de phase des matériaux, on peut suivre ce changement et en même temps quantifier la transition de spin.

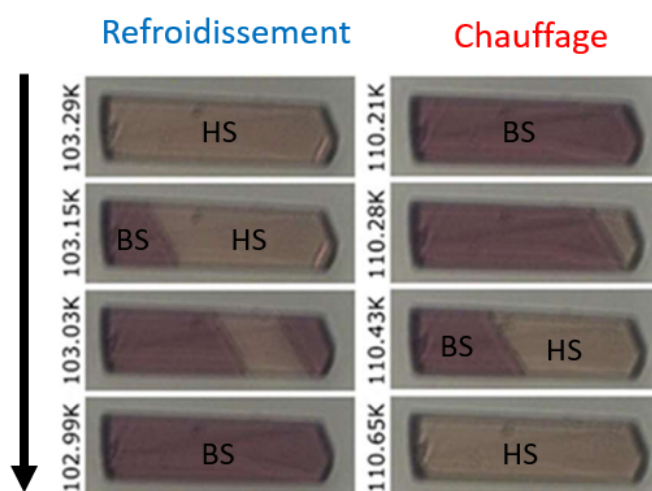


Figure 1.14 – Sélection d'images illustrant l'évolution spatiotemporelle au cours du refroidissement (HS → BS) et du chauffage (BS → HS) obtenues par microscopie optique avec une intensité lumineuse $I = 21 \text{ mW/cm}^{-2}$ et un pas de température de $0,2 \text{ K/min}$. Figure adaptée de la référence [75].

L'analyse des aspects spatiotemporels des transitions de phases observées repose sur le traitement des images numériques collectées. En se basant sur le fait qu'une image numérique en couleur RGB codée sur 8-bits est associée à une matrice constituée des trois composantes Red, Green, Blue dont les valeurs sont comprises entre 0 et 255, on peut séparer l'information stockée dans un pixel en ces 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 l'intensité incidente (I_0) qui est l'intensité du fond brillant et celle transmise (I_t) à travers le monocristal :

$$OD = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} \quad (1.14)$$

Le choix de la région d'intérêt dans les monocristaux étudiés 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. 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, liée à la densité optique par la relation (1.15), 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 [106, 112, 116, 121].

$$n_{HS} = \frac{\langle OD(x, y) \rangle - OD_{BS}}{OD_{HS} - OD_{BS}} \quad (1.15)$$

où, OD_{HS} et OD_{BS} sont les densités optiques des états HS et BS respectivement et $\langle OD(x, y) \rangle$, la densité optique moyenne spatiale sur le cristal à une température donnée.

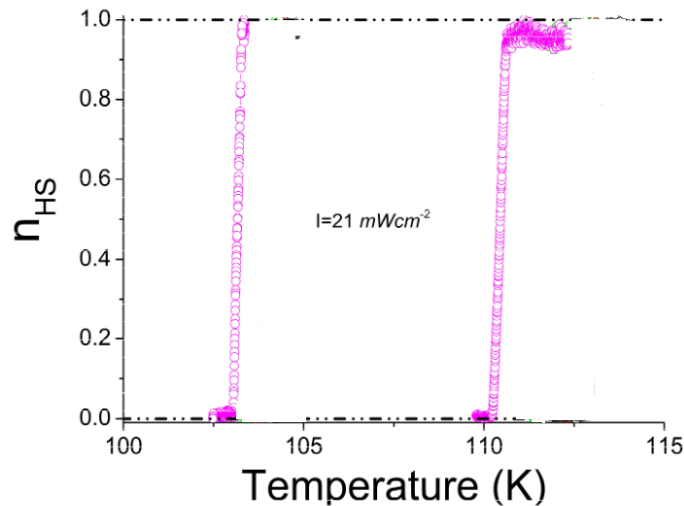


Figure 1.15 – Dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , obtenue à partir de la relation n_{HS} en fonction de la densité optique (1.15) au cours du refroidissement et du chauffage montrant une transition du 1er ordre avec hystérésis. Figure adaptée de la référence [75].

1.7 . MODÉLISATION DES SYSTÈMES A TRANSITION DE SPIN

Théoriquement, les mécanismes qui sous-tendent les différents comportements observés au cours de la transition de spin thermique entre l'état HS et BS sont souvent étudiés en utilisant des descriptions macroscopiques ou microscopiques. Du point de vue macroscopique, on peut citer le modèle des solutions régulières

[123, 124] qui est basé sur une approche thermodynamique où les paramètres d'interaction sont introduits de manière phénoménologique. Ce modèle est purement équivalent au modèle d'Ising résolu en champ moyen. Le modèle des milieux continus dû à H. Spiering, [125] considère aussi des interactions dans l'approximation du champ moléculaire, qui ne décrivent pas explicitement la micro-organisation particulière des domaines HS et BS. Des modèles plus récents tels que le premier modèle d'Ising à deux états basé sur une approche microscopique a été utilisé pour imiter qualitativement la transition de spin, dans laquelle l'interaction bien qu'élastique par nature est décrite sous forme d'un terme d'échange [126, 127]. L'effet de l'interaction entre l'état de spin de la molécule et le réseau a été introduit par la suite en considérant les interactions spin-phonon [128, 129] ou dans des approches vibroniques où le spin et la distorsion moléculaire locale sont couplés de manière quantique [85].

Plus tard, de nouveaux types de modèles prenant en compte le changement de volume du réseau à la transition sont apparus. Ils sont dits mécano-élastiques [130–134], anharmoniques [135, 136] avec un potentiel qui peut être, soit de type Lennards-Jones [135] contenant un terme répulsif à courte portée et une contribution attractive à longue portée, soit de type Morse [137] ou électro-élastique [89, 111]. Ces modèles ont été proposés, pour certains d'entre eux, pour expliquer les observations expérimentales de microscopie optique [43, 113, 116, 138] qui montrent que dans des monocristaux, la transition de spin a lieu suivant une nucléation mono-domaine qui apparaît au niveau d'un bord/coin du cristal et se propage ensuite sur tout le réseau, empêchant toute autre nucléation sur les côtés opposés. Dans la plupart de ces modèles élastiques, les molécules à transition de spin (TS) sont modélisées comme des atomes (sites) avec un état BS stable à basse température et un état HS stable à haute température, couplés via des ressorts harmoniques ou anharmoniques dont la constante élastique peut dépendre des états de spin [89]. Tous ces modèles font apparaître des interactions (courte et longue portée) entre les atomes à TS dont les forces (faibles ou fortes) mettent en évidence le degré de coopérativité de ces systèmes. Dans le modèle électroélastique [122, 139, 140], que nous utilisons ici, les degrés de liberté de spin et des positions des sites, qui tiennent compte de la déformation du réseau lors de la transition de spin, sont combinés pour étudier les caractéristiques spatio-temporelles et thermodynamiques des solides à transition de spin.

1.7.1 . MODÈLE DE WAJNFLASZ ET PICK

L'un des premiers modèles microscopiques basé sur le concept d'interaction intermoléculaire, capable de simuler qualitativement la transition de spin dans les matériaux à TS, a été proposé par Wajnflasz et Pick au début des années 1970 [141]. Les auteurs ont supposé que chaque centre métallique est un système à quatre niveaux. L'interaction entre les centres métalliques a été décrite par un terme de couplage de type Ising et l'Hamiltonien correspondant a été résolu dans l'approximation du champ moyen. Ce modèle a été capable de prédire à la fois les

transitions HS → BS discontinues et continues, mais sa principale limitation est liée à la nature du terme d'interaction qui n'est pas entièrement justifiée. Au delà, le fait de supposer un système à quatre niveaux avait été revu dans le modèle de Bari et Sivardière [142] qui considère que chaque centre métallique est décrit par un système à deux niveaux, et le champ de ligand est supposé varier linéairement en fonction de la coordonnée vibratoire associée à la respiration de la sphère de coordination.

Dans la version simplifiée et communément utilisée de nos jours, l'état HS est représenté par un spin fictif +1 et l'état BS est représenté par un spin fictif −1. L'expression de l'hamiltonien d'Ising décrivant la transition du système est alors donnée par

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j + \sum_i \Delta_{eff} S_i \quad (1.16)$$

où, $J > 0$ ($J < 0$) représente le paramètre d'interaction ferroélastique (antiferroélastique) entre les molécules à TS. La quantité $\Delta_{eff} = (\Delta - k_B T \ln g)$ est l'écart en énergie dû au champ de ligand effectif, qui inclut la quantité, Δ , correspondant à la différence d'énergie des champs de ligands entre les états HS et BS des molécules isolées et la contribution entropique, $k_B T \ln g$, résultant des différences des dégénérescences des états HS et BS, où $g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ est le rapport de ces deux quantités. Dans l'approximation du champ moyen de l'Hamiltonien (1.16), en suivant des développements très classiques, conduit à l'énergie libre homogène suivante par site :

$$F_{hom} = \frac{1}{2} q J m^2 - k_B T \ln \left[2g \cosh (\beta (Jm - \Delta_{eff})) \right] \quad (1.17)$$

où, $m = \langle S \rangle$ est l'aimantation fictive moyenne par site et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. La minimisation de l'expression analytique de l'énergie libre, donnée dans l'équation (1.17), par rapport à la "magnétisation" nette, m , conduit directement à l'équation auto-consistante (1.18) :

$$m = \tanh [\beta (qJm - \Delta_{eff})]. \quad (1.18)$$

La fraction HS, n_{HS} , est reliée à m par la relation :

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle S \rangle}{2} = \frac{1 + m}{2}. \quad (1.19)$$

La résolution de l'équation auto-consistante (1.18) donne la dépendance en fonction de la température de la fraction HS, n_{HS} , qui représente la fraction de molécules occupant l'état HS stabilisé à des températures plus élevées. L'équation (1.18) admet une solution, $m = 0$, lorsque $\Delta_{eff} = \Delta - k_B T \ln g = 0$. Ainsi, pour $m = 0$, correspondant à $n_{HS} = \frac{1}{2}$, on déduit la température de transition du système qui annule le champ effectif dont l'expression s'écrit simplement $T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln g}$.

Il est intéressant de noter que la résolution de l'équation (1.18) ne nécessite aucune simulation numérique pour être effectuée ; malgré le caractère auto-consistant de cette équation, on peut facilement l'inverser en exprimant la température en fonction de l'aimantation, ce qui permet d'avoir une solution analytique :

$$T = \frac{2(qJm - \Delta)}{k_B \ln \left[\frac{1+m}{(1-m)g} \right]}. \quad (1.20)$$

Cette expression peut être réécrite en fonction de la fraction HS de la manière suivante en l'exprimant en fonction des paramètres thermodynamiques :

$$T = \frac{2qJ(2n_{HS} - 1) - \Delta H}{k_B \ln \left[\left(\frac{n_{HS}}{1-n_{HS}} \right) \right] - \Delta S} \quad (1.21)$$

avec, $\Delta H = 2\Delta$ et $\Delta S = k_B \ln g$. La représentation de l'évolution thermique de n_{HS} en utilisant les coordonnées réduites $d = \frac{\Delta}{qJ}$ allant de 1 à 6 dans l'approximation du champ moyen est donnée par la figure 1.16 qui est une adaptation de la référence [84]. Sur la figure 1.16, le point C correspondant à $\frac{k_B T}{qJ} = 1$ (obtenu pour $d_c = \frac{\Delta}{qJ} \sim 5$, $n_{HS} = 0,5$) tel que $T_C = qJ/k_B$ représente le point critique. La ligne continue (parabole) est la courbe spinodale. Elle représente la limite de la zone instable. La partie des courbes à l'intérieur de la parabole ayant une pente négative ($\frac{dn_{HS}}{dT}$) correspond aux états d'équilibre instables. (i) Pour $k_B T_{eq} < T_C$, on a une transition du premier ordre avec hystérésis (représentée par les flèches). (ii) Par contre lorsque $k_B T_{eq} > T_C$ la transition est graduelle (continue). L'hystérésis présente également deux températures de transition correspondant à des minima d'énergie : T_{eq}^+ (processus de chauffage) et T_{eq}^- (processus de refroidissement) correspondant aux limites de la métastabilité et dont la moyenne n'est pas rigoureusement égale à la température d'équilibre, T_{eq} . Par exemple, lors d'un processus de chauffage, lorsque $T < T_{eq}^-$ le matériau est dans la phase BS stable. En augmentant la température jusqu'à $T_{eq}^- < T < T_{eq}^+$, une phase HS métastable apparaît, séparée de la phase BS stable par un état instable. Pour $T = T_{eq}$, les phases HS et BS sont toutes les deux stables. Dans la gamme $T_{eq} < T < T_{eq}^+$ la phase BS devient métastable et la phase la plus stable est la phase HS. Cependant, le système reste dans la phase BS métastable en raison de la présence de la barrière d'énergie générée par l'état instable. Pour $T > T_{eq}^+$, la barrière d'énergie disparaît et le système passe de la phase BS à la phase HS. Le comportement des matériaux à TS est similaire en mode refroidissement. (iii) Si $k_B T_{eq} = T_C$ la dérivée de la température par rapport à n_{HS} est nulle ($\frac{\partial T}{\partial n_{HS}} = 0$), ce qui correspond à un maximum. La transition de spin est abrupte mais sans hystérésis. Cette situation correspond au point critique du diagramme de phases lié à la température critique $T_C = T_{eq} = qJ/k_B$.

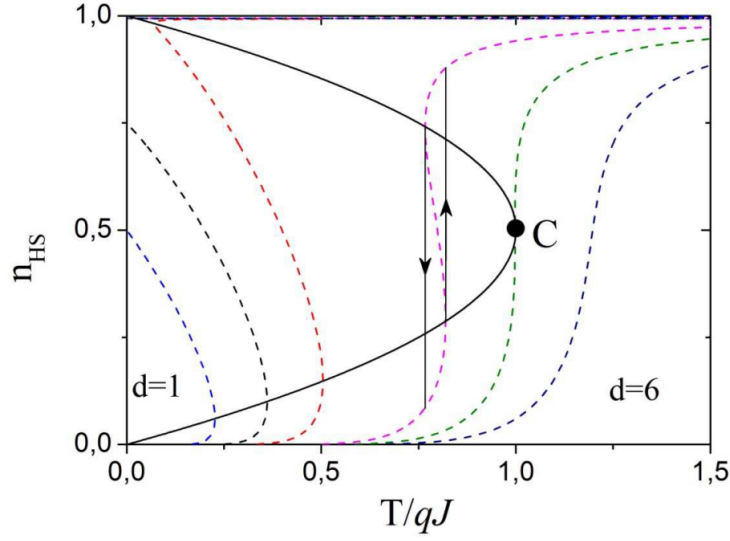


Figure 1.16 – Dépendance thermique de la fraction HS en coordonnées réduites obtenue à partir de la relation (1.21). Figure adaptée de [84, 143].

1.7.2 . MODÈLE DE SLICHTER ET DRICKAMER

Le principal modèle macroscopique prenant en compte les interactions intermoléculaires a été proposé en 1972 par Slichter et Drickamer [123]. Ce modèle a décrit avec succès l'effet de la pression externe appliquée sur les matériaux à transition de spin et était également capable de reproduire les phénomènes d'hystérésis accompagnant les transitions de spin discontinues. Ce modèle a représenté le point de départ de nombreux modèles macroscopiques tentant de décrire l'origine des interactions (couplage atome-phonon, énergie élastique, etc.). Sa description est basée sur la théorie des solutions régulières supposant une distribution aléatoire des molécules dans le matériau. L'énergie libre du cristal à transition de spin est donnée par

$$G(T, P, n_{HS}) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - TS_{mix}, \quad (1.22)$$

avec Γ , le paramètre d'interaction qui est directement lié à la force des interactions intermoléculaires dans le cristal (coopérativité) qui inclue le terme non-linéaire de produit des fractions HS et BS. L'entropie de mélange est écrite dans l'approximation de Stirling, sous la forme

$$S_{mix} = k_B [N \ln N - N n_{HS} \ln N n_{HS} - N(1 - n_{HS}) \ln N(1 - n_{HS})]. \quad (1.23)$$

La minimisation de l'enthalpie libre en fonction de n_{HS} pour atteindre l'équilibre thermodynamique conduit à la résolution de l'équation d'état $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ qui donne

$$G_{HS} - G_{BS} + \Gamma(1 - 2n_{HS}) - T \left(\frac{\partial S_{mix}}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = 0 \quad (1.24)$$

avec, $\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$ et $\left(\frac{\partial S_{mix}}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = Nk_B \ln \left(\frac{1-n_{HS}}{n_{HS}} \right)$ où ΔH et ΔS sont les variations d'enthalpie et d'entropie entre l'état HS et l'état BS au cours de la transition de spin. En remplaçant ΔG et $\left(\frac{\partial S_{mix}}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P}$ dans l'expression (1.24), on obtient la relation (1.25) qui permet d'obtenir après quelque réorganisation la température de transition du système donnée par l'expression (1.26) :

$$G_{HS} - G_{BS} + \Gamma(1 - 2n_{HS}) = TNk_B \ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) \quad (1.25)$$

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1.26)$$

pour $n_{HS} = 1/2$. L'expression générale de la température en fonction de n_{HS} est donnée par la relation (1.27), qui est équivalente à l'expression (1.21) de la température en fonction de n_{HS} obtenue avec le modèle d'Ising résolu en champ moyen avec $\Gamma = 2Jq$:

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})}{Nk_B \ln \left[\frac{(1-n_{HS})}{n_{HS}} \right] + \Delta S}. \quad (1.27)$$

Le calcul de la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs autour de la température d'équilibre (à $n_{HS} = 1/2$) donne :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_{HS}^2} = -2\Gamma + 4RT_{1/2}. \quad (1.28)$$

Et suivant la valeur du paramètre Γ , trois cas peuvent se présenter : (i) Si $\Gamma < 2RT_{1/2}$ (interactions faibles), alors la dérivée seconde est positive et l'état $n_{HS} = 1/2$ est un point minimum de l'énergie de Gibbs. Le changement d'état de spin est progressif (conversion de spin graduelle). (ii) Si $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (interactions fortes), la dérivée seconde est négative et $n_{HS} = 1/2$ est un maximum d'énergie de Gibbs. La transition est brutale (transition de phase du 1er d'ordre) avec la présence d'un cycle d'hystérésis.

1.7.3 . MODÈLE DE SORAI ET SEKI

En 1974, Sorai et Seki [88] ont proposé un modèle thermodynamique alternatif en considérant que les molécules d'un même état de spin sont organisées en domaines de type spin, supposés indépendants les uns des autres. Le modèle est similaire à la théorie des fluctuations hétérophasiques dans les liquides, développée par Frenkel [66, 144]. L'expression de l'énergie de Gibbs du modèle pour N domaines contenant chacun n molécules est donnée par,

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - TS_{mix}, \quad (1.29)$$

avec,

$$S_{mix} = -Nk_B[n_{HS} \ln Nn_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS})] \quad (1.30)$$

l'entropie du mélange. En minimisant l'enthalpie libre de Gibbs G et en résolvant l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}}\right)_T = 0$, on a l'expression de la fraction HS à l'équilibre thermodynamique,

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta G}{Nk_B T}\right)}. \quad (1.31)$$

La chaleur spécifique molaire à pression constante est obtenue suivant la relation

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{\partial [n_{HS}H_{HS} + (1 - n_{HS})H_{BS}]}{\partial T} \\ &= n_{HS}C_{p,HS} + (1 - n_{HS})C_{p,BS} + \frac{(H_{HS} - H_{BS})^2 \exp\left(\frac{\Delta G}{Nk_B T}\right)}{Nk_B T^2 \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta G}{Nk_B T}\right)\right]^2} \end{aligned} \quad (1.32)$$

où, H est l'enthalpie molaire, $C_{p,HS}$ et $C_{p,BS}$ les capacités calorifiques "normales" des phases HS et BS, respectivement.

Les énergies libres des deux phases étant égales à la température de transition $T_{1/2}$, on a $\Delta G = 0$, ce qui permet d'avoir une valeur maximale de C_p .

$$C_p = \frac{1}{2} \left[C_{p,HS}(T_{1/2}) + C_{p,BS}(T_{1/2}) \right] + \frac{\left(H_{HS}(T_{1/2}) - H_{BS}(T_{1/2}) \right)^2}{4Nk_B T_{1/2}^2} \quad (1.33)$$

L'interpolation de la valeur de $C_p(T)$ à la valeur expérimentale, $C_p(max)$ (figure 1.17), donne le nombre de domaines :

$$N = \frac{\left[H_{HS}(T_{1/2}) - H_{BS}(T_{1/2}) \right]^2}{4k_B T_{1/2}^2 \left[C_p(max) - \frac{1}{2} \left(C_{p,HS}(T_{1/2}) + C_{p,BS}(T_{1/2}) \right) \right]} \quad (1.34)$$

qui permet de déterminer le caractère premier ordre inhérent à une transition de phase. Les seules grandeurs expérimentales nécessaires requises pour ce modèle sont la valeur de $T_{1/2}$, $C_p(max)$, et les valeurs estimées de $C_{p,HS}$ et $C_{p,BS}$ en fonction de la température.

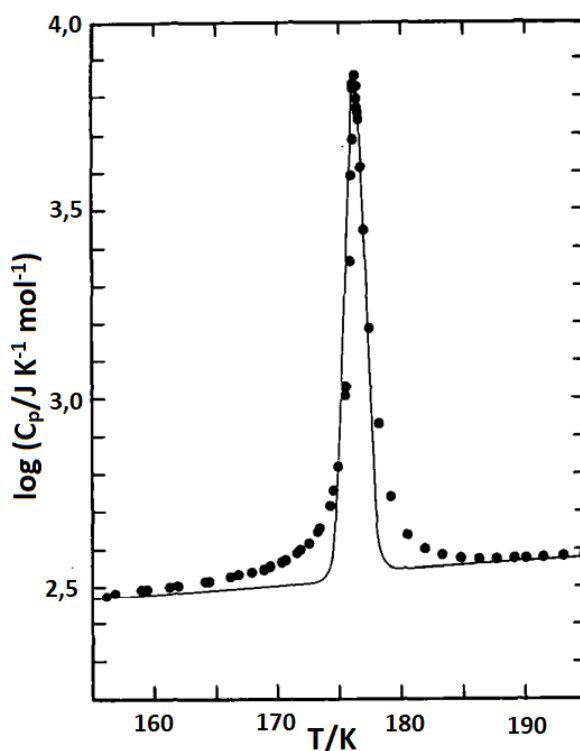


Figure 1.17 – Capacité calorifique pour le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Les points représentent les données expérimentales et la ligne continue correspond à la résolution de l'équation (1.32) [88].

Toutefois, ce modèle est assez limité puisqu'il ne prend pas en compte les interactions entre les domaines et n'est pas capable de reproduire une transition avec hystérésis car il se limite seulement aux états d'équilibre. Purcell [145] a développé cette approche en prenant en compte l'interaction entre les domaines. Par, ailleurs, Nishino, Myashita et Boukheddaden ont démontré l'équivalence de ce modèle avec le modèle type Ising résolu en champ moyen [146] en 2003.

1.7.4 . MODÈLE DE ZIMMERMANN ET KÖNIG

L'importance des vibrations au cours de la transition de spin a été reconnue pour la première fois par Sorai et Seki [88] en se basant sur des mesures calorimétriques. En effet, les modèles purement électroniques donnent une variation d'entropie molaire $\Delta S_{elec} \approx \Delta_{spin} = 13,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ qui est loin des valeurs obtenues expérimentalement qui donnent des valeurs d'entropie entre $35 - 80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. En comparant ces valeurs, ils ont attribué l'entropie restante aux effets vibrationnels, principalement d'origine intramoléculaire. D'autres études ont mis en évidence des variations spectaculaires dans les spectres vibrationnels ainsi que des

variations de la température de Debye, observées par spectroscopie Mössbauer [13]. L'un des tout premiers modèles prenant en compte explicitement les propriétés de vibrations des complexes à TS a été proposé en 1977 par Zimmermann et König [147]. Les auteurs ont développé un modèle macroscopique qui prend explicitement en compte les vibrations du réseau. Dans ce modèle, les interactions intramoléculaires ont été introduites en utilisant un Hamiltonien de type Ising qui a été résolu dans l'approximation de Bragg-Williams et les modes de vibration ont été inclus en suivant l'approximation de Debye, quelle que soit leur origine intra ou intermoléculaire avec la température de Debye qui est une fonction de la fraction HS : $\Theta = \sqrt{((\Theta_{HS}^2 - \Theta_{BS}^2)n_{HS} + \Theta_{BS}^2)}$. Les auteurs ont également montré une équivalence formelle entre les modèles à deux niveaux abordés dans l'approximation du champ moyen et les modèles macroscopiques de thermodynamique basés sur la théorie des solutions régulières. Toutefois, le modèle de Debye suppose un spectre de phonons très simplifié et, de plus, il a été dérivé pour un réseau monoatomique uniquement. Bien que l'applicabilité du modèle de Debye aux ions des métaux de transition soit donc quelque peu limitée, il devrait décrire raisonnablement le comportement général des fonctions thermodynamiques [148].

L'énergie libre totale tenant compte des aspects électroniques et vibrationnels proposée dans le modèle de Zimmermann et König pour décrire la transition de phase dans les complexes de Fe(II) est donnée par l'expression suivante :

$$f_D = (\Delta - k_B T L_{tot}) n_{HS} - J_{tot} n_{HS}^2 + k_B T [n_{HS} \ln n_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS})] \quad (1.35)$$

où, $L_{tot} = \ln \nu + aN \Delta \Theta / T$ et $J_{tot} = J + bN k_B \Delta \Theta^2 / \Theta$, avec Δ l'énergie du champ de ligand, ν la fonction de partition de l'état HS, $\Delta \Theta = \Theta_{BS} - \Theta_{HS}$ pour $|\Theta_{BS} - \Theta_{HS}| \leq \Theta_{BS}$ où Θ_{BS} et Θ_{HS} , les températures de Debye de l'état BS et HS, respectivement, N le nombre d'ions par molécules, a et b étant des paramètres définis. À la température de transition, la fraction HS est obtenue en minimisant l'énergie libre totale qui donne,

$$n_{HS} = \frac{\nu}{\nu + \exp \left[\frac{\Delta - 2J_{tot} n_{HS} - k_B a N \Delta \Theta}{k_B T} \right]}. \quad (1.36)$$

À partir de ce modèle, on peut facilement calculer les autres grandeurs thermodynamiques, telle que l'entropie $S = -\frac{\partial f}{\partial T}$. Par analogie avec l'énergie libre, l'entropie est composée de trois parties, l'entropie configurationnelle, l'entropie due aux phonons et l'entropie du mélange. La variation d'entropie de la partie configurationnelle est de l'ordre de $R \ln 5 = 13,38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La variation d'entropie résultant de la contribution des phonons est un peu plus importante et prend, dans leurs exemples, les valeurs 22,4, 29,4 et 33,5 $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour les valeurs de J_{tot}/kT_c , égales à 2,4, 3 et 5, respectivement avec $\Theta_{BS} = 140 \text{ K}$ et $\Theta_{HS} = 130 \text{ K}$. Il s'ensuit que ce modèle combinant les états électroniques et les phonons est ca-

pable de rendre compte les variations d'entropie qui ont été mesurées dans certains composés présentant des transitions haut spin/bas spin [87, 88].

1.7.5 . MODÈLE DE SPIERING

Dans le modèle d'Onishi et Sugano [149], et de Spiering [125], les molécules à TS sont traitées comme des sphères rigides dont le volume dépend de l'état de spin, insérées dans un milieu élastique. Dans la version la plus élaborée de cette approche, non seulement la taille des molécules mais aussi leurs formes sont supposées changer au cours de la transition de spin. Dans ces modèles, l'origine des interactions intermoléculaires est l'élasticité du milieu continu. Lorsqu'une molécule subit une TS, sa taille (et sa forme) change, ce qui induit des contraintes au sein du réseau, produisant une onde acoustique qui se réfléchit en surface et revient donc sous forme de surpression ou de dépression anisotrope, ressentie par l'ensemble des molécules du réseau. C'est l'origine de l'interaction à longue portée formulée dans ce modèle. En dépit, du caractère mécanistique du modèle qui introduit pour la première fois la notion de "misfit" de volume entre phases HS et BS, la résolution de ce dernier est effectuée en champ moyen car son traitement est très lourd.

1.7.6 . MODÈLE SPIN-PHONON

Des modèles microscopiques plus récents traitant le couplage spin-phonon sont proposés par Nasser et al. [128, 129], Boukheddaden et al. [150] etc. Ils considèrent un système unidimensionnel [128] où les molécules représentant les sites dans le réseau sont couplées les unes aux autres par des ressorts et peuvent prendre deux états de spin fictifs $\hat{\sigma} \pm 1$ où $\hat{\sigma} = +1$ est associé à l'état HS et $\hat{\sigma} = -1$ est associé à l'état BS. La dégénérescence du niveau BS est de 1 et celle du niveau HS est de r . Ainsi, en fonction de l'état électronique des molécules voisines, on a trois types de constantes élastiques représentés dans la figure 1.18. Ces constantes sont notées λ quand les deux molécules sont dans l'état BS, ν quand les deux sont dans l'état HS et μ lorsqu'un atome est dans l'état BS et l'autre dans l'état HS. Dans l'approximation du champ moyen, cela conduit à l'introduction naturelle d'interactions à longue et courte portée.

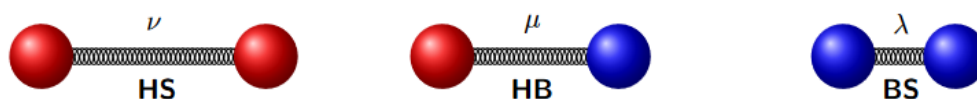


Figure 1.18 – Schéma de configuration montrant les interactions élastiques entre les atomes HS-HS, HS-BH et BS-BH dans un système spin-phonon avec leurs constantes élastiques respectives.

L'Hamiltonien total de la chaîne est donné par la somme [151]

$$H = H_{\text{spin}} + H_{\text{phon}}, \quad (1.37)$$

où,

$$H_{\text{spin}} = \sum \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i \quad (1.38)$$

correspond à l'Hamiltonien associé au spin et

$$H_{\text{phon}} = E_c + E_p \quad (1.39)$$

est l'Hamiltonien associé aux phonons avec E_p l'énergie potentielle de la chaîne donnée par

$$E_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} e_{i,i+1} q_i^2, \quad (1.40)$$

où, $q_i = u_{i+1} - u_i$ est la différence des déplacements du i ième et $i + 1$ atomes de leurs positions d'équilibre que nous supposons indépendantes des états électroniques des atomes et $e_{i,i+1}$ est la constante de force élastique qui est donnée par (1.41). En raison de la condition périodique, $q_{p+N} = q_p$ pour $p = 1, 2, \dots, N$:

$$e_{i,i+1} = \frac{\lambda + 2\mu + \nu}{4} + \frac{\nu - \lambda}{4} (\hat{\sigma}_i + \hat{\sigma}_{i+1}) + \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{4} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_{i+1}. \quad (1.41)$$

L'énergie potentielle peut être décomposée en

$$V_o = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda + 2\mu + \nu}{8} q_i^2, V_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\nu - \lambda}{8} (q_i^2 + q_{i+1}^2) \hat{\sigma}_i, V_2 = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{8} q_i^2 \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_{i+1} \quad (1.42)$$

V_1 a une forme d'énergie de type Zeeman ; chaque spin $\hat{\sigma}_i$ est soumis à un champ effectif h_i donné par :

$$h_i = \frac{\nu - \lambda}{8} (q_i^2 + q_{i+1}^2) = h_0 (q_i^2 + q_{i+1}^2) \quad (1.43)$$

et V_2 a une forme d'énergie de type échange. Dans l'expression V_2 ,

$$J_{i,i+1} = \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{8} q_i^2 = J_0 q_i^2 \quad (1.44)$$

peut être vu comme un paramètre d'échange d'origine élastique.

Dans le modèle $h\omega_M(\lambda)$ est pris comme unité d'énergie, où $\omega_M(\lambda)$ est la fréquence maximale des phonons lorsque la chaîne est périodique avec une force élastique λ , qui est donné par $\omega_M(\lambda) = 2\sqrt{\frac{\lambda}{M}}$, où M est la masse de l'atome.

La résolution de ce modèle se fait par la méthode variationnelle pour la partie phonon suivie d'un traitement exact pour la partie spin, en utilisant la technique de la matrice de transfert. En dépit de son caractère unidimensionnel, ce modèle permet de reproduire des transitions de phases du 1er ordre et des transitions en deux étapes. Signalons enfin que l'extension dynamique du modèle a été effectuée

par Boukheddaden en 2013 [152]. D'autres variantes de modèles microscopiques tels que les modèles vibroniques où les degrés de liberté électroniques et vibrationnels intramoléculaires sont couplés, ont été également proposés. Dans ces modèles, chaque molécule à TS est décrite comme une unité vibronique qui prend en compte les interactions intra-moléculaires et interagit avec ses voisins à travers un champ de phonons. Cette interaction intermoléculaire élastique incorpore souvent deux termes issus des contributions harmoniques et anharmoniques du réseau. La résolution exacte de ce modèle à 1D a été faite dans la référence [153]. Dans ce modèle, l'auteur a analysé le champ de phonons dans le cadre de la mécanique classique en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique). Il faut noter que la nature quantique intrinsèque du couplage vibronique dans les molécules à TS n'est abordée que dans quelques travaux. Biernacki et Clerjaud [85] ont expliqué le couplage entre l'état de spin et une seule vibration effective (mode de respiration) en termes de dépendance linéaire de la force du champ cristallin sur la coordonnée vibrationnelle et ont résolu le modèle dans l'approximation adiabatique. D'Avino et al. [85] ont proposé un modèle basé sur une approche entièrement quantique c'est-à-dire au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, tenant en compte du couplage entre les degrés de liberté électroniques et vibrationnels. Plus précisément, ils ont introduit un couplage linéaire (Holstein) et quadratique au mode de respiration pour tenir compte explicitement des différentes géométries à l'équilibre et des fréquences vibrationnelles des états BS et HS au niveau moléculaire. De plus, ils ont incorporé explicitement le recouvrement entre les fonctions d'onde des états BS et HS, fourni par le couplage spin-orbite d'ordre élevé, responsable de la relaxation (tunnel) à partir de l'état HS métastable photoexcité. Les propriétés quanto-mécaniques et thermiques du modèle vibronique proposé pour les molécules à TS sont obtenues au-delà de l'approximation adiabatique. L'extension dynamique de cette approche quantique a été proposée en 2016 [154].

1.7.7 . MODÈLE MÉCANO-ÉLASTIQUE

Dans le modèle mécano-élastique (ME) proposé par Enachescu et al. [130, 132, 155], les molécules à transition de spin sont représentées comme des sphères rigides dans un réseau 2D triangulaire avec des conditions aux limites libres. Chaque sphère est connectée avec ses proches voisines via des ressorts de même constante élastique k . La conversion entre les deux états, HS et BS, s'accompagne d'une variation du volume de la molécule qui commute, produisant une force élastique instantanée à travers des ressorts qui la lient à ces voisines. Cette force est transférée, petit à petit, à toutes les molécules du système, à un degré dépendant de leur position relative par rapport à la molécule commutée. Par conséquent, le volume et la forme de l'ensemble du système changent dynamiquement à chaque commutation moléculaire, à mesure que la déformation élastique se propage à travers le réseau.

En considérant l'Hamiltonien de type Ising classique [141] utilisé pour modéliser les effets de coopérativité dans les systèmes à transition de spin :

$$H = \frac{1}{2} \sum_i (D - k_B T \ln g) \sigma_i + V, \quad (1.45)$$

où, σ_i est un opérateur de spin fictif de valeurs propres $+1$ pour HS et -1 pour BS, D est la différence d'énergie entre les états HS et BS, T la température et g désigne le rapport de dégénérescence entre les états HS et BS, le terme d'interaction à courte portée, V est le potentiel d'interaction élastique entre les molécules [156] suivant :

$$V = \frac{k}{2} \sum_{i,j} \delta x_{ij}^2. \quad (1.46)$$

L'Hamiltonien du système élastique peut ainsi s'écrire, dans le cas harmonique, comme

$$H = \frac{1}{2} \sum_i (D - k_B T \ln g) \sigma_i + \frac{k}{2} \sum_{i,j} \delta x_{ij}^2. \quad (1.47)$$

L'énergie élastique calculée comme la somme des énergies de tous les ressorts du système, remplace les termes d'interactions à courte portée mais également à longue portée dans le modèle de type Ising [130]. Le mouvement des molécules est déterminé par les forces élastiques locales, et il est mesuré en résolvant les équations différentielles de Newton en incluant un terme dissipatif pour aboutir à l'équilibre et ce pour toutes les molécules du système, pour un nombre spécifique de pas n_1 :

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_{i,x} - \mu \frac{dx_i}{dt}, m \frac{d^2 y_i}{dt^2} = F_{i,y} - \mu \frac{dy_i}{dt}, \quad (1.48)$$

x_i, y_i sont les coordonnées cartésiennes de la molécule i , m est la masse de la molécule, μ est une constante d'amortissement, et $F_{i,x}, F_{i,y}$ sont les composantes de la force instantanée agissant sur la molécule i donnée par la somme des forces des ressorts voisins dont les expressions sont données par :

$$F_{i,x} = \sum_{\text{ressorts-pv}} k \delta r_{ij,x}, F_{i,y} = \sum_{\text{ressorts-pv}} k \delta r_{ij,y}. \quad (1.49)$$

Ici dans (1.49), on reconnaît la loi de Hooke, avec δr_{ij} est l'allongement du ressort voisin j par rapport à sa valeur à l'équilibre.

Pour étudier les propriétés dynamiques du système lors d'une transition de spin dans le modèle ME, on attribue à chaque molécule à TS, une probabilité de transition HS \rightarrow BS et BS \rightarrow HS, en fonction de la température T , les paramètres moléculaires intrinsèques (la différence d'énergie HS-BS D , le rapport de dégénérescence g et l'énergie d'activation effective E_A), et les interactions élastiques entre

les molécules, représentées ici par la pression locale p_i agissant sur la molécule i , définie comme

$$p_i = \sum_{ressorts-pv} \frac{k}{A} \delta r_{ij}, \quad (1.50)$$

où, A est l'aire de la section transversale moléculaire. Ces probabilités de type Arrhenius qui s'écrivent sous la forme

$$P_{HS \rightarrow BS}^i = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{-E_A - \kappa p_i}{k_B T}\right), \quad (1.51)$$

$$P_{BS \rightarrow HS}^i = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{-D - k_B T \ln g}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-E_A + \kappa p_i}{k_B T}\right) \quad (1.52)$$

sont utilisées dans le processus MC de renversement de spins. Ainsi lorsque le réseau évolue, à travers les équations dynamiques (1.48), les pressions locales (p_i) varient, ce qui affecte le processus MC de spin flip. C'est ainsi que se fait le couplage entre la partie spin et la partie réseau dans ce modèle. Dans les équations (1.51) et (1.52) τ est un facteur d'échelle constant et κ est une constante qui relie la pression locale à l'énergie d'activation.

Ce modèle reproduit les différents résultats expérimentaux parmi lesquels les transitions de phase du 1er ordre avec hystérésis, et dans le cas des systèmes coopératifs, l'apparition de domaines de nucléation à partir des coins au cours de la transition entre les états HS et BS pour les systèmes à transition de spin à 2D et à 3D [155, 157, 158].

1.7.8 . MODÈLE ANHARMONIQUE

Le modèle anharmonique proposé par Nicolazzi et al. [135, 136] est établi en partant du modèle type Ising à deux variables pour les solides à transition de spin. Pour tenir en compte de l'élasticité du système, un couplage entre les degrés de liberté de spin et réseau est mis en place. Dans ce modèle, les interactions entre les paires de molécules voisines via des potentiels de type Lennard-Jones (LJ) dépendent de leurs états de spin (comme dans le modèle spin-phonon) et de leurs distances de séparation. Ce schéma conduit explicitement à des variations locales dans les interactions, associées à la déformation locale induite par les molécules changeant leurs états de spin. Essentiellement, les potentiels LJ fournissent l'anharmonicité du réseau cristallin. L'Hamiltonien du système est donné par

$$H(\sigma, \vec{r}) = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \sum_{i,j} A(\sigma_i, \sigma_j) \left[\left(\frac{r_{i,j}^0}{r_{i,j}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_{i,j}^0}{r_{i,j}} \right)^3 \right], \quad (1.53)$$

où, le premier terme correspond à la contribution électronique habituelle avec $\Delta_{eff}(T)$ l'énergie du champ de ligand effectif. Le deuxième terme est le potentiel de type LJ qui prend en compte l'énergie d'interaction de paires de molécules (i, j)

pas nécessairement que proches voisins. On notera que la constante d'interaction A dépend des états de spin σ_i et σ_j .

Ce modèle permet de simuler entre autres des transitions de spin graduelles et les transitions du 1er ordre accompagnées d'une hystérésis (abrupte). En effet, lorsque le système est très coopératif, on a une transformation hétérogène avec l'apparition des domaines de spin qui se développent, formant des parois de domaine. Par contre, lorsque la coopérativité est faible, on a une transformation homogène des phases HS et BS dans tout le réseau. Les investigations menées avec le modèle anharmonique a permis aussi de mettre en évidence des interactions élastiques à courte et à longue portée au cours de la transition de spin entre les états HS et BS.

1.8 . MODÈLE ÉLECTRO-ÉLASTIQUE GÉNÉRAL POUR L'ÉTUDE DES SOLIDES À TRANSITION DE SPIN

La compréhension des mécanismes physiques découlant du phénomène de transition de spin et les propriétés physiques associées sont généralement décrites en combinant des études expérimentales associées aux simulations numériques via des modèles statistiques tel que le modèle de type d'Ising. Dans cette section, nous allons donner une description du modèle électroélastique développé au sein de l'équipe P2MC pour rendre compte de nos observations expérimentales de microscopie optique dans les matériaux à transition de spin.

1.8.1 . PRÉSENTATION DU MODÈLE POUR UN RÉSEAU À 2 DIMENSIONS

Pour modéliser la transition de spin dans des matériaux moléculaires commutables, nous considérons un réseau carré 2D de taille $N \times N$, schématisé dans la figure 1.19. Chaque site à TS est représenté par un spin fictif, $S_i = \pm 1$, où $S_i = +1$ fait référence à l'état HS et $S_i = -1$ à l'état BS. Comme pour le modèle type Ising. Pour tenir compte de la déformation élastique du réseau, les sites voisins sont reliés par des ressorts [89, 139, 159]. Les constantes élastiques et les distances à l'équilibre entre les sites proches voisins (pv) et seconds voisins (sv) dépendent de leurs états de spin. L'Hamiltonien électroélastique de ce système est donné par [89, 139, 160]

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i (\Delta - k_B T \ln g) S_i \\
 & + \sum_{i,j} \frac{A(S_i, S_j)}{2} [r_{ij} - R_0(S_i, S_j)]^2 \\
 & + \sum_{i,k} \frac{B(S_i, S_k)}{2} [d_{ik} - d_0(S_i, S_k)]^2 .
 \end{aligned} \tag{1.54}$$

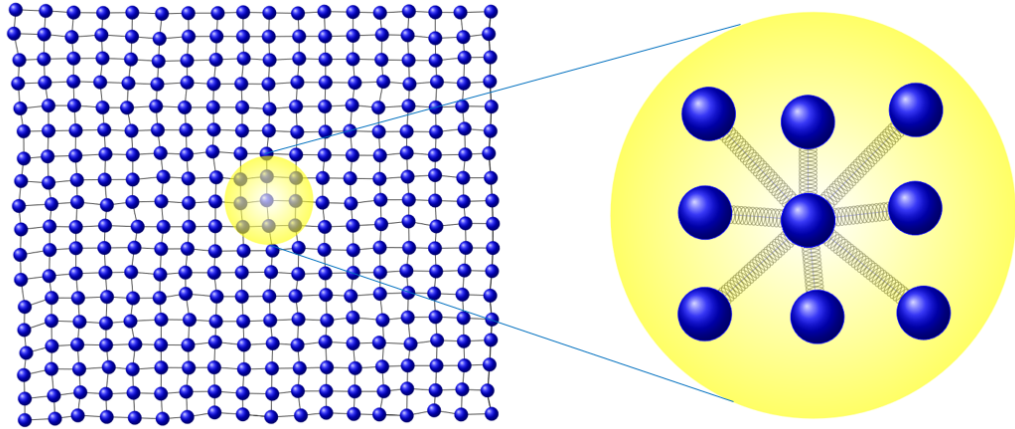


Figure 1.19 – A gauche : Un exemple de réseau de transition de spin non relaxé dans l'état BS. A droite : Représentation schématique d'un site central de coordonnées (i, j) entouré par ses quatre premiers et seconds voisins. Les coordonnées des sites voisins (i', j') sont respectivement, $(i' = i, j' = j \pm 1$ et $i' = i \pm 1, j' = j)$ pour les pv et $(i' = i \pm 1, j' = j \pm 1)$ pour les sv.

Le premier terme de l'équation (1.54) déjà longuement discuté précédemment est l'énergie du champ de ligand effectif. Les deuxième et troisième termes de (1.54) sont les énergies d'interaction élastiques respectives entre les pv et sv des unités à transition de spin. Ici, A et B sont les constantes élastiques correspondantes et, r_{ij} et d_{ik} sont les distances instantanées, tandis que $R_0(S_i, S_j)$ et $d_0(S_i, S_j)$ sont leurs distances à l'équilibre respectives, qui dépendent des états de spin.

1.8.2 . EXPRESSION DES DISTANCES ET DES CONSTANTES ÉLASTIQUES

Un aspect important de ce modèle est la variation du paramètre de réseau au cours de la transition de spin entre HS et BS. Pour cela, nous écrivons les distances à l'équilibre entre deux sites voisins comme dépendant des états de spin, comme précédemment introduit dans la Réf. [161]. Prenons deux nœuds (sites) du réseau 2D discrétisé, repérés par les indices (i, j) et (i', j') , qui peuvent être pv ou sv. Ils sont reliés par des ressorts et leur distance instantanée respective, r_{ij} (d_{ik}), s'écrit $r(i, j|i', j') = |\vec{r}(i', j') - \vec{r}(i, j)|$ [$r(i, k|i', k') = |\vec{r}(i', k') - \vec{r}(i, k)|$], dont les indices sont $(i' = i, j' = j \pm 1)$ et $(i' = i \pm 1, j' = j)$ pour les sites pv et $(i' = i \pm 1, k' = k \pm 1)$ pour les sites sv. Les molécules (ici, les sites) interagissent via des ressorts élastiques, comme représenté sur la figure 1.19, et la longueur des liaisons à l'équilibre entre deux atomes pv (respectivement sv) est $R_0(S_i, S_j)$ (respectivement $d_0(S_i, S_k) = \sqrt{2}R_0(S_i, S_k)$).

Désignons par R_0^{HH} , R_0^{HL} et R_0^{LL} , les distances à l'équilibre entre les sites

proches voisins HS-HS (HH), HS-BS (HL), et BS-BS (LL), on a alors

$$\begin{aligned} R_0(+1, +1) &= R_0^{HH}, \\ R_0(+1, -1) &= R(-1, +1) = R_0^{HL}, \\ R_0(-1, -1) &= R_0^{LL}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

De même, et du fait de la différence de rigidités des états BS et HS, on considère que la constante élastique d'un ressort reliant deux atomes proches voisins (respectivement seconds voisins) dépend de leurs états de spin, de manière à avoir A_{HH} , A_{HL} and A_{LL} (respectivement B_{HH} , B_{HL} et B_{LL}) pour les configurations HS-HS, HS-BS et BS-BS, respectivement. Il est assez facile de montrer que les expressions générales des longueurs de liaison pv à l'équilibre, $R_0(S_i, S_j)$ (respectivement $d_0(S_i, S_k)$), et les constantes élastiques, $A(S_i, S_j)$ et $B(S_i, S_k)$ qui apparaissent dans l'Hamiltonien (1.54), peuvent s'écrire de manière univoque en fonction des états de spin, S_i et S_j sous les formes suivantes :

$$R_0(S_i, S_j) = \rho_0 + \rho_1(S_i + S_j) + \rho_2 S_i S_j, \quad (1.56)$$

$$A_0(S_i, S_j) = A_0 + A_1(S_i + S_j) + A_2 S_i S_j, \quad (1.57)$$

$$B_0(S_i, S_k) = B_0 + B_1(S_i + S_k) + B_2 S_i S_k. \quad (1.58)$$

Les paramètres ρ_i ($i=0, 1, 2$), A_i ($i=0, 1, 2$) et B_i ($i=0, 1, 2$) s'écrivent sous la forme générale :

$$\begin{aligned} X_0 &= \frac{X_{HH} + X_{LL} + 2X_{HL}}{4}, \\ X_1 &= \frac{X_{HH} - X_{LL}}{4} = \frac{\delta X}{4}, \\ X_2 &= \frac{X_{HH} + X_{LL} - 2X_{HL}}{4}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Il est intéressant de remarquer que dans l'expression générale (1.56) de la longueur de liaison pv à l'équilibre, $R_0(S_i, S_j)$, la quantité ρ_0 représente le paramètre de maille moyen, dont la formule [équation (1.60)] apparaît comme le centre de masse entre les paramètres du réseau moyen des quatre configurations de spin (HH, HL, LH, LL) des sites pv. D'autre part, ρ_1 , est lié au désaccord de paramètre maille entre HS et BS, et ρ_2 représente l'écart entre le paramètre de maille de la configuration HL et celui du paramètre de maille moyen, $\bar{R} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$, entre les phases HS et BS.

En considérant les expressions suivantes, $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$, pour la distance moyenne à l'équilibre entre les phases HS et BS, et $\delta R = R_0^{HH} - R_0^{LL}$, pour le désaccord du paramètre de maille entre l'état HS et BS, les paramètres ρ_0 , ρ_1 et ρ_2 précédents peuvent être écrits comme suit,

$$\rho_0 = \frac{\bar{R} + R_0^{HL}}{2}, \rho_1 = \frac{\delta R}{4}, \rho_2 = \frac{\bar{R} - R_0^{HL}}{2}. \quad (1.60)$$

1.8.3 . ÉQUIVALENCE ENTRE L'HAMILTONIEN ÉLECTROÉLASTIQUE ET L'HAMILTONIEN TYPE ISING

Il est intéressant de remarquer que l'Hamiltonien du réseau élastique (1.54) peut être développé et réécrit sous la forme de celui d'un modèle d'Ising. En insérant les expressions des longueurs de liaison de réseau (1.56) et des constantes élastiques (1.57) et (1.58) dans l'Hamiltonien (1.54), nous trouvons que ce dernier peut être représenté, après un simple calcul algébrique, sous la forme d'un modèle de type Ising, dont l'expression est donnée par,

$$H = \sum_i^N h_i S_i + \sum_{ij} J_{ij}^{pv} S_i S_j + \sum_{ik} J_{ik}^{sv} S_i S_k + E_{cohesion} + C. \quad (1.61)$$

où,

$$C = \frac{zN}{2} \left[((A_0 + 2B_0) + (A_2 + 2B_2)) \rho_1^2 + \frac{1}{2}(A_0 + 2B_0)\rho_2^2 + 2(A_1 + 2B_1)\rho_1\rho_2 \right] \quad (1.62)$$

et

$$\begin{aligned} E_{cohesion} = & \frac{A_0}{2} \sum_{ij}^{pv} (r_{ij} - \rho_0)^2 - (2A_1\rho_1 + A_2\rho_2) \sum_{ij}^{pv} (r_{ij} - \rho_0) \\ & + \frac{B_0}{2} \sum_{ik}^{sv} (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})^2 - (2B_1\rho_1\sqrt{2} + B_2\rho_2\sqrt{2}) \sum_{ik}^{sv} (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2}). \end{aligned} \quad (1.63)$$

Dans l'équation (1.61), J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} sont les interactions "d'échange" locales, h_i le champ effectif local, résultant des contributions des interactions élastiques pv et sv. La constante, C [donnée dans l'équation (1.62)] et $E_{cohesion}$ exprime l'énergie élastique pure du système, qui est identifiée ici comme l'énergie de cohésion. Le modèle effectif de type Ising obtenu dans l'équation (1.61), met en évidence le lien existant entre états de spin, constantes élastiques et distances inter-moléculaires, et indique que la variation des constantes élastiques, d'une part, et celle des distances, d'autre part, affectent les états de spin électronique en changeant les signes des paramètres d'interaction et de champ, J_{ij}^{pv} , J_{ik}^{sv} et h_i , conduisant à une compétition entre des interactions antiferroélastiques et ferroélastiques. Les paramètres de type échange, J_{ij}^{pv} , J_{ik}^{sv} , et la contribution de type champ h_i , sont donnés ci-dessous, dans les équations (1.64), (1.66) et (1.68). Le paramètre de type échange local pv, J_{ij}^{pv} , dont l'expression implique des contributions linéaires et quadratiques du champ élastique provenant des interactions élastiques pv et sv correspond à :

$$J_{ij}^{pv} = J_0^{pv} + J_1^{pv}(r_{ij} - \rho_0) + J_2^{pv}(r_{ij} - \rho_0)^2, \quad (1.64)$$

avec,

$$\begin{aligned} J_0^{pv} &= A_0\rho_1^2 + A_1\rho_1\rho_2 + A_2\left(\rho_1^2 + \frac{\rho_2^2}{2}\right), \\ J_1^{pv} &= -(A_0\rho_2 + 2A_1\rho_1), \\ J_2^{pv} &= \frac{A_2}{2}. \end{aligned} \quad (1.65)$$

De même, l'interaction locale de type échange sv, J_{ik}^{sv} , dépend également du champ élastique et s'écrit sous la forme,

$$J_{ik}^{sv} = J_0^{sv} + J_1^{sv}(r_{ik} - \rho_0\sqrt{2}) + J_2^{sv}(d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})^2, \quad (1.66)$$

avec,

$$\begin{aligned} J_0^{sv} &= 2B_0\rho_1^2 + 4B_1\rho_1\rho_2 + B_2(2\rho_1^2 + \rho_2^2), \\ J_1^{sv} &= -\left(B_0\rho_2\sqrt{2} + 2B_1\rho_1\sqrt{2}\right), \\ J_2^{sv} &= \frac{B_2}{2}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Les équations (1.64) et (1.66) montrent clairement que les interactions locales de type échange, J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} , contiennent des termes à courte portée, J_0^{pv} et J_0^{sv} constants, et une contribution d'interaction élastique complexe à longue portée, dont le signe dépend de plusieurs paramètres, à savoir ρ_2 , r_{ij} , d_{ik} et ρ_0 . D'autre part, le terme de type champ local, h_i , s'écrit comme suit,

$$\begin{aligned} h_i &= h_0 + h_1^{pv} \sum_{j=1}^z (r_{ij} - \rho_0) + h_2^{pv} \sum_{j=1}^z (r_{ij} - \rho_0)^2 \\ &+ h_1^{sv} \sum_{k=1}^z (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2}) + h_2^{sv} \sum_{k=1}^z (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})^2 \end{aligned} \quad (1.68)$$

avec,

$$h_0 = (\Delta - k_B T \ln g) + \frac{z}{2}[(A_0 + 2B_0) + (A_2 + 2B_2)]\rho_1\rho_2 + \frac{z}{2}(A_1 + 2B_1)(4\rho_1^2 + \rho_2^2), \quad (1.69)$$

$$h_1^{pv} = -[(A_0 + A_2)\rho_1 + A_1\rho_2], h_2^{pv} = \frac{A_1}{2}, \quad (1.70)$$

$$h_1^{sv} = -[(B_0 + B_2)\rho_1\sqrt{2} + B_1\rho_2\sqrt{2}], h_2^{sv} = \frac{B_1}{2}. \quad (1.71)$$

Ici, j (respectivement k) est associé aux sites premiers voisins (respectivement seconds voisins) par rapport au site i considéré et $z = 4$ est la coordinence liée au réseau du modèle carré à 2D considéré dans cette étude. Les équations (1.68)-(1.71) montrent également que le champ de ligands effectif initial, $\Delta - k_B T \ln g$, agissant sur chaque site est renormalisé par les contributions élastiques des atomes voisins de manière complexe dont les signes dépendent des paramètres du modèle.

En examinant les termes d'interaction de type échange dans l'Hamiltonien de type Ising (1.54), il est intéressant de remarquer la présence d'une frustration intrinsèque résultant des contributions de type échange, J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} . Cette frustration élastique intrinsèque est facilement mise en évidence dans le cas particulier où les constantes élastiques sont indépendantes des états de spin (homogènes), c'est-à-dire $A_1 = A_2 = 0$ et $B_1 = B_2 = 0$ conduisant aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} J_{ij}^{pv} &= A\rho_1^2 - A\rho_2(r_{ij} - \rho_0), \\ J_{ik}^{sv} &= 2B\rho_1^2 - B\rho_2\sqrt{2}(d_{ik} - \rho_0\sqrt{2}) \end{aligned} \quad (1.72)$$

et

$$\begin{aligned} h_i &= (\Delta - k_B T \ln g) - \frac{z}{2}\rho_1\rho_2(A + 2B) - A\rho_1 \sum_{j=1}^z (r_{ij} - \rho_0) \\ &\quad - B\rho_1\sqrt{2} \sum_{k=1}^z (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2}). \end{aligned} \quad (1.73)$$

Dans les interactions de type échange pv et sv, données par l'équation (1.72), on note respectivement deux interactions anti-ferroélastiques à courte portée, $A\rho_1^2$ et $2B\rho_1^2$ constantes suivant les directions pv et sv, provoquant la frustration du système. De plus, les termes de champ élastique supplémentaires, $-A\rho_2(r_{ij} - \rho_0)$ et $-B\rho_2\sqrt{2}(d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})$ créent une interaction à longue portée entre les états de spin, dont le signe dépend de celui de ρ_2 , qui lui même dépend de la valeur de R_0^{HL} . D'autre part, on peut remarquer que dans le champ local effectif, h_i , donné par l'équation (1.73), l'énergie du champ de ligand, $\Delta - k_B T \ln g$, est renormalisée par la contribution du champ élastique $z\rho_1\rho_2(A + 2B)$, qui peut être positive ou négative, selon la valeur de R_0^{HL} , comme on peut le voir clairement dans l'équation (1.73). De plus, le champ de ligand effectif total ressenti par chaque spin contient maintenant une contribution d'énergie de champ élastique supplémentaire, $-\rho_1[A \sum_{j=1}^{pv} (r_{ij} - \rho_0) - B\sqrt{2} \sum_{k=1}^{sv} (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})]$ résultant du champ de pression créé par les sites pv et sv. Ce champ élastique, de nature longue portée, est en compétition avec l'énergie du champ du ligand, $[\Delta + \rho_1\rho_2(A + 2B) - k_B T \ln g]$, qui ne dépend pas des positions du réseau.

En effet, dans ce modèle, la frustration élastique dans le réseau n'est pas produite par des effets géométriques (effets stériques) mais elle est plutôt le fruit d'interactions élastiques en compétition qui peuvent conduire à une auto-organisation particulière des états de spin, entraînée par les effets de réseau. En revanche, il est bien connu qu'un modèle d'Ising avec des interactions pv et sv compétitives (modèle ANNNI) conduit déjà à des effets de frustration qui induisent des états organisés [162–164] ainsi que des structures commensurables/incommensurables, largement étudiées dans la littérature [165, 166].

1.8.4 . VERSION HOMOGENÈME DU MODÈLE ÉLECTROÉLASTIQUE ET DÉRIVATION DE L'HAMILTONIEN DE TYPE ISING

Le modèle électroélastique décrit ci-dessus sous sa forme générale, peut être écrit sous une version homogène plus simple. En effet, le modèle électroélastique général montre que lorsque les constantes élastiques, les distances à l'équilibre p_v et s_v dépendent de leurs états de spin, cela conduit à une intrication de tous ces paramètres. Ce caractère met en évidence l'interaction complexe entre une contribution locale du champ de ligand, des interactions locales à courte portée et une contribution élastique à longue portée, dont le signe dépend de plusieurs paramètres. D'autre part, les simulations MC utilisées pour étudier ce modèle sont implémentées sur les états de spin et les positions du réseau. Afin de simplifier l'étude de ce modèle à 2D où les degrés de liberté de spins et de positions sont tous les deux pris en compte, nous avons développé une version homogène de ce modèle, que nous décrivons de la manière suivante. Pour cela, considérons un réseau élastique 2D dans lequel les distances p_v (s_v) sont notées x ($x\sqrt{2}$). Ensuite pour simplifier encore ce formalisme, nous considérons la situation où les constantes élastiques sont indépendantes des états de spin. Ainsi, l'Hamiltonien (1.54) devient

$$H = \sum_i (\Delta - k_B T \ln g) S_i + \frac{A}{2} \sum_{i,j} [x - R_0(S_i, S_j)]^2 + \frac{B}{2} \sum_{i,k} [x\sqrt{2} - \sqrt{2}R_0(S_i, S_k)]^2. \quad (1.74)$$

Ainsi, dans cette représentation, nous avons moyenné toutes les fluctuations de distances instantanées locales, ce qui représente une sorte d'hypothèse de champ moyen pour le réseau élastique. L'idée maintenant ici est de minimiser d'abord l'énergie élastique totale du réseau par rapport à la variable x pour atteindre l'équilibre mécanique. Pour cela nous résolvons l'équation $\frac{\partial H}{\partial x} = 0$, qui conduit à l'expression de la distance à l'équilibre suivante

$$x_{eq} = \frac{A \sum_{i,j}^{pv} R_0(S_i, S_j) + 2B \sum_{i,k}^{sv} R_0(S_i, S_k)}{AN_{pv} + 2BN_{sv}}, \quad (1.75)$$

où, $N_{pv} = 2N(N-1)$ et $N_{sv} = 2(N-1)^2$ sont respectivement les nombres de liaisons correspondant aux sites p_v et s_v . En remplaçant $R_0(S_i, S_j)$ par son expression en fonction de S_i, S_j [équation (1.56)] et en considérant le cas d'un réseau de grande taille ($N_{pv} \sim N_{sv} \sim 2N^2$), l'expression de la distance entre les p_v dans l'équilibre mécanique est :

$$x_{eq} = \rho_0 + 2m\rho_1 + \rho_2 \frac{Ap + 2Bq}{A + 2B}, \quad (1.76)$$

où, $m = \langle s_i \rangle$ est la valeur moyenne des spins correspondant à l'aimantation du système associée à la fraction HS à travers la relation $n_{HS} = \frac{1+m}{2}$, et $p =$

$\langle S_i S_j \rangle$ et $q = \langle S_i S_k \rangle$ sont les corrélations spin-spin moyennes entre spins pv et sv, respectivement.

Il est important de noter que la dépendance de x_{eq} en fonction des moyennes de spin p et q introduit naturellement des interactions de portée infinie à l'intérieur du réseau. Cela établit clairement l'origine du caractère longue portée des interactions élastiques dans le modèle à TS et valide l'utilisation de l'approche du champ moyen pour décrire les matériaux à TS. En insérant l'expression de x_{eq} à la place de x dans l'équation (1.74), nous trouvons après calcul que l'Hamiltonien (1.74) peut être exprimé sous la forme d'un Hamiltonien type Ising, incluant les interactions à courte et longue portée de nature élastique,

$$H_{relax} = h \sum_i^N S_i + J_{pv} \sum_{i,j}^{pv} S_i S_j + J_{sv} \sum_{i,k}^{sv} S_i S_k + E_0, \quad (1.77)$$

où, h , J_{pv} et J_{sv} sont les termes d'interaction de type champ, suivant les directions x et y , et suivant les diagonales. Leurs expressions analytiques en fonction des constantes élastiques, l'aimantation moyenne et les corrélations sont données par :

$$h = (\Delta - k_B T \ln g) - 4m\rho_1^2(A + 2B) - 2\rho_1\rho_2(Ap + 2Bq) - 2\rho_1\rho_2(A + 2B), \quad (1.78)$$

$$J_{pv} = A \left(\rho_1^2 - 2m\rho_1\rho_2 - \rho_2^2 \frac{Ap + 2Bq}{A + 2B} \right), \quad (1.79)$$

$$J_{sv} = 2B \left(\rho_1^2 - 2m\rho_1\rho_2 - \rho_2^2 \frac{Ap + 2Bq}{A + 2B} \right). \quad (1.80)$$

L'énergie dépendant de la température, E_0 , a pour expression

$$E_0 = \left(\frac{A}{2} N_{pv} + B N_{sv} \right) \left[\left(2m\rho_1 + \rho_2 \frac{Ap + 2Bq}{A + 2B} \right)^2 + 2\rho_1^2 + \rho_2^2 \right]. \quad (1.81)$$

Celle-ci n'affecte pas les propriétés thermodynamiques du système à TS et par conséquent, elle est omise dans les calculs.

Comparé au modèle de type Ising usuel, l'Hamiltonien (1.77) contient de vraies contributions élastiques qui ont un impact sur les paramètres d'interaction ainsi que sur le champ de ligand effectif, h . Le présent Hamiltonien homogène de type Ising dépend des paramètres de réseau, ρ_1 , ρ_2 , A , B , ainsi que des paramètres d'ordre électronique, m , p , q qui expriment la configuration macroscopique de l'état de spin du système. De cette façon, les variables de réseau (positions) sont éliminées, ce qui simplifie considérablement la résolution et le traitement du problème.

Un autre aspect intéressant du modèle concerne le signe des paramètres d'interaction. En effet, selon les paramètres du modèle, les interactions pv et sv peuvent

être positives ou négatives, et rentrent en compétition avec les interactions ferroélastiques à longue portée émanant du champ effectif [équation (1.78)]. Par ailleurs, le modèle homogène qui est donné dans l'équation (1.77), met en évidence, la relation existant entre les états de spin et les distances, et indique que la variation des distances affecte les états de spin électroniques (voir relation de x_{eq}).

Il est à noter que la structure de l'Hamiltonien (1.77) rappelle celle du modèle ANNNI [167–169] qui inclut des interactions de type antiferro à courte portée en compétition avec des interactions de type ferro à longue portée. Le modèle ANNNI dont le diagramme de phase complexe montre de nombreuses bifurcations est largement utilisé pour décrire la frustration et la structuration de spin, y compris les structures spatialement modulées. Contrairement au présent Hamiltonien (1.77), les interactions antiferro sv dans le modèle ANNNI sont prises le long des axes x et y du réseau cristallin. Par conséquent, elles correspondent aux sites des troisièmes voisins dans le cas de l'Hamiltonien (1.77), dans lequel les deuxièmes voisins sont considérés le long des diagonales. Bien qu'il existe une nette différence dans la structure des interactions entre les deux modèles, nous pensons que leurs diagrammes de phase peuvent présenter de fortes similitudes, comme l'indiqueront la forme des structurations obtenues basées sur ce modèle et qui seront présentées dans le chapitre 4.

1.8.5 . SIMULATION PAR LA MÉTHODE MONTE CARLO

La procédure de Monte Carlo [122, 139] utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques du réseau carré à 2D est effectuée sur les états de spin et les positions du réseau. D'abord, on considère un réseau carré à 2D de taille $N \times N$, avec des conditions aux limites libres, où chaque site de spin S_i est relié élastiquement par des ressorts à ses premiers et seconds voisins. Le système est initialement préparé dans la phase HS en fixant tous les spins à $S_i = +1$ et toutes les distances entre les sites voisins du réseau à R_0^{HH} . Les simulations basées sur l'algorithme de Metropolis sont effectuées comme suit : (i) d'abord, on sélectionne aléatoirement un site i de spin $S_i = \pm 1$ et on effectue un retournement de spin, $S_i \rightarrow -S'_i$, qui est accepté ou rejeté selon le critère de Metropolis. (ii) Ensuite, quel que soit le résultat du retournement de spin, accepté ou rejeté, on effectue un autre processus Monte Carlo (MC) en déplaçant au hasard chaque position du réseau avec un petit déplacement (typiquement $\delta x = 0.05$, $\delta y = 0.05$) par rapport au paramètre de distance du réseau ($\simeq 1$) afin de minimiser l'énergie élastique du système. On met à jour 10 fois (parfois plus) toutes les positions du réseau par MC afin d'atteindre l'équilibre mécanique. Ensuite, on appelle aléatoirement un autre site pour un test de renversement de spins et on répète cette procédure séquentielle jusqu'à visiter tous les spins du réseau. Lorsque tous les spins sont visités, nous appelons cette étape 1 pas de MC (MCS). Pour déterminer les propriétés thermiques du système, on refroidit d'abord à partir des températures les plus élevées jusqu'à typiquement 10 K, puis on chauffe à partir de cette température, avec un incrément de 1 K. A chaque température, on effectue 10^3 MCS pour atteindre l'état d'équilibre (ther-

malisation) et on utilise 10^3 autres MCS pour les statistiques. Bien évidemment, ces nombres dépendent de la taille du réseau et du pas de température.

1.9 . CONCLUSION

En conclusion, nous avons présenté de façon succincte quelques généralités sur la transition de spin (TS) dans les complexes moléculaires à base de métaux de transition particulièrement ceux ayant une configuration électronique $3d^4 - 3d^7$. Un accent particulier est mis sur le Fe(II) qui est le plus étudié dans la littérature. Nous avons aussi rappelé les différentes propriétés physiques (électronique, magnétique, vibrationnelle, structurale, thermodynamique, élastique, optique etc) qui permettent de comprendre les comportements des matériaux moléculaires à transition de spin. Dans un souci de compréhension des différents mécanismes physiques qui sous tendent les comportements thermiques de ces solides moléculaires, nous avons rappelé quelques techniques expérimentales permettant de les caractériser en insistant sur la microscopie optique qui a l'avantage de recueillir une multitude d'informations physiques sur les monocristaux à TS bistables au cours de leurs transformations entre les états HS et BS. Ces études expérimentales sont combinées à des investigations théoriques utilisant des descriptions macroscopiques et microscopiques basées sur des modèles type Ising résolus généralement au moyen de simulations numériques par la méthode Monte Carlo (MC) que nous avons revisités. Ces modèles permettent de reproduire qualitativement le phénomène de transition de spin à l'équilibre thermodynamique ou dans le régime hors équilibre. Cette dernière partie a aussi bénéficié de l'introduction de modèles plus récents tenant compte du couplage entre les propriétés électroniques et structurales, tel que le modèle électro-élastique qui sera longuement développé dans la suite du manuscrit de thèse.

Bibliographie

- [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. Szegö, "Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.)," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 66, no. 5, pp. 656–661, 1933.
- [3] L. Cambi and L. Malatesta, "Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze : Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 70, no. 10, pp. 2067–2078, 1937.
- [4] P. Gütlich, 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.
- [5] C. D. Coryell, F. Stitt, and L. Pauling, "The magnetic properties and structure of ferrihemoglobin (methemoglobin) and some of its compounds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 59, no. 4, pp. 633–642, 1937.
- [6] L. E. Orgel, "Electronic structures of transition-metal complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1819–1823, 1955.
- [7] J. H. Van Vleck, "On the theory of the structure of CH_4 and related molecules. part II," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 3, pp. 177–182, 1933.
- [8] J. H. Van Vleck, "On the theory of the structure of CH_4 and related molecules : Part II," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 4, pp. 219–238, 1933.
- [9] P. E. Figgins and D. H. Busch, "Complexes of iron(II), cobalt(II) and nickel(II) with biacetyl-bis-methylimine, 2-pyridinal-methylimine and 2,6-pyridindial-bis-methylimine," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 4, pp. 820–824, 1960.
- [10] M. A. Robinson, J. D. Curry, and D. H. Busch, "Complexes derived from strong field ligands XVII electronic spectra of octahedral nickel(II) complexes with ligands of the diimine and closely related classes," *Inorganic Chemistry*, vol. 2, no. 6, pp. 1178–1181, Dec. 1963.

- [11] 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.
- [12] E. König and K. Madeja, "Unusual magnetic behaviour of some iron(II)–bis-(1,10-phenanthroline) complexes," *Chem. Commun. (London)*, pp. 61–62, 1966.
- [13] R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, and A. Dworkin, "Spin transition in iron $\text{Fe}(\text{py})_2\text{L}(\text{NCS})_2$ complexes where $\text{py} = \text{pyridine}$ and $\text{L} = 2,2'$ -bipyrimidine (bpym) and 1,10-phenanthroline (phen) : magnetic, calorimetric, and mössbauer-effect investigation. crystal structure of $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0.25\text{py}$," *Inorganic Chemistry*, vol. 29, no. 22, pp. 4442–4448, 1990.
- [14] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Magnetic and mössbauer investigation of the photomagnetic prussian blue analogue $\text{Na}_{0.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74} \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$: Cooperative relaxation of the thermally quenched state," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 8251, 2005.
- [15] K. Madeja and E. König, "Zur frage der bindungsverhältnisse in komplexverbindungen des eisen(ii) mit 1,10-phenanthrolin," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, no. 4, pp. 377–385, 1963.
- [16] Y. Maeda and Y. Takashima, "Spin-state transformation in some iron(III) complexes with schiff base ligands," *Comments on Inorganic Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 41–52, 1988.
- [17] J. Zarembowitch and O. Kahn, "Magnetic properties of some spin-crossover, high-spin, and low-spin cobalt(II) complexes with Schiff bases derived from 3-formylsalicylic acid," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, pp. 589–593, 1984.
- [18] W. Kläui, "High spin–low spin equilibrium in a six-co-ordinate cobalt(III) complex," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 16, pp. 700–700, 1979.
- [19] P. G. Sim and E. Sinn, "First manganese(III) spin crossover, first d4 crossover. Comment on cytochrome oxidase," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, no. 1, pp. 241–243, 1981.
- [20] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, and G. W. Smith, "Spin crossover in chromium(II) complexes and

- the crystal and molecular structure of the high spin form of bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]di-iodochromium(II)," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1322–1323, 1989.
- [21] C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, "Some comments on the anomalous magnetic behavior of certain ni(II) complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, no. 3, pp. 538–542, 1959.
- [22] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, and R. S. Nyholm, "Anomalous behaviour at the ${}^6A_1 - {}^2T_2$ crossover in iron (III) complexes," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, no. 1381, pp. 235–257, 1964.
- [23] D. C. Fisher and H. G. Drickamer, "Effect of pressure on the spin state of iron in ferrous phenanthroline compounds," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 11, pp. 4825–4837, 1971.
- [24] E. König, G. Ritter, J. Waigel, and H. A. Goodwin, "The effect of pressure on the thermal hysteresis of the first-order spin transition in bis(1,10-phenanthroline-2-carbaldehyde phenylhydrazone) iron (II) complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 6, pp. 3055–3061, 1985.
- [25] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. Goodwin, and P. Gütllich, "The influence of hydrostatic pressure on hysteresis phase transition in spin crossover compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, no. 3, pp. 393–399, 1999.
- [26] P. Gütllich and A. W. Hauser, "Thermal and light-induced spin crossover in iron(II) complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 97, pp. 1–22, 1990.
- [27] J. Zarembwicz and O. Kahn, "Spin-Transition Molecular Systems : Towards Information Storage and Signal Processing," *ChemInform*, vol. 22, no. 38, 1991.
- [28] O. Kahn, J. Kröber, and C. Jay, "Spin transition molecular materials for displays and data recording," *Advanced Materials*, vol. 4, no. 11, pp. 718–728, 1992.
- [29] 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.
- [30] O. Kahn and C. Martínez, "Spin-transition polymers : From molecular materials toward memory devices," *Science*, vol. 279, pp. 44–48, 1998.

- [31] E. Coronado, "Molecular magnetism : from chemical design to spin control in molecules, materials and devices," *Nature Reviews Materials*, 2019.
- [32] 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.
- [33] C. Lefter, R. Tan, S. Tricard, J. Dugay, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, and A. Bousseksou, "On the stability of spin crossover materials : From bulk samples to electronic devices," *Polyhedron*, vol. 102, pp. 434–440, 2015.
- [34] H. J. Shepherd, I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, and A. Bousseksou, "Molecular actuators driven by cooperative spin-state switching," *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, p. 2607, Oct. 2013.
- [35] P. Lloveras, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Crossley, W. Li, V. Pomjakushin, A. Planes, L. Mañosa, N. D. Mathur, and X. Moya, "Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulphate," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 8801, 2015.
- [36] 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, pp. 1–4, 1984.
- [37] S. Decurtins, P. Gütllich, 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, pp. 2174–2178, 1985.
- [38] 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.
- [39] H. Fourati, M. Ndiaye, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S. Pillet, and K. Boukheddaden, "Light-induced thermal hysteresis and high-spin low-spin domain formation evidenced by optical microscopy in a spin-crossover single crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 174436, 2022.
- [40] F. Varret, K. Boukheddaden, E. Codjovi, 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, pp. 2857–2863, 2005, proceedings of the 9th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2004).
- [41] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. m. c. Varret, "Dynamical model for spin-crossover solids. ii. static and dynamic effects of light in the mean-field approach," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 806–14 817, 2000.
- [42] J. Jęftic, F. Varret, A. Hauser, O. Roubeau, M. Matsarski, and J.-P. Rivera, "Patterns during photoexcitation and high-spin \rightarrow low-spin relaxation in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin transition crystal," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 335, no. 1, pp. 511–520, 1999.
- [43] F. Varret, C. Chong, A. Goujon, and K. Boukheddaden, "Light-induced phase separation (LIPS) in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover single crystals : Experimental data revisited through optical microscope investigation," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 148, p. 012036, 2009.
- [44] 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 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, with image processing," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 14–15, pp. 4055–4064, 2008.
- [45] 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.
- [46] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi, "Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 3181–3184, 2000.
- [47] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, and S. Kárpáti, "Hard-x-ray-induced excited-spin-state trapping," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 28, pp. 5306–5309, 2007.
- [48] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, and A. Sour, "Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC) : A Promising Photomagnetic Effect," in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, vol. 234, pp. 261–276.

- [49] K. Sénéchal-David, N. Zaman, M. Walko, E. Halza, E. Rivière, R. Guillot, B. L. Feringa, and M.-L. Boillot, "Combining organic photochromism with inorganic paramagnetism—optical tuning of the iron(II) electronic structure," *Dalton Trans.*, pp. 1932–1936, 2008.
- [50] Y. Garcia, V. Ksenofontov, R. Lapouyade, A. D. Naik, F. Robert, and P. Gütllich, "Synthesis and magnetic properties of an iron 1,2-bisthienyl perfluorocyclopentene photochromic coordination compound," *Optical Materials*, vol. 33, no. 6, pp. 942–948, 2011.
- [51] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, and H. Oshio, "Bidirectional photomagnetic conversions in a spin-crossover complex with a diarylethene moiety," *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, no. 22, pp. 6946–6949, 2013.
- [52] R.-B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, and B. Chen, "Microporous metal-organic framework materials for gas separation," *Chem*, vol. 6, no. 2, pp. 337–363, 2020.
- [53] L. Sun, M. Ndiaye, N. El Islam Belmouri, K. Robeyns, A. Rotaru, K. Boukheddaden, and Y. Garcia, "Spin crossover coordination polymers with pyridine-like modification through selective guest molecules," *Crystal Growth & Design*, vol. 22, no. 12, pp. 7555–7563, 2022.
- [54] L. Sun, N. E. I. Belmouri, M. Ndiaye, K. Robeyns, A. Rotaru, K. Boukheddaden, and Y. Garcia, "Thermal-driven guest-induced spin crossover behavior in 3d fe(ii)-based porous coordination polymers," *Crystal Growth & Design*, vol. 23, no. 5, pp. 3402–3411, 2023.
- [55] S. A. A. Razavi, M. Y. Masoomi, and A. Morsali, "Stimuli-Responsive Metal-Organic Framework (MOF) with Chemo-Switchable Properties for Colorimetric Detection of CHCl₃," *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, vol. 23, no. 51, pp. 12 559–12 564, Sep. 2017.
- [56] 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," *Chem. Sci.*, vol. 10, pp. 6791–6798, 2019.
- [57] I. Maurin, M. Itoi, J. M. Cain, D. R. Talham, T. Gacoin, K. Boukheddaden, and J.-P. Itié, "High-pressure behavior of heteroepitaxial core-shell particles made of prussian blue analogs," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 23, p. 235106, 2021.

- [58] A. Corma, H. García, and F. X. Llabrés i Xamena, "Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 8, pp. 4606–4655, 2010.
- [59] A. Feng, Y. Wang, J. Ding, R. Xu, and X. Li, "Progress of Stimuli-Responsive Nanoscale Metal Organic Frameworks as Controlled Drug Delivery Systems," *Current Drug Delivery*, vol. 18, no. 3, pp. 297–311, 2021.
- [60] S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X.-W. Chen, J. J. Delgado, and E. Colacio, "Bifunctional hybrid sio2 nanoparticles showing synergy between core spin crossover and shell luminescence properties," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 14, pp. 3290–3293, 2011.
- [61] L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.-C. Micheau, and A. Bousseksou, "A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 5499–5503, 2010.
- [62] H. Bethe, "Termaufspaltung in kristallen," *Annalen der Physik*, vol. 395, no. 2, pp. 133–208, 1929.
- [63] N. Ortega-Villar, M. C. Muñoz, and J. A. Real, "Symmetry breaking in iron(II) spin-crossover molecular crystals," *Magnetochemistry*, vol. 2, no. 1, 2016.
- [64] F. Volatron and P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*. Louvain-la-Neuve : Boeck Supérieur s.a., 2017.
- [65] E. Jäger, "Crystal field theory of magnetic anisotropy of RbNiF_3 ," *physica status solidi (b)*, vol. 52, no. 1, pp. 61–68, 1972.
- [66] T. Kambara, "Theory of high-spin \rightleftharpoons low-spin transitions in transition metal compounds induced by the Jahn-Teller effect," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 9, pp. 4199–4206, 1979.
- [67] H. A. Jahn and E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 161, pp. 220–235, 1937.
- [68] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions. (I)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, no. 5, pp. 753–766, 1954.
- [69] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions (II)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, no. 5, pp. 766–779, 1954.

- [70] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions (III) the calculation of the crystalline field strength," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 11, no. 8, pp. 864–877, 1956.
- [71] G. Racah, "Theory of complex spectra. I," *Phys. Rev.*, vol. 61, pp. 186–197, 1942.
- [72] G. Racah, "Theory of complex spectra. II," *Phys. Rev.*, vol. 62, pp. 438–462, Nov 1942.
- [73] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, ser. Pure and applied physics. New York : Academic Press, 1970, vol. 33.
- [74] A. Hauser, "Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 111, pp. 275–290, 1991.
- [75] K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, and G. Chastanet, "Evidence of photo-thermal effects on the first-order thermo-induced spin transition of $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{py})_{22}(\text{m-bpypz})]$ spin-crossover material," *Magnetochemistry*, vol. 5, no. 2, 2019.
- [76] H. Oyanagi, T. Tayagaki, and K. Tanaka, "Synchrotron radiation study of photo-induced spin-crossover transitions : Microscopic origin of nonlinear phase transition," *Journal of Luminescence*, vol. 119-120, pp. 361–369, 2006, dynamical Processes in Excited States of Solids.
- [77] P. Gütllich and H. Goodwin, "Spin crossover - An overall perspective," in *Spin crossover in transition metal compounds I-III*, ser. Topics in Current Chemistry, 2004, vol. 233, pp. 1–47.
- [78] H. A. Goodwin, "Spin Crossover in Cobalt(II) Systems," in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, ser. Topics in Current Chemistry, P. Gütllich and H. Goodwin, Eds. Berlin, Heidelberg : Springer, 2004, pp. 23–47.
- [79] 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.
- [80] W. Nicolazzi and A. Bousseksou, "Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, pp. 1060–1074, 2018, spin crossover phenomenon/Phénomène de transition de spin.

- [81] P. Gütllich, "Spin crossover in iron(II)-complexes," in *Metal Complexes*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 83–195.
- [82] A. Hauser, *Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 155–198.
- [83] P. Gütllich and J. Jung, "Thermal and optical switching of iron(II) compounds," *Journal of Molecular Structure*, vol. 347, pp. 21–38, 1995, *molecular Spectroscopy and Molecular Structure* 1994.
- [84] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, "Dynamical model for spin-crossover solids. II. static and dynamic effects of light in the mean-field approach," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 806–14 817, 2000.
- [85] G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, "Vibronic model for spin crossover complexes," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 104119, 2011.
- [86] E. König, G. Ritter, and S. K. Kulshreshtha, "The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena," *Chemical Reviews*, vol. 85, no. 3, pp. 219–234, 1985.
- [87] M. Sorai and S. Seki, "Magnetic heat capacity due to cooperative low-spin 1A_1 high-spin \rightarrow 5T_2 transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ crystal," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 33, no. 2, pp. 575–575, 1972.
- [88] M. Sorai and S. Seki, "Phonon coupled cooperative low-spin 1A_1 high-spin 5T_2 transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, no. 4, pp. 555–570, 1974.
- [89] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, "Electro-elastic modelling of the two-step high-spin to low-spin relaxation with transient self-organized spin states in 2d spin crossover solids," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 1, p. 014004, 2020.
- [90] K. Boukheddaden and M. Sy, "Direct optical microscopy observation of photo-induced effects and thermal relaxation in a spin crossover single crystal," *Current Inorganic Chemistry*, vol. 6, pp. 40–48, 2016.
- [91] W. Liu, Y.-Y. Peng, S.-G. Wu, Y.-C. Chen, M. N. Hoque, Z.-P. Ni, X.-M. Chen, and M.-L. Tong, "Guest-switchable multi-step spin transitions in an amine-functionalized metal–organic framework," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 47, pp. 14 982–14 986, 2017.
- [92] N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, and J. A. Real, "Spin crossover bistability in three mutually perpendicular

- interpenetrated (4,4) nets," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, no. 23, pp. 5390–5393, 2000.
- [93] P. Gütllich, A. B. Gaspar, and Y. Garcia, "Spin state switching in iron coordination compounds," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 9, pp. 342–391, 2013.
- [94] 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.
- [95] C. Enachescu, U. Oetliker, and A. Hauser, "Photoexcitation in the spin-crossover compound $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic = 2-picolyamine)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 37, pp. 9540–9545, 2002.
- [96] 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, pp. 1642–1652, 2006, 16th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds.
- [97] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering, "Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(ii) spin-crossover compounds," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190-192, pp. 471–491, 1999.
- [98] T. Delgado, A. Tissot, L. Guénée, A. Hauser, F. J. Valverde-Munoz, M. Serebyuk, J. A. Real, S. Pillet, E.-E. Bendeif, and C. Besnard, "Very long-lived photogenerated high-spin phase of a multistable spin-crossover molecular material," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 40, pp. 12870–12876, 2018.
- [99] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, 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*, vol. 6, no. 2, pp. 183–193, Nov. 1998.
- [100] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, and O. Kahn, "Structural, magnetic, and photomagnetic studies of a mononuclear iron(II) derivative exhibiting an exceptionally abrupt spin transition. light-induced thermal hysteresis phenomenon," *Inorganic Chemistry*, vol. 37, no. 17, pp. 4432–4441, 1998.
- [101] J. Jeftić and A. Hauser, "Pressure study of the thermal spin transition and the high-spin \rightarrow low-spin relaxation in the $R\bar{3}$ and $P\bar{1}$ crystallographic phases

- of $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ single crystals ($x = 0.1, 0.32, \text{ and } 1$; ptz = 1-n-propyltetrazole),” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 49, pp. 10 262–10 270, 1997.
- [102] C. Enachescu, J. Linares, and F. Varret, “Comparison of static and light-induced thermal hystereses of a spin-crossover solid, in a mean-field approach,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 11, p. 2481, 2001.
- [103] 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.
- [104] Y. Ogawa, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Boukheddaden, and F. Varret, “Effect of the magnetic field on the dynamics of the cooperative photoinduced spin-state transition and relaxation,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 073104, Aug 2002.
- [105] K. Ichiyangi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Létard, and E. Collet, “Nature and mechanism of the photoinduced spin transition in $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 060408, 2006.
- [106] K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, and G. Chastanet, “Evidence of photo-thermal effects on the first-order thermo-induced spin transition of $[\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_{22}(\text{m-bppz})]$ spin-crossover material,” *Magnetochemistry*, vol. 5, no. 2, 2019.
- [107] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, “Spatiotemporal 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.
- [108] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, “Velocity of the high-spin low-spin interface inside the thermal hysteresis loop of a spin-crossover crystal, via photothermal control of the interface motion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 087208, Feb 2013.
- [109] S. Rat, J. S. Costa, S. Bedoui, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, and A. Bousseksou, “Investigation of nucleation and growth phenomena during the thermal and light induced spin transition in the $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ complex,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 3, pp. 261–270, 2015.
- [110] 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, p. 541, 2004.

- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] 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 $[Fe(2-pytrz)_2Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$: Experiment and Theory," *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.
- [116] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, "Spatiotemporal 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.
- [117] 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.
- [118] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, and A. Bousseksou, "Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in a spin crossover complex," *Chemical Physics Letters*, vol. 499, p. 94, 2010.
- [119] J. Sanchez Costa, "Macroscopic methods : Magnetic, optical, and calorimetric techniques," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, p. 1121, 2018.
- [120] K. Ridier, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, "Hysteresis, nucleation and growth phenomena in spin-crossover solids," *Solid State Sciences*, vol. 74, p. A1, 2017.

- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-induced electronic changes in compounds of iron," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, 1972.
- [124] W. Kosaka, H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, and S.-i. Ohkoshi, "Extremely gradual spin-crossover phenomenon in a cyano-bridged fe-mo bimetallic assembly," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 35, pp. 15 751–15 755, 2009.
- [125] H. Spiering and N. Willenbacher, "Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds II," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 1, no. 50, pp. 10 089–10 105, 1989.
- [126] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, "Ising-like model for the two-step spin-crossover," *Journal de Physique I*, vol. 2, no. 7, pp. 1381–1403, Jul. 1992.
- [127] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, "Dynamical model for spin-crossover solids. II. static and dynamic effects of light in the mean-field approach," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 806–14 817, Dec 2000.
- [128] J. A. Nasser, K. Boukheddaden, and J. Linares, "Two-step spin conversion and other effects in the atom-phonon coupling model," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 39, no. 2, pp. 219–227, 2004.
- [129] J. A. Nasser, "Diluted spin conversion compounds behaviours in the atom-phonon coupling model : case of not too large dilution : Role of the Lennard-Jones potential," *The European Physical Journal B*, vol. 48, no. 1, pp. 19–27, Nov. 2005.
- [130] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Hauser, A. Stancu, and L. Stoleriu, "Cluster evolution in spin crossover systems observed in the frame of a mechano-elastic model," *Europhysics Letters*, vol. 91, no. 2, p. 27003, aug 2010.

- [131] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, "Simple two-dimensional model for the elastic origin of cooperativity among spin states of spin-crossover complexes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 247203, Jun 2007.
- [132] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, K. Boukheddaden, F. m. c. 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," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 104102, 2015.
- [133] 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," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 094303, 2013.
- [134] 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, 2010.
- [135] W. Nicolazzi, S. Pillet, and C. Lecomte, "Two-variable anharmonic model for spin-crossover solids : A like-spin domains interpretation," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 174401, 2008.
- [136] 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, Jul. 2013.
- [137] C. Fourmental, S. Mondal, R. Banerjee, A. Bellec, Y. Garreau, A. Coati, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, S. Rousset, M.-L. Boillot, T. Mallah, C. Enachescu, C. Barreteau, Y. J. Dappe, A. Smogunov, S. Narasimhan, and V. Repain, "Importance of epitaxial strain at a spin-crossover molecule–metal interface," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 14, pp. 4103–4109, 2019, PMID : 31265299.
- [138] 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.
- [139] M. Ndiaye, N. E. I. Belmouri, J. Linares, and K. Boukheddaden, "Elastic origin of the unsymmetrical thermal hysteresis in spin crossover materials : Evidence of symmetry breaking," *Symmetry*, vol. 13, no. 5, 2021.
- [140] 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," *Physical Review B*, vol. 92, no. 1, p. 014111, 2015.
- [141] J. Wajnflasz and R. Pick, "Transitions low spin-high spin dans les complexes de Fe^{2+} ," *Journal de Physique Colloques*, vol. 32, no. C1, pp. C1-91-C1-92, 1971.
- [142] R. A. Bari and J. Sivardière, "Low-spin-high-spin transitions in transition-metal-ion compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4466-4471, 1972.
- [143] A. Slimani, "Aspects spatio-temporels de la transition de spin : étude par microscopie optique et modèle électro-élastique," These de doctorat, Versailles-St Quentin en Yvelines, 2012.
- [144] J. Frenkel, *Kinetic Theory Of Liquids*. Oxford : Clarendon Press, 1946.
- [145] K. F. Purcell and M. P. Edwards, "Cooperativity in thermally induced intersystem crossing in solids : $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCR})_2$, $\text{R} = \text{BH}_3$, BPh_3 , S, Se," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no. 17, pp. 2620-2625, 1984.
- [146] M. Nishino, S. Miyashita, and K. Boukheddaden, "Effective interaction range in the spin crossover phenomenon : Wajnflasz and domain models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 10, pp. 4594-4597, 2003.
- [147] R. Zimmermann and E. König, "A model for high-spin/low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38, no. 7, pp. 779-788, 1977.
- [148] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, and F. Varret, "A simple ising-like model for spin conversion including molecular vibrations," *Journal de Physique I*, vol. 5, no. 6, pp. 747-760, 1995.
- [149] S. Ohnishi and S. Sugano, "Strain interaction effects on the high-spin-low-spin transition of transition-metal compounds," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 14, no. 1, p. 39, jan 1981.
- [150] K. Boukheddaden, S. Miyashita, and M. Nishino, "Elastic interaction among transition metals in one-dimensional spin-crossover solids," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 094112, Mar 2007.
- [151] A. Rotaru, A. Carmona, F. Combaud, J. Linares, A. Stancu, and J. Nasser, "Monte carlo simulations for 1- and 2d spin crossover compounds using the atom-phonon coupling model," *Polyhedron*, vol. 28, no. 9, pp. 1684-1687, 2009, proceedings of the 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2008).

- [152] K. Boukheddaden, "Static and dynamical aspects of a phonon-induced spin-crossover transition – local equilibrium approach," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 5-6, pp. 865–874, 2013.
- [153] K. Boukheddaden, "Anharmonic Model for Phonon-Induced First-Order Transition in 1-D Spin-Crossover Solids," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 112, no. 2, pp. 205–217, 2004.
- [154] N. Klinduhov and K. Boukheddaden, "Vibronic theory of ultrafast intersystem crossing dynamics in a single spin-crossover molecule at finite temperature beyond the born–oppenheimer approximation," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 722–727, 2016.
- [155] 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.
- [156] 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.
- [157] 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.
- [158] 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.
- [159] K. Boukheddaden, R. Traiche, H. Oubouchou, and J. Linares, "Multistep relaxations in a spin-crossover lattice with defect : A spatiotemporal study of the domain propagation," *Magnetochemistry*, vol. 2, no. 1, 2016.
- [160] 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.
- [161] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. m. c. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, "Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids : Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 014111, 2013.

- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] 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.
- [165] E. Collet, H. Watanabe, N. Bréfuel, L. Palatinus, L. Roudaut, L. Toupet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, P. Fertey, S. Ravy, B. Toudic, and H. Cailleau, "Aperiodic spin state ordering of bistable molecules and its photoinduced erasing," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 257206, Dec 2012.
- [166] S. Pilllet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, and P. Guionneau, "Multimetastability, phototrapping, and thermal trapping of a metastable commensurate superstructure in a Fe^{II} spin-crossover compound," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 064106, Aug 2012.
- [167] W. Selke, "The ANNNI model — theoretical analysis and experimental application," *Physics Reports*, vol. 170, no. 4, pp. 213–264, 1988.
- [168] D. I. Khomskii and U. Löw, "Superstructures at low spin–high spin transitions," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 184401, May 2004.
- [169] U. Brandt, "Ground-state properties of a 2-dimensional Ising-system with competing interactions," *Z. Physik B Condensed Matter*, vol. 53, no. 4, pp. 283–287, Dec. 1983.

CHAPITRE 2

ORIGINE ÉLASTIQUE DE L'HYSTÉRÉSIS THERMIQUE ASYMÉTRIQUE DANS LES MATÉRIAUX A TRANSITION DE SPIN : MISE EN ÉVIDENCE D'UNE BRISURE DE SYMÉTRIE

Adapté de l'article "M.Ndiaye, N.E.I. Belmouri, J. Linares, K. Boukheddaden, Elastic Origin of the Unsymmetrical Thermal Hysteresis in Spin Crossover Materials : Evidence of Symmetry Breaking, *Symmetry* 13, 828 (2021)"

2.1 . INTRODUCTION

Les études expérimentales des comportements des matériaux à transition de spin révèlent un nombre considérable de comportements inattendus, parmi lesquels, les cycles d'hystérésis asymétriques (exemple du composé $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe-X}$, $\text{X}=\text{MeOH}$, CH_2Cl_2) ayant des formes différentes lors du chauffage et du refroidissement, que l'on rencontre souvent dans la littérature [1–5]. Sans considérer l'effet supplémentaire d'une éventuelle existence de transitions de phase cristallographique, nous avons étudié ces phénomènes du point de vue de la modélisation élastique et nous avons démontré qu'un modèle simple tenant compte des désaccords des paramètres de maille entre les états HS et BS est suffisant pour décrire le comportement asymétrique des cycles d'hystérésis présentant des plateaux à la transition sur une branche seulement (refroidissement ou chauffage) [1–7]. L'idée derrière cet effet est liée à l'existence d'une frustration élastique discriminante dans le réseau, qui ne s'exprime que le long de la transition de l'état HS vers l'état BS ou du côté opposé. Les transitions en deux étapes obtenues ont montré des caractéristiques d'auto-organisation des états de spin sous la forme de bandes, que nous expliquons comme un effet émergent des interactions élastiques directionnelles antagonistes à l'intérieur du réseau. L'analyse de la transformation de l'état de spin à l'intérieur du plateau lors du refroidissement en termes de deux sous-réseaux a démontré que l'auto-organisation élastique des états de spin s'accompagne d'une brisure de symétrie [8–11]. Pour mieux comprendre le rôle des paramètres d'interaction locaux sur l'apparition d'éventuelle auto-organisation des états de spin, afin de prédire dans quelles conditions ils stabilisent ou déstabilisent les phases BS et HS, au profit d'autres états modulés spatialement, nous avons effectué des simu-

lations MC pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau R_0^{HL} , qui représente ici la distance à l'équilibre en un site HS et un site BS. Ces dernières varient entre 1,0 nm et 1,2 nm, qui sont les valeurs du paramètre de réseau dans les états BS (R_0^{LL}) et HS (R_0^{HH}), respectivement.

2.2 . PARAMÈTRES DU MODÈLE ET PROCÉDURE DE MONTE CARLO

Dans cette étude des propriétés thermiques des matériaux à transition de spin, nous avons considéré un réseau carré à 2D de taille $N \times N = 50 \times 50$, avec des conditions aux limites libres afin de tenir compte de la déformation globale du réseau résultant des dilatations/contactations de volumes locales suite au retournement de spin. Nous supposons pour simplifier que les déformations du réseau restent dans le plan, et les simulations ne tiennent pas compte des effets de pression externe. L'étude du système se fait en considérant le modèle électro-élastique général déjà décrit dans la section 1.8 du chapitre 1,

$$H = \sum_i^N h_i S_i + \sum_{ij} J_{ij}^{pv} S_i S_j + \sum_{ik} J_{ik}^{sv} S_i S_k + E_{cohesion}. \quad (2.1)$$

Les valeurs des paramètres du modèle relatifs aux distances à l'équilibre et aux constantes élastiques pv et sv sont données dans le tableau 2.1

Table 2.1 – Valeurs des paramètres de distances et de constantes élastiques des sites premiers (pv) et seconds voisins (sv) à l'équilibre utilisées dans les simulations Monte Carlo pour les différentes configurations électroniques. La distance à l'équilibre de l'état intermédiaire HS-BS, R_0^{HL} , correspond ici au paramètre de contrôle des propriétés spatiotemporelles et thermodynamiques.

Configurations de l'état de spin	HH	HL	LL
distances pv (nm)	$R_0^{HH}=1,2$	$R_0^{HL}=1,1$	$R_0^{LL}=1,0$
distances sv (nm)	$R_0^{HH} \sqrt{2}$	$R_0^{HL} \sqrt{2}$	$R_0^{LL} \sqrt{2}$
constantes élastiques pv ($\times 10^4 K/nm^2$)	$A_0^{HH}=0,9$	$A_0^{HL}=1,46$	$A_0^{LL}=2,0$
constantes élastiques sv ($\times 10^4 K/nm^2$)	$B_0^{HH}=1,1$	$B_0^{HL} = B_0^{HH}$	$B_0^{LL} = B_0^{HH}$

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés thermiques du réseau électro-élastique 2D en ajustant les valeurs du paramètre de maille du réseau, R_0^{HL} , entre R_0^{HH} et R_0^{LL} qui correspondent aux distances à l'équilibre dans les états HS

et BS, respectivement. Trois situations de valeurs R_0^{HL} seront étudiées. Celles à (i) $R_0^{HL} = \bar{R}$, ce qui signifie que la configuration HS-BS joue un rôle neutre par rapport à celles HS-HS et BS-BS ; (ii) R_0^{HL} situé dans l'intervalle $]\bar{R}, R_0^{HH}]$ et (iii) R_0^{HL} situé dans l'intervalle $[R_0^{LL}, \bar{R}[$. Ces situations sont résumées dans le schéma de la figure 2.1.

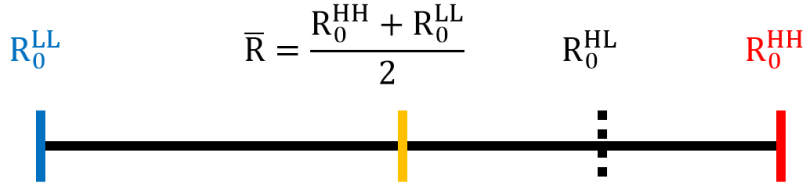


Figure 2.1 – Représentation schématique des distances à l'équilibre du réseau dans le cas où $R_0^{HL} > \bar{R}$, ce qui conduit à, $\rho_2 < 0$, conduisant à des interactions antiferroélastiques à longue portée comme indiqué par l'équation (1.60) du chapitre 1.

Les simulations basées sur la technique Monte Carlo sur les variables de spin et de positions du réseau est implémentée de manière séquentielle en utilisant un algorithme de Metropolis. En effet, dans l'algorithme stochastique, chaque changement d'état de spin est accompagné de la relaxation mécanique de l'ensemble du réseau par de légers déplacements des nœuds quelque soit le résultat du renversement de spin (accepté ou rejeté) (voir le chapitre 1, section 1.8.5 pour plus de détails). Ainsi, en considérant un réseau de taille $N \times N$ (ici 50×50) sites, pour un renversement de spin ($S_i \rightarrow -S_i$), chaque nœud du réseau est déplacé 10 fois. Donc, pour 1 MCS (lorsque tous les sites ont été retournés), chaque position du réseau est mise à jour $10 \times N^2$ fois, ce qui rend la procédure très longue. Au cours des simulations MC, le système est refroidi de 200 à 1 K puis réchauffé jusqu'à 200 K, ou inversement. Dans cette gamme de température, la fraction de l'état HS, n_{HS} , la distance moyenne des longueurs de liaisons, $\langle r \rangle$, ainsi que les configurations spatiales de spin et de position sont enregistrées tous les 1 K après un temps d'attente correspondant à 5000 pas Monte Carlo pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Parmi ces 5000 pas MC, 2000 MCS sont utilisées pour évaluer les moyennes des quantités qui nous intéressent. Dans toutes les simulations, l'énergie du champ de ligand est maintenue constante, $\Delta = 450$ K et la valeur du rapport de dégénérescence entre les états HS et BS est prise comme, $g = 150$ ($\ln g = 5$). Cette valeur de dégénérescence effective contient la dégénérescence électronique égale à 15 pour les complexes à transition Fe^{2+} dans l'état HS ainsi que celle résultant de la contribution à l'entropie des vibrations intra-moléculaire et du réseau. En prenant $g = 150$, cela conduit à un changement d'entropie $\Delta S \sim 40$ J/K/Mol qui est en bon accord avec les données expérimentales disponibles [12–20].

2.3 . PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

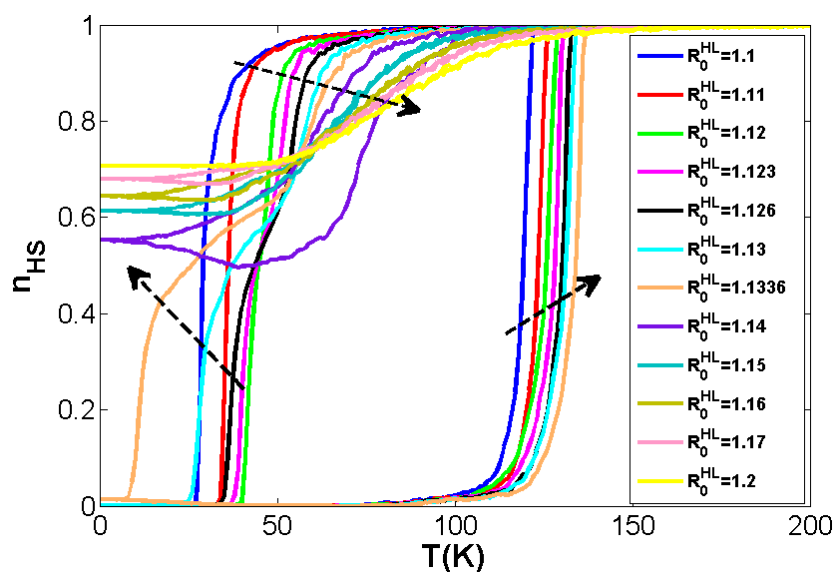
Dans la suite nous nous intéressons aux propriétés thermodynamiques du réseau électro-élastique étudié, en particulier, la forme du cycle d'hystérésis thermique et sa dépendance au paramètre de réseau R_0^{HL} qui est utilisé ici comme paramètre de contrôle. Le mode de nucléation et de croissance des états de spin ainsi que la distribution spatiale ou l'auto-organisation le long de l'hystérésis thermique seront analysés.

2.4 . CAS $R_0^{HL} \geq \bar{R}$: ÉVOLUTION THERMIQUE DE LA FRACTION HAUT-SPIN ET DE LA DISTANCE MOYENNE DU RÉSEAU

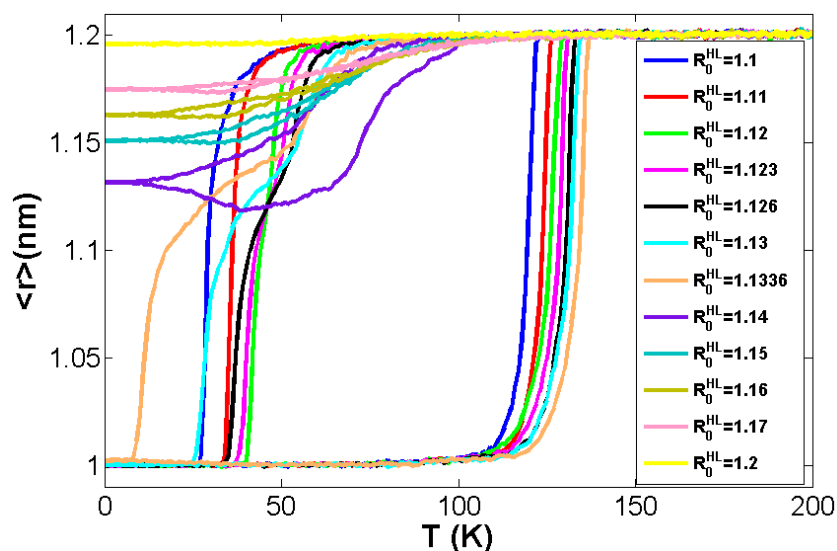
Les figures 2.2a et 2.2b résument la dépendance thermique de la fraction HS $n_{HS}(T) = \frac{(1+\langle s_i \rangle)}{2}$, et la longueur de liaison moyenne des sites pv du réseau, $\langle r \rangle = \langle \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2} \rangle$, pour différentes valeurs de R_0^{HL} comprises entre R_0^{HH} et R_0^{LL} . Les résultats de la figure 2.2a montrent, pour $R_0^{HL} = 1,1$ et $1,11$ nm, la présence d'une transition du premier ordre entre les états HS ($n_{HS} = 1$) et BS ($n_{HS} = 0$) accompagnée d'une hystérésis thermique. On remarquera la forme symétrique du cycle d'hystérésis pour ces valeurs de R_0^{HL} . L'origine de cette hystérésis thermique est clairement due aux interactions élastiques agissant entre les états de spin à travers des changements de volume locaux accompagnant le changement d'état de spin. Ces changements des volumes locaux se déploient sur l'ensemble du réseau provoquant des effets à longue portée.

Lorsqu'on augmente la valeur de R_0^{HL} au-delà de $R_0^{HL} = 1,11$ nm, un état intermédiaire apparaît lors du refroidissement de HS vers BS alors qu'il est absent sur la branche de chauffage. Pour des valeurs plus grandes, $1,14 \leq R_0^{HL} \leq 1,2$, une transition incomplète se produit au refroidissement du fait de la stabilisation de ces états intermédiaires, et le plateau obtenu persiste jusqu'à 1 K, du fait de la diminution des fluctuations thermiques [6, 21], conduisant ainsi à une fraction HS résiduelle dont l'amplitude augmente avec la valeur R_0^{HL} . Dans nos simulations, où la cinétique MC est fixée dans toute l'étude, ce comportement apparaît au-delà de la valeur seuil, $R_0^{HL} = 1,14$ nm.

En inspectant la figure 2.2a, on remarque que les branches de l'hystérésis présentent un comportement complexe en fonction de R_0^{HL} . Le premier constat est que la branche de chauffage se décale continument vers les hautes températures lorsque R_0^{HL} croît. Le cas de la branche de refroidissement est plus délicat. Dans un premier temps ($1,1 \leq R_0^{HL} \leq 1,123$) celle-ci se décale aussi vers les hautes températures. Cependant, dès qu'apparaît le plateau dont la largeur se renforce par l'augmentation de R_0^{HL} , les deux branches qui apparaissent au refroidissement ont des comportements opposées jusqu'à ce que l'une d'entre-elle disparaisse à partir de $R_0^{HL} = 1,14$ où une transition incomplète est obtenue. Il est intéressant de souligner que les mêmes comportements sont aussi observés sur le paramètre d'ordre structural $\langle r \rangle$ (figure 2.2b).



(a)



(b)

Figure 2.2 – Évolution thermique (a) de la fraction HS et (b) de la distance moyenne entre pv pour différentes valeurs de R_0^{HL} . Selon la valeur de R_0^{HL} , on remarque la présence de la transition usuelle du premier ordre, une transition incomplète en deux étapes caractérisée par un état intermédiaire transitoire sur la branche de refroidissement et une transition incomplète. Remarquer le déplacement des courbes de refroidissement vers les hautes températures entre $n_{HS} = 1$ et 0,8 et l'apparition de plateaux conduisant à un déplacement inverse vers les basses températures des branches de refroidissement (voir flèches).

De ce fait, en partant de ce plateau obtenu au refroidissement et en chauffant avec la cinétique MC utilisée, le système suit une succession d'états métastables avant d'atteindre l'état HS à des températures bien inférieures (70 K) à celles des branches de chauffage de l'hystérésis thermique (= 125) K qui démarre dans la phase BS. Cette discontinuité dans l'évolution de la valeur de la branche de chauffage de l'hystérésis thermique peut être rompue en démarrant les simulations à partir de l'état BS. Pour cela, on peut préparer l'état BS à partir de l'état plateau intermédiaire à basse température en appliquant une pression [15] qui stabilise ce dernier ou par irradiation lumineuse par effet reverse-LIESST (Light-Induced-Spin-State Trapping) en éclairant généralement dans le rouge [7, 16, 22, 23].

En commençant la simulation par un chauffage puis un refroidissement, on constate que les résultats sont les mêmes que ceux des figures 2.2a et 2.2b pour des valeurs R_0^{HL} comprises dans l'intervalle de 1 à 1,1336, tandis que des tendances différentes sont attendues pour $R_0^{HL} \geq 1,14$ nm. En effet, dans ce cas, le processus de chauffage en partant de l'état BS conduit à une augmentation de la température de transition T^+ de l'hystérésis thermique (suivant le même comportement que celui de $R_0^{HL} \leq 1,14$), puis on retrouve la "vraie" branche de chauffage, T^+ , qui est dans la continuité des autres branches de chauffage obtenues pour $R_0^{HL} \leq 1,14$, comme indiqué dans le diagramme de phase $T(R_0^{HL})$ de la figure 2.3.

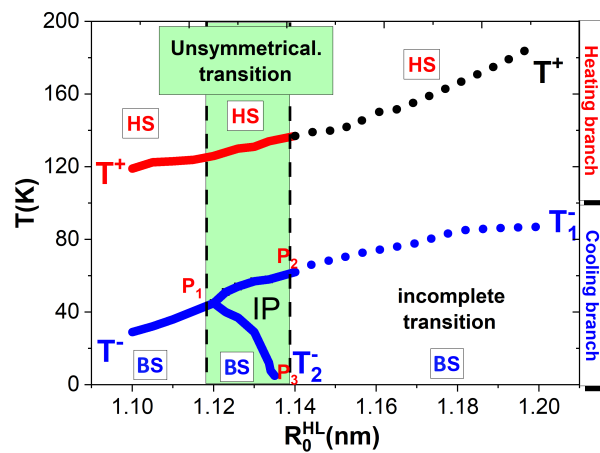


Figure 2.3 – Diagramme de phase montrant les températures de transition en fonction de R_0^{HL} , allant de 1,09 à 1,21. T^+ et T^- sont les températures respectives de transition des branches de chauffage et de refroidissement. En augmentant R_0^{HL} , la branche inférieure de l'hystérésis thermique, T^- se dédouble, pour $R_0^{HL} = 1,12$, en deux branches de points d'inflexion T_1^- et T_2^- . Tandis que T_1^- présente un comportement croissant avec R_0^{HL} , T_2^- décroît autour de $R_0^{HL} = 1,14$, au-delà duquel le système reste bloqué thermiquement dans un état métastable, conduisant à une transition de spin incomplète. Pour, $R_0^{HL} \geq 1,12$, le système montre des états de spin auto-organisés.

En revanche, lorsque le système atteint l'état HS, la branche de refroidissement est la même que celle déjà représentée sur les figures 2.2a et 2.2b pour la fraction HS et la longueur de liaison moyenne p_v , respectivement.

Pour comprendre quantitativement le décalage global de l'hystérésis thermique lorsqu'on augmente les valeurs de R_0^{HL} , il faut considérer la barrière d'énergie à laquelle fait face un état de spin pendant le retournement de spin et l'exprimer en fonction de R_0^{HL} . Cependant, une approche qualitative fournit une première explication. Partons d'un site dans un réseau HS où le paramètre de réseau est R_0^{HH} . En refroidissant le système passe dans l'état BS avec le paramètre de réseau p_v à l'équilibre qui devient R_0^{HL} . Si R_0^{HL} augmente vers R_0^{HH} , alors le passage de HS à BS se fera à plus haute température, car la "distance" $R_0^{HH} - R_0^{HL}$ est plus faible, ce qui facilite l'apparition de la phase BS. D'autre part, en partant de BS avec un paramètre de réseau égal à R_0^{LL} , l'augmentation de R_0^{HL} augmente la "distance" $R_0^{HL} - R_0^{LL}$, ce qui entraîne une augmentation de la température de transition de BS vers HS. Dans l'ensemble, l'hystérésis thermique totale se déplace vers les régions à haute température, comme le montrent les figures 2.2a et 2.2b. Dans la section suivante, nous allons discuter de ces comportements observés en relation avec les propriétés élastiques.

2.5 . EFFETS A LONGUE PORTÉE DANS LA COMPÉTITION ENTRE LES INTERACTIONS FERRO-ET ANTI-FERROÉLASTIQUES ET GÉNÉRATION D'UNE FRUSTRATION ÉLASTIQUE

Pour discuter quantitativement le comportement de la dépendance thermique de n_{HS} et $\langle r \rangle$ observés dans la section précédente, nous nous focalisons sur les signes des différents paramètres d'interaction impliqués dans l'Hamiltonien de type Ising effectif (2.1). Selon les valeurs de R_0^{HL} , les termes d'interaction d'échange J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} , ainsi que la contribution du champ effectif local, h_i , combinent des interactions à courte et à longue portée qui peuvent être ferroélastiques ou anti-ferroélastiques :

$$J_{ij}^{pv} = J_0^{pv} + J_1^{pv}(r_{ij} - \rho_0) + J_2^{pv}(r_{ij} - \rho_0)^2, \quad (2.2)$$

avec,

$$\begin{aligned} J_0^{pv} &= A_0\rho_1^2 + A_1\rho_1\rho_2 + A_2\left(\rho_1^2 + \frac{\rho_2^2}{2}\right), \\ J_1^{pv} &= -(A_0\rho_2 + 2A_1\rho_1), \quad J_2^{pv} = \frac{A_2}{2}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$J_{ik}^{sv} = J_0^{sv} + J_1^{sv}(r_{ik} - \rho_0\sqrt{2}) + J_2^{sv}(d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})^2, \quad (2.4)$$

avec,

$$\begin{aligned} J_0^{sv} &= 2B_0\rho_1^2 + 4B_1\rho_1\rho_2 + B_2(2\rho_1^2 + \rho_2^2), \\ J_1^{sv} &= -\left(B_0\rho_2\sqrt{2} + 2B_1\rho_1\sqrt{2}\right), J_2^{sv} = \frac{B_2}{2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

et

$$\begin{aligned} h_i &= h_0 + h_1^{pv} \sum_{j=1}^z (r_{ij} - \rho_0) + h_2^{pv} \sum_{j=1}^z (r_{ij} - \rho_0)^2 \\ &+ h_1^{sv} \sum_{k=1}^z (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2}) + h_2^{sv} \sum_{k=1}^z (d_{ik} - \rho_0\sqrt{2})^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

avec,

$$h_0 = (\Delta - k_B T \ln g) + \frac{z}{2}[(A_0 + 2B_0) + (A_2 + 2B_2)]\rho_1\rho_2 + \frac{z}{2}(A_1 + 2B_1)(4\rho_1^2 + \rho_2^2), \quad (2.7)$$

$$h_1^{pv} = -[(A_0 + A_2)\rho_1 + A_1\rho_2], h_2^{pv} = \frac{A_1}{2}, \quad (2.8)$$

$$h_1^{sv} = -[(B_0 + B_2)\rho_1\sqrt{2} + B_1\rho_2\sqrt{2}], h_2^{sv} = \frac{B_1}{2}. \quad (2.9)$$

Ainsi, la compétition entre les interactions ferroélastiques et antiferroélastiques locales peut être générée en variant le paramètre de contrôle R_0^{HL} . Par conséquent, il est attendu que le comportement thermique de la fraction HS soit affecté par ce paramètre, en stabilisant élastiquement de nouvelles phases qui n'apparaîtront jamais pour $R_0^{HL} = \bar{R} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$. En commençant par le cas, $R_0^{HL} = \bar{R} = 1,1$ nm, pour lequel le paramètre, $\rho_2 = \frac{\bar{R} - R_0^{HL}}{2}$, est systématiquement égal à zéro, cela conduit à des interactions locales de type échange, J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} , qui ne dépendent pas des positions des atomes. Par conséquent, ces deux paramètres sont de courte portée. En revanche, le terme de champ de ligand, h_i , contient des termes d'interaction à longue portée à cause de la dépendance en fonction des positions atomiques. Ainsi, dans ce cas, des interactions antiferroélastiques à courte portée pv et sv sont identifiées dans les termes d'interaction de type échange local générant une frustration intrinsèque dans le système. En effet, lorsque $S_i = +1$ et $S_j = -1$, le système a du mal à s'organiser suivant une configuration antiferro HS-BS suivant les directions x et y , et suivant les diagonales créant ainsi une frustration.

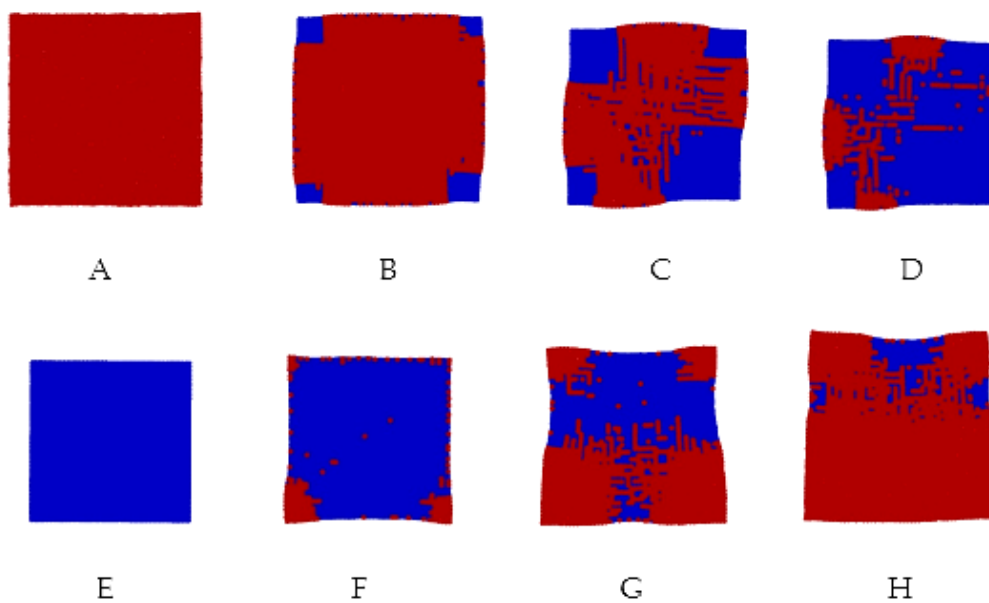
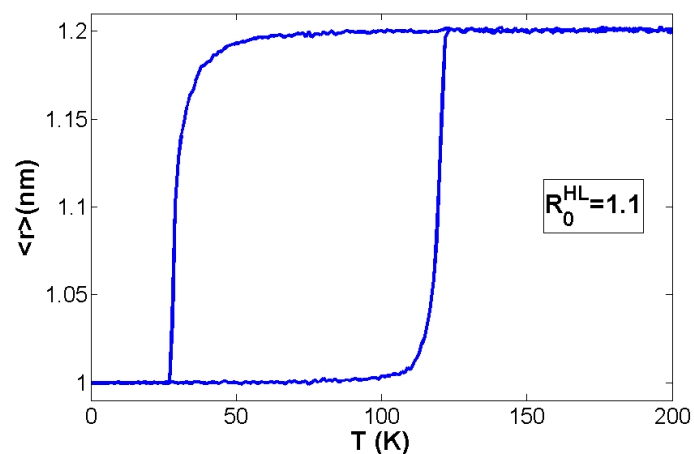
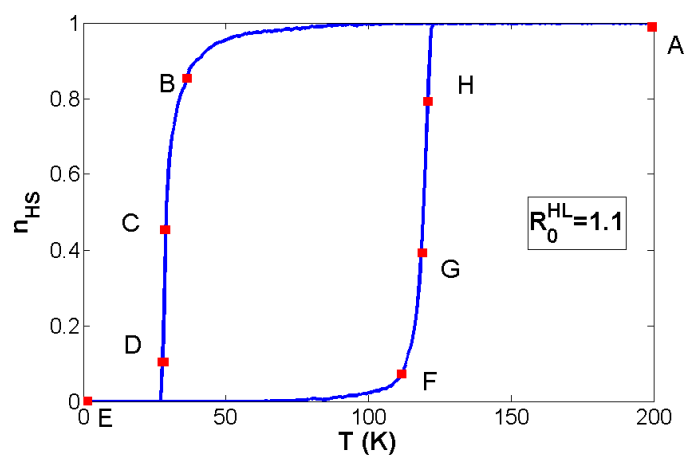
Au cours de la transition thermique, nous remarquons une compétition entre les interactions antiferroélastiques à courte portée ($A\rho_1^2$ et $2B\rho_1^2$) résultant de l'interaction de type échange et les interactions ferroélastiques à longue portée associées à la contribution effective de type champ, h_i . Cependant, la force de ces interactions antiferroélastiques à courte portée dans ce cas est très faible, et par conséquent la dépendance thermique de la fraction HS est principalement régie par l'interaction effective de type champ, h_i , qui combine une énergie de champ de

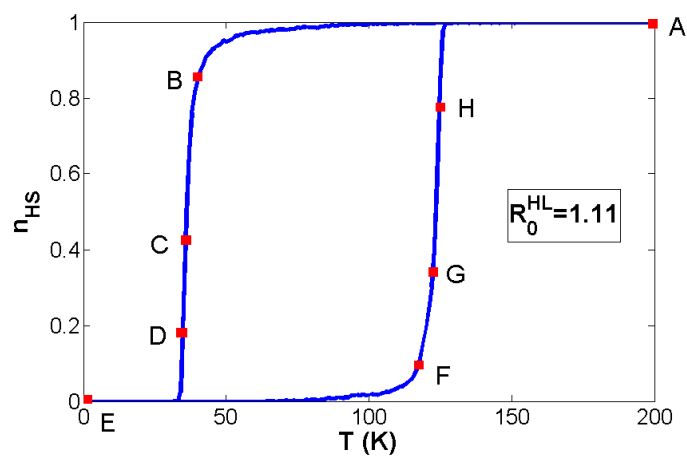
ligand effective, $h_0 = (\Delta - k_B T \ln g) + z(A_1 + 2B_1)\rho_1^2$ en compétition avec l'énergie supplémentaire du champ élastique à longue portée [voir l'équation (2.6)]. Les dépendances thermiques de la fraction HS et du paramètre de réseau sont données dans les figures 2.4a1 et 2.4b1. Elles montrent une large hystérésis thermique centrée autour de la température de transition, $T_{eq} = T_{eq}^0 - \frac{z|A_1|\rho_1^2}{k_B \ln g} < 90$ K. Ici, la dégénérescence de l'état HS combinée aux interactions de type champ local, h_i , constitue la force motrice de la transition de spin lorsque la longueur de la liaison à l'équilibre HS-BS, $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$, conduisant à une transition du premier ordre hystérétique lorsque la force des interactions élastiques, $(A + 2B)(R_0^{HH} - R_0^{LL})^2 > T_{eq}^0$. D'autre part, la largeur de l'hystérésis thermique dépend également de $(R_0^{HH} - R_0^{LL})^2$.

2.6 . ORGANISATION SPATIALE DES ETATS DE SPIN

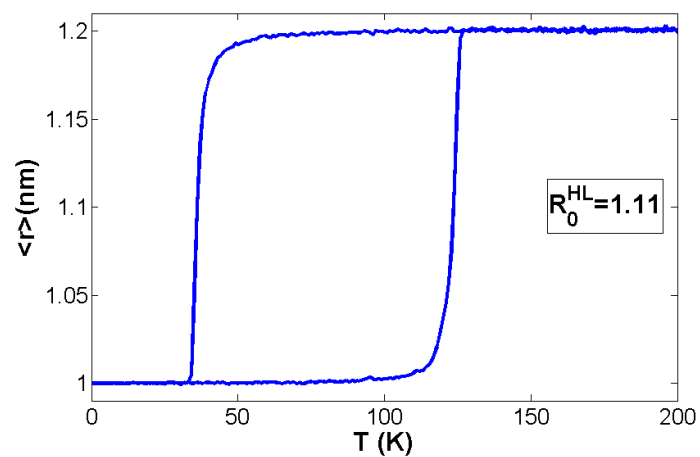
Lorsque nous inspectons l'organisation spatiale de la nucléation des états de spins (figure 2.4c1), nous remarquons que les états BS (respectivement les états HS) lors du refroidissement (respectivement lors du chauffage) croissent à partir des coins sous forme d'un seul domaine, puis coalescent au centre du réseau. Ce comportement est très différent de celui du modèle d'Ising habituel qui montre une nucléation homogène avec des structures de spin ramifiées. Le comportement actuel est attribué à l'existence d'interactions élastiques entre les états de spin déployées à travers le champ de déformation qui empêche la nucléation à partir des autres sites grâce à la pression interne produite par la phase qui est convertie. Pour $R_0^{HL} > \bar{R}$, ρ_2 devient négatif et les interactions antiferroélastiques à longue portée qui sont dans les interactions effectives de type échange, J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} , et leurs valeurs augmentent avec R_0^{HL} et participent au comportement thermique de la fraction HS. Comme nous l'avons déjà vu, pour $R_0^{HL} = 1,1$ nm, la force de ces interactions antiferroélastiques à longue portée est nulle, tandis que pour $R_0^{HL} = 1,11$ nm, elle devient différente de zéro mais sa contribution dans le comportement thermique de la fraction HS et le paramètre du réseau moyen est à peine visible (en comparant les figures 2.4a1, 2.4b1 et 2.4a2, 2.4b2) puisque la forme de l'hystérésis thermique reste pratiquement inchangée.

Malgré l'absence d'indication sur $n_{HS}(T)$ et $\langle r \rangle(T)$, l'analyse du comportement spatio-temporel de la fraction HS au cours des transitions de spin montre des différences importantes par rapport au cas $R_0^{HL} = 1,1$. En effet, la comparaison entre les figures 2.4c1 et 2.4c2 montre de nettes différences dans l'organisation spatiale des états de spin à la transition. Bien que des bandes HS apparaissent au refroidissement dans les deux cas, ces dernières sont plus denses dans le cas $R_0^{HL} = 1,11$, ce qui stabilise cette configuration. On s'attend alors à observer une amélioration de ce type d'auto-organisation en augmentant, R_0^{HL} . Ce point sera discuté dans la section suivante.

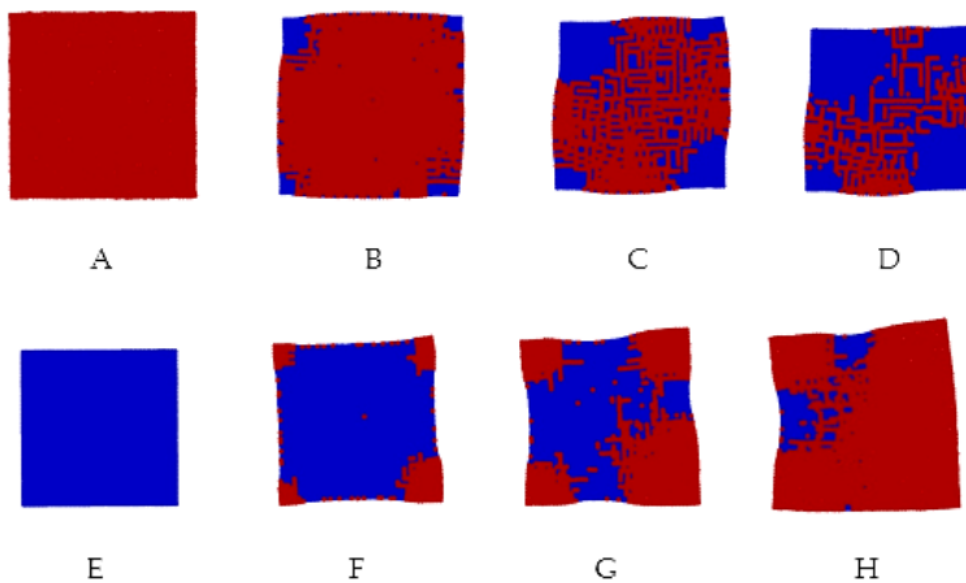




(a2)



(b2)



(c2)

Figure 2.4 – Dépendance thermique (a1,a2) de la fraction HS, n_{HS} , et (b1,b2) de la longueur de liaison moyenne $\langle r \rangle$ avec les évolutions spatio-temporelles prises (c1,c2) sur les cycles d'hystérésis pour $R_0^{HL} = 1, 1 \text{ nm}$ ($T_A = 200 \text{ K}, T_B = 40 \text{ K}, T_C = 36 \text{ K}, T_D = 35 \text{ K}, T_E = 1 \text{ K}, T_F = 117 \text{ K}, T_G = 123 \text{ K}, T_H = 125 \text{ K}$) et $1, 11 \text{ nm}$ ($T_A = 200 \text{ K}, T_B = 36 \text{ K}, T_C = 29 \text{ K}, T_D = 28 \text{ K}, T_E = 1 \text{ K}, T_F = 112 \text{ K}, T_G = 119 \text{ K}, T_H = 121 \text{ K}$), montrant différentes caractéristiques spatio-temporelles de la transition de spin au refroidissement. Pour $R_0^{HL} = 1, 1 \text{ nm}$, la transition de spin passe par des domaines BS compacts en partant des coins du réseau, tandis que pour $R_0^{HL} = 1, 11 \text{ nm}$, des chaînes HS/BS 1D ramifiées et enchevêtrées sont apparues lors de la transition HS vers BS.

Pour $R_0^{HL} = 1, 12$ et $1, 123 \text{ nm}$ (figures 2.2a et 2.2b), l'évolution thermique de la fraction HS montre un décalage de l'hystérésis thermique vers les régions de hautes températures, comme déjà mentionné, mais sans aucune signature de plateau. Ce dernier apparaît au-delà de la valeur seuil de $R_0^{HL} \sim 1, 126 \text{ nm}$ où la branche inférieure de l'hystérésis thermique montre deux transitions graduelles entre l'état HS et un état intermédiaire à $T_1^- = 54 \text{ K}$ et ensuite vers l'état BS à $T_2^- = 35 \text{ K}$. En augmentant la valeur de R_0^{HL} , la largeur du plateau est améliorée poussant la température T_1^- vers les régions de hautes températures et T_2^- vers les basses valeurs de températures. A $R_0^{HL} = 1, 1336 \text{ nm}$ T_2^- s'annule et on obtient une transition de spin incomplète. Dans cette région des structures auto-organisées bien définies sont attendues comme on peut le voir dans la section suivante.

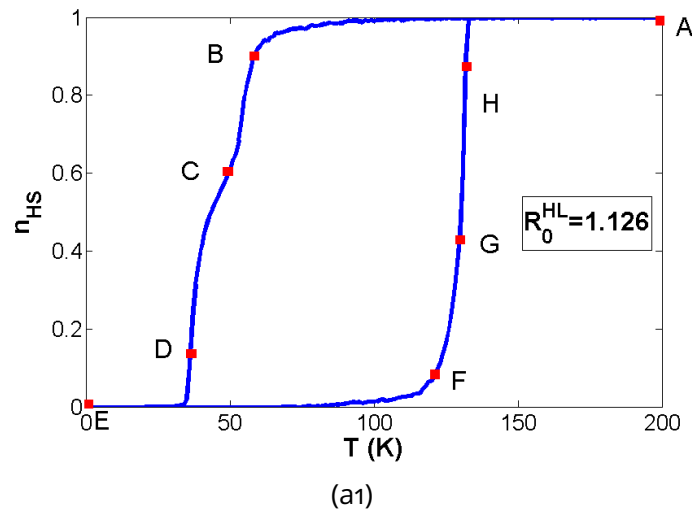
2.7 . ORGANISATION SPATIOTEMPORELLE DES ÉTATS DE SPIN AU COURS DE LA TRANSITION

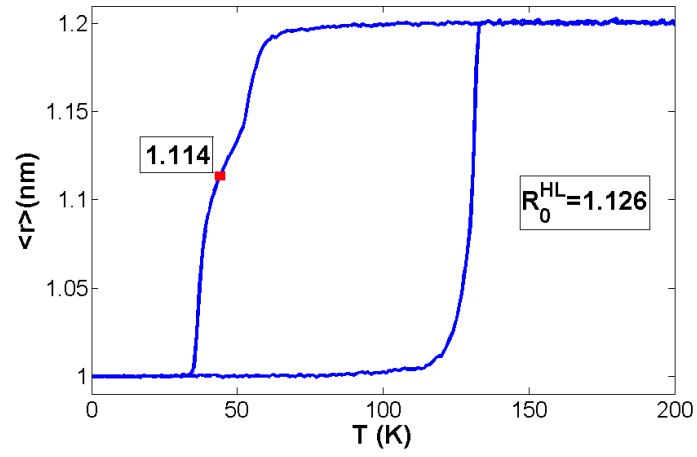
L'évolution thermique de la fraction HS et le paramètre de réseau moyen sont discutés dans cette section pour le cas $\bar{R} \leq R_0^{HL} \leq R_0^{HH}$ incluant l'organisation spatiale des états de spin. La figure 2.4a1 décrit le cas $R_0^{HL} = \bar{R}$, où l'on ne s'attend à aucune auto-organisation puisque le paramètre de réseau moyen de la configuration HS-BS ne favorise ni la configuration HS-HS ni la configuration BS-BS. Dans ce cas, la température de transition attendue est généralement $T_{eq}^0 = \frac{\Delta}{k_B \ln g} = 90 \text{ K}$, et elle se situe au milieu de l'hystérésis thermique [24]. Cependant, dans la présente étude, les constantes élastiques (A et B) dépendent des états de spin, ce qui se traduit par une expression différente de T_{eq} qui dépend de A et B . En conséquence, la température de transition est décalée par rapport à T_{eq}^0 et elle n'est plus au milieu de l'hystérésis thermique. Cependant, si l'on prend $A_1 = A_2 = B_1 = B_2 = 0$ [Voir équations (2.2)–(2.9)], on retrouve les comportements de la Réf. [24]. Comme cela apparaît clairement sur les images des figures 2.4c1 et 2.4c2, pour $R_0^{HL} = 1, 1$ et $1, 11 \text{ nm}$, la transition de spin le long de la branche de refroidissement (respectivement le long de la branche de chauffage) part des quatre

coins suivant le scénario habituel de nucléation et de propagation de domaines uniques de la phase stable BS (respectivement la phase HS) à l'intérieur de l'état métastable HS (respectivement la phase BS). Après la formation de domaines BS homogènes aux coins, une nucléation sous forme de "multi-domaines" inhomogène se développe autour des interfaces. Ce phénomène est attribué à une nucléation macroscopique [17] et est dû à la propagation des contraintes ferroélastiques qui empêchent la nucléation à partir du centre du réseau en raison du coût élevé de l'énergie élastique. Bien que les images de la configuration spatiale du réseau des figures 2.4c1 et 2.4c2 soient très similaires, on peut remarquer qu'il existe des différences significatives dans l'organisation des états de spin au refroidissement où les bandes HS apparaissent plus clairement sur la figure 2.4c2 pour laquelle $R_0^{HL} = 1,11$ nm.

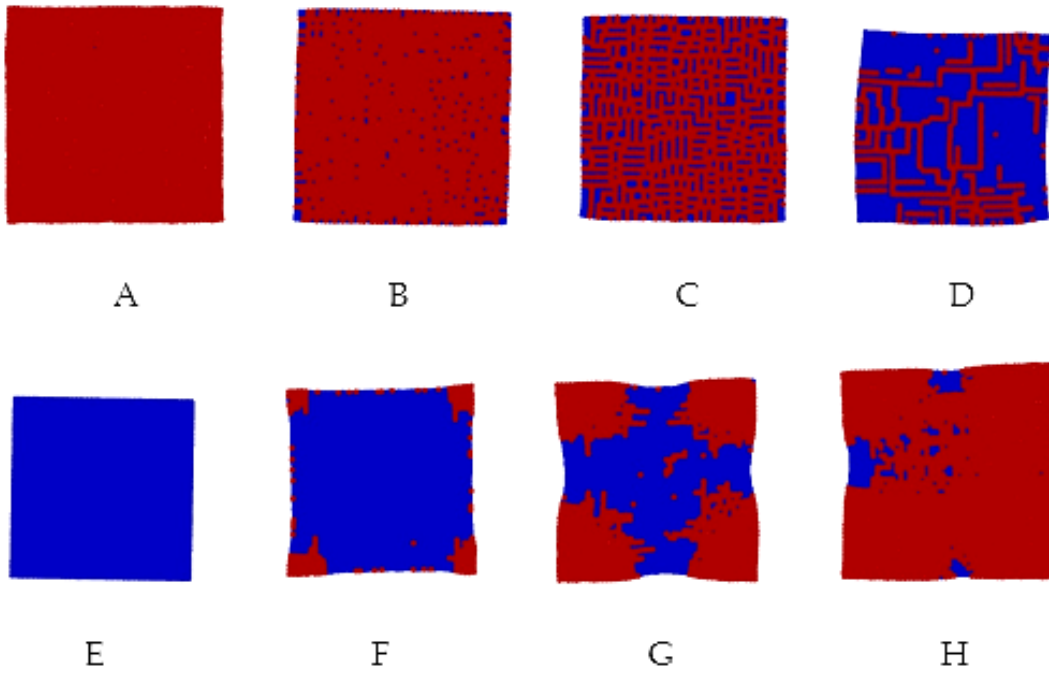
2.8 . STABILISATION D'UN PLATEAU INTERMÉDIAIRE AU COURS DU REFROIDISSEMENT ($\bar{R} < R_0^{HL} < R_0^{HH}$)

La stabilisation d'un plateau intermédiaire lors du refroidissement est illustrée dans les figures 2.5a1-2.5a3 où nous avons représenté l'hystérésis thermique de la fraction HS, n_{HS} , et dans les figures 2.5b1-2.5b3, la longueur de liaison moyenne, $\langle r \rangle$ pour $R_0^{HL} = 1, 126, 1, 13$ et $1, 1336$ nm avec leurs captures d'images instantanées dans les figures 2.5c1-2.5c3.

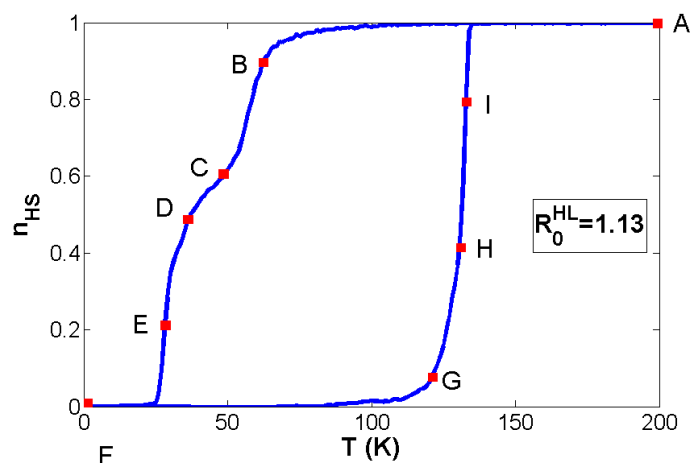




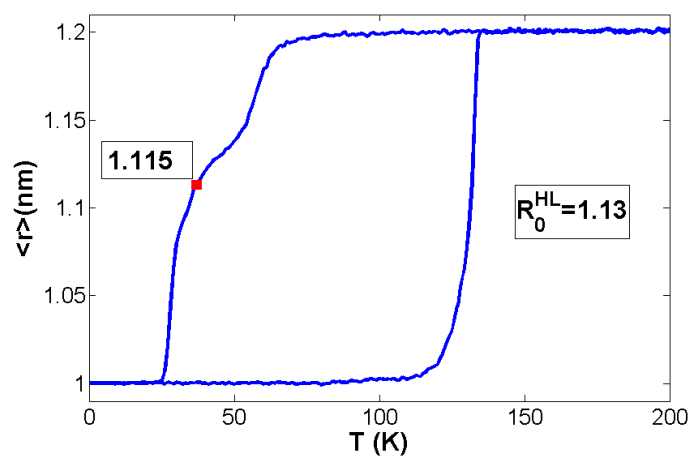
(b1)



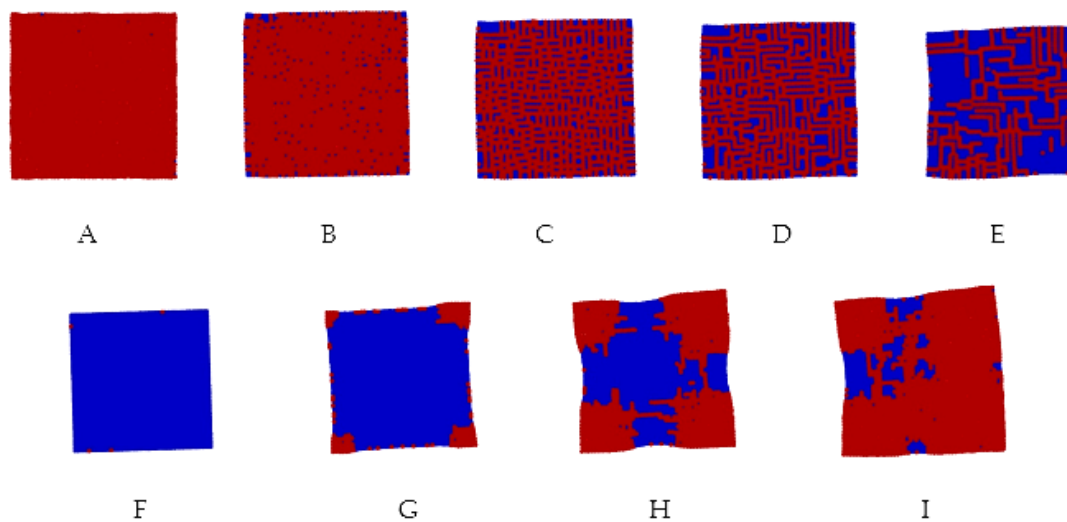
(c1)



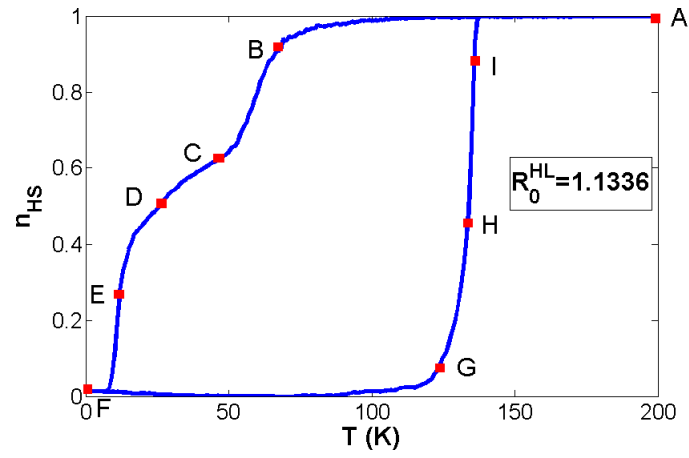
(a2)



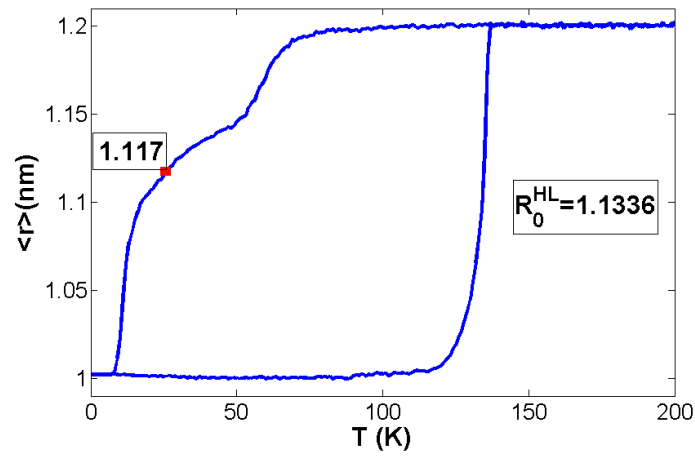
(b2)



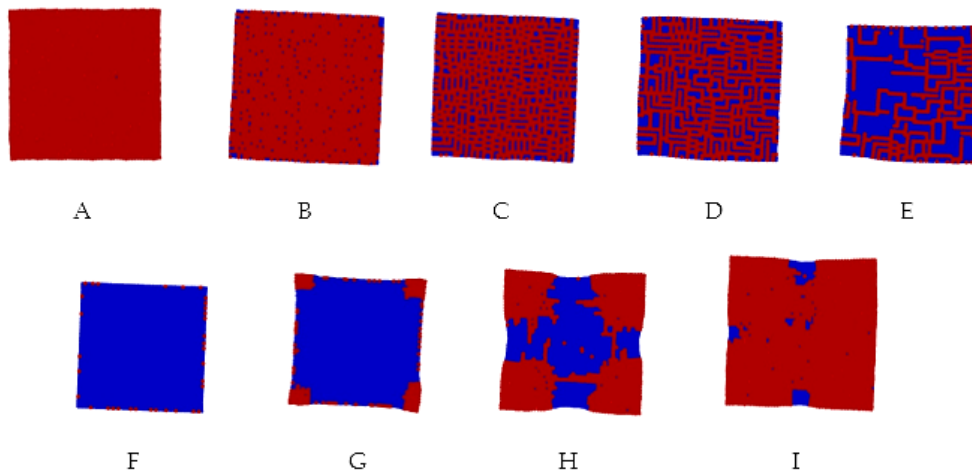
(c2)



(a3)



(b3)



(c3)

Figure 2.5 – Dépendance thermique (a1-a3) de la fraction HS, n_{HS} , et (b1-b3) de la longueur de liaison pv moyenne $\langle r \rangle$ avec les évolutions spatio-temporelles prises (c1-c3) le long des cycles d'hystérésis pour $R_0^{HL} = 1,126$ nm ($T_A = 200$ K, $T_B = 58$ K, $T_C = 49$ K, $T_D = 36$ K, $T_E = 1$ K, $T_F = 121$ K, $T_G = 130$ K, $T_H = 132$ K), $R_0^{HL} = 1,13$ nm ($T_A = 200$ K, $T_B = 62$ K, $T_C = 49$ K, $T_D = 36$ K, $T_E = 28$ K, $T_F = 1$ K, $T_G = 121$ K, $T_H = 131$ K, $T_I = 133$ K) et $R_0^{HL} = 1,1336$ nm ($T_A = 200$ K, $T_B = 68$ K, $T_C = 47$ K, $T_D = 27$ K, $T_E = 12$ K, $T_F = 1$ K, $T_G = 123$ K, $T_H = 134$ K, $T_I = 136$ K). Remarquer la formation de labyrinthes HS-BS dans la région du plateau lors du refroidissement avec l'augmentation de la densité des formes 1D HS-BS enchevêtrées pour $n_{HS} = 0,6$ (points C) avec l'augmentation de R_0^{HL} .

Pour toutes les valeurs de paramètre, $R_0^{HL} = 1,126, 1,13$ et $1,1336$ nm, la nucléation lors du chauffage se produit sous forme de mono-domaines HS macroscopiques partant des coins et se propageant vers le centre du réseau. Cette transformation s'accompagne d'une déformation importante du réseau. Il s'agit de la propagation de domaine habituelle déjà rapportée dans les modèles élastiques précédents [25–27] consacrés au phénomène de la TS. En revanche, lors du refroidissement, une émergence d'un plateau, avec une structure d'état de spin auto-organisée (labyrinthes), a émergé dans le présent modèle. Ces structures, observées pour toutes les valeurs R_0^{HL} mentionnées ci-dessus, sont formées par de longues chaînes HS et BS enchevêtrées et ramifiées. Ces auto-organisations des états de spin sont induites par le champ élastique et sont clairement attribuées à la compétition entre les interactions ferroélastiques à longue portée [terme de type champ de l'équation (2.6)] et les interactions antiferroélastiques frustrées à courte portée émergeant de la contribution du paramètre, $\rho_2 (< 0)$ qui apparaît dans les interactions locales effectives de type échange, J_{ij}^{pv} et J_{ik}^{sv} , données dans les équations (2.2) et (2.4).

L'apparition du plateau à la transition résulte donc clairement de la coexistence d'interactions antagonistes ferro- et antiferro-élastiques qui produisent une pression interne inhomogène entre les sites à TS. Cet effet se combine avec la forme du réseau [19, 26, 28] pour produire consécutivement des motifs HS à 1D et des chaînes BS à 1D.

A partir de la valeur $R_0^{HL} = 1,14$ (figure 2.2), l'état BS n'est plus "stable" à 0 K, pour la cinétique MC utilisée dans ces simulations, et une fraction HS résiduelle apparaît à basse température, comme illustré sur la figure 2.2a. Ce comportement peut avoir une origine purement cinétique, puisque toutes les simulations ont été lancées à partir de l'état HS où toutes les distances sont fixées égales à R_0^{HH} , et exécutées avec une cinétique de température fixée. Cependant, cette tendance confirme clairement que l'augmentation de R_0^{HL} stabilise les configurations HS-BS conduisant à de larges plateaux au refroidissement. Il est intéressant de constater

qu'on n'obtient pas de plateau au chauffage pour $\bar{R} \leq R_0^{HL} \leq R_0^{HH}$, ce qui conduit alors à une hystérésis non symétrique (plateau au refroidissement et transition abrupte au chauffage). Ce type de comportement a été fréquemment observé dans les expériences [1–4], mais n'a jamais été reproduit théoriquement, modélisé ni même attribué à une quelconque origine physique. Nous apportons donc ici une explication possible de ce comportement inhabituel, basée sur l'existence d'une frustration élastique due au désaccord des paramètres de maille, qui ne se manifeste que lors de la transformation de HS en BS, alors qu'elle n'apparaît pas dans le processus inverse. De ce fait, on peut dire que le paramètre R_0^{HL} permet de briser la symétrie des transitions HS→BS et BS→HS.

2.8.1 . ANALYSE FINE DE L'AUTO-ORGANISATION

Discutons maintenant de l'auto-organisation des états de spin dans les régions du plateau des figures 2.5c1-2.5c3. Nous remarquons d'abord dans les figures B de toutes les captures d'images instantanées que, lors du refroidissement, la nucléation de l'état BS commence partout au centre du réseau pour les faibles concentrations de BS. Une inspection rapide des configurations spatiales HS et BS, présentées dans les images B indique que pour une faible concentration de BS, les sites BS préfèrent avoir des sites HS comme proches voisins, qui signifie que le système maximise le nombre de liaisons HS-BS. Ce comportement peut être compris du point de vue de l'énergie élastique.

En considérant simplement un système avec des constantes élastiques uniformes pour plus de simplicité, et en partant de l'état HS, le retournement d'un site HS vers BS coûte l'énergie élastique $4(A + 2B)(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2$ qui diminue lorsque R_0^{HL} se rapproche de R_0^{HH} . En augmentant maintenant le nombre de sites BS, et en prenant par exemple 2 sites BS dans le réseau, nous avons trois configurations possibles : (i) les sites peuvent être éloignés les uns des autres, (ii) ils peuvent aussi être des sites pv ou (iii) sv. Si les deux sites BS sont isolés, l'énergie totale est juste le double de celle d'un site BS isolé : $8(A + 2B)(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2$. Par contre, si les deux sites sont pv, l'énergie élastique totale est $8 \times 2B(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 + 6A(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 + A(R_0^{HH} - R_0^{LL})^2$. Enfin si les deux sites BS sont sv, le coût de l'énergie élastique avant la relaxation est $8A(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 + 2B \times 6(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 + 2B(R_0^{HH} - R_0^{LL})^2$. Puisque la quantité $R_0^{HH} - R_0^{LL}$ est toujours supérieure à $R_0^{HH} - R_0^{HL}$, il est clair que pour de faibles concentrations de BS, le système préférera les phases BS isolées. Ainsi une simple évaluation numérique de ces énergies avec les valeurs des paramètres du modèle utilisées dans les simulations donne comme énergie élastique, 1290 K pour le site BS isolé et 1962 K (respectivement, 1977 K) pour la configuration de deux sites BS pv (respectivement, sv). Cependant, dès que la concentration des phases BS augmente (images C), de petits clusters BS font leur apparition. D'après les calculs précédents, les énergies (E_{pv} et E_{sv}) des clusters BS constitués de deux sites BS pv et sv sont telles que, $E_{pv} - E_{sv} = (4B - 2A) \left[(R_0^{HH} - R_0^{HL})^2 - \frac{(R_0^{HH} - R_0^{LL})^2}{2} \right]$. Et comme

$(4B - 2A) > 0$, donc $E_{pv} - E_{sv} < 0$ ($E_{pv} < E_{sv}$). Par conséquent, le système préfère faire croître des nano-chaînes BS entourées de 2 HS pv. Ceci oblige la phase HS à s'auto-organiser sous forme de chaînes ramifiées.

2.9 . AUTO-ORGANISATION ET BRISURE DE SYMÉTRIE

Il est intéressant d'exploiter les répartitions spatiales des sites HS et BS, et de calculer le nombre de sites HS pv appartenant à des chaînes en balayant le réseau selon la direction x (respectivement, y) et en comptant tous les sites HS ayant deux HS pv selon la direction horizontale (respectivement, verticale) et deux BS pv selon la verticale (respectivement, horizontale). Ce faisant, nous avons réussi à déterminer la distribution de taille des chaînes ainsi que leur densité. Nous voyons dans toutes les images de la figure 2.5 liées au processus de refroidissement (figures B \rightarrow E) qu'à cause de la compacité du système, la densité des chaînes HS est maximale lorsque la phase HS commence à devenir minoritaire, comme cela est confirmé par les images E où l'on voit que la longueur moyenne de la chaîne devient maximale. Pour confirmer ce comportement, nous avons reporté sur la figure 2.6 la dépendance en fonction de la température de la densité des chaînes HS (quelle que soit leur longueur), superposée avec le comportement thermique de la fraction HS, n_{HS} (en noir). On voit clairement que les densités les plus importantes des chaînes se forment en refroidissement avec des pics importants autour du plateau et des zones de transition.

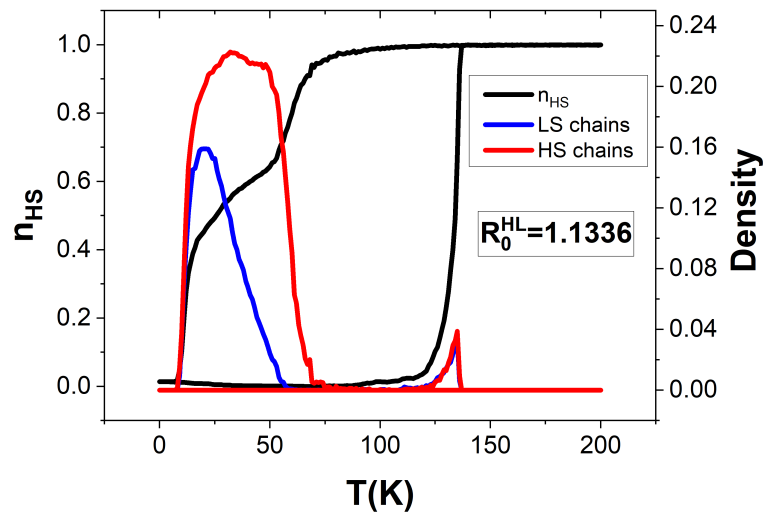


Figure 2.6 – Dépendance en fonction de la température de la densité des chaînes HS (ligne rouge) et BS (ligne bleue) pour le cas $R_0^{HL} = 1,1336$ nm avec la fraction HS, n_{HS} (ligne noire) pour les régimes de refroidissement et de chauffage.

2.9.1 . ÉTUDE STATISTIQUE DES CHAÎNE HS/BS

Pour caractériser le comportement spécifique précédent, où les espèces minoritaires HS (respectivement, BS) ont tendance à s'auto-organiser en chaînes, nous effectuons une étude statistique permettant de mieux les caractériser. Remarquons tout d'abord que tout site HS (respectivement BS) appartenant à une chaîne HS (respectivement BS), sauf ceux aux extrémités, a deux proches voisins HS (BS) le long de la chaîne et deux autres BS (HS) dans la direction perpendiculaire. Si l'on note σ la somme des spins voisins du site central HS (BS) considéré, alors tout site HS (BS) appartenant à la chaîne HS (BS) remplit la condition, $\sigma = 0$, pour la somme de ces spins environnants. Ensuite, on évalue numériquement les quantités,

$$N_{\sigma=0}^+ = \sum_i^N \frac{(1 + S_i)}{2} \delta_{\sigma_i,0}, N_{\sigma=0}^- = \sum_i^N \frac{(1 - S_i)}{2} \delta_{\sigma_i,0}, \quad (2.10)$$

qui représente les nombres respectifs de sites HS et BS remplissant la condition $\sigma = 0$. Ici, $\delta_{\sigma_i,0}$ est la fonction delta de Kronecker, tandis que σ_i est la somme des spins proches voisins ($\sigma_i = \sum_j S_j$) du site i . De plus, nous déterminons, à chaque température, les densités de sites HS (respectivement BS) appartenant aux chaînes HS (respectivement BS), définies par,

$$n_{\sigma=0}^+ = \frac{N_{\sigma=0}^+}{N_+}, n_{\sigma=0}^- = \frac{N_{\sigma=0}^-}{N_-}. \quad (2.11)$$

Dans l'équation (2.11), N_+ (respectivement N_-) est le nombre de sites HS (respectivement BS). Il est à noter que lorsque tous les atomes HS (respectivement BS) appartiennent à des chaînes HS (respectivement BS), la quantité, $n_{\sigma=0}^+$ (respectivement $n_{\sigma=0}^-$), devient égale à 1. Pour améliorer la pertinence de ces résultats, nous avons introduit une contrainte supplémentaire sur l'occupation des couples HS-HS et BS-BS dans le réseau. Pour ce faire, nous avons calculé les quantités respectives,

$$N_{++} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\frac{(1 + S_i)(1 + S_j)}{4} \right], N_{--} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\frac{(1 - S_i)(1 - S_j)}{4} \right], \quad (2.12)$$

des paires HS-HS et BS-BS dans le réseau. Leurs densités (ou probabilités) correspondantes respectives sont simplement obtenues par

$$n_{++} = \frac{N_{++}}{\frac{ZN}{2}}, n_{--} = \frac{N_{--}}{\frac{ZN}{2}}, \quad (2.13)$$

où $\frac{ZN}{2}$ est le nombre total de paires dans le réseau. Là encore, lorsque tous les sites HS (respectivement BS) appartiennent à des chaînes HS (respectivement BS), on s'attend à la relation suivante,

$$n_{++} = \frac{n_+}{2} - \frac{1}{\frac{ZN}{2}}, n_{--} = \frac{n_-}{2} - \frac{1}{\frac{ZN}{2}}, \quad (2.14)$$

et donc, pour les longues chaînes, on peut considérer $n_{++} \simeq \frac{n_+}{2}$ (respectivement, $n_{--} \simeq \frac{n_-}{2}$). Ainsi, les quantités, $n_{++} - \frac{n_+}{2}$ ($n_{--} - \frac{n_-}{2}$) permettent d'évaluer la probabilité pour les sites HS (respectivement BS) de ne pas appartenir aux chaînes HS (respectivement BS). La figure 2.6 résume la densité, $D^+ = n_{\sigma=0}^+ \times n_{++}$ (respectivement, $D^- = n_{\sigma=0}^- \times n_{--}$) des sites HS et BS remplissant les deux conditions (2.10) et (2.12).

On voit sur la figure 2.6, qu'au chauffage, et en accord avec les configurations de la figure 2.5c3, le réseau ne montre pas de quantité significative de chaînes HS autour de la température de transition, $T = 125$ K. En revanche, dans le processus de refroidissement, la densité D^+ (courbe rouge de la figure 2.6) montre un comportement très caractéristique, puisque elle devient maximale autour de toute la région du plateau et diminue dans d'autres régions. En effet, elle augmente brutalement en dessous de 75 K jusqu'à 50 K, du fait de l'augmentation de la fraction BS, induisant l'apparition d'espèces HS-BS. Il en résulte que la quantité N_+ diminue (c'est-à-dire le nombre de sites HS) tandis que $N_{\sigma=0}^+$ augmente du fait de la transformation des sites HS en sites BS.

Ainsi, $n_{\sigma=0}^+ = \frac{N_{\sigma=0}^+}{N_+}$ est une fonction fortement croissante dans la région 75–50 K. En revanche, n_{++} décroît en dessous de 75 K, en suivant l'allure de la fraction HS (courbe noire). Globalement, la densité, D^+ , est principalement entraînée par le changement de $N_{\sigma=0}^+$, auquel elle est asservie, et augmente donc dans la gamme de température 75–50 K et atteint une valeur maximale, égale à $\frac{n_+}{2}$, autour de 25 K. En dessous de 15 K, $n_{\sigma=0}^+$ devient égal à 1, et n_{++} qui diminue drastiquement, contrôle le comportement de la densité D^+ .

La densité, D^- , des sites BS appartenant aux chaînes BS, représentée par la courbe bleue de la figure 2.6, montre un comportement très similaire à celui de D^+ . Cependant, nous remarquons deux aspects différents : D^- commence à augmenter à une température plus basse ($T \simeq 60$) K, car dans la région 75–60 K, le système développe une phase de type antiferro (voir image B de la figure 2.5c3). En dessous de 60 K, l'état HS est déjà auto-organisé sous forme de chaînes, qui force l'émergence d'inclusions de chaînes BS. Ici, dans toute cette région, D^- est entraîné par le changement de $n_{\sigma=0}^-$ (sites de BS appartenant à des chaînes BS) qui atteint sa valeur maximale autour de $T = 25$ K. Puis, en dessous de 15 K, les inclusions BS sous forme de chaînes croissent et forment des domaines BS compacts (par suite de la diminution des chaînes HS), ce qui provoque l'augmentation de n_{--} (dont la valeur maximale est égale à 1 quand tous les sites sont BS) et l'annulation de $n_{\sigma=0}^-$.

2.9.2 . BRISURE DE SYMÉTRIE DANS LE PLATEAU

Pour démontrer l'apparition d'un comportement de type brisure de symétrie dans la région du plateau, nous avons divisé le réseau en sous-réseaux A et B alternés (HS-BS-HS-BS-HS-BS...) suivant les directions horizontale et verticale auxquels nous avons associé les couples respectifs des paramètres d'ordre des frac-

tions HS (n_x^A, n_x^B) et (n_y^A, n_y^B). Ainsi, pour une fraction HS totale, $n_{HS} = 0,5$, et pour des chaînes HS-BS-HS-BS-HS-BS..., horizontales (respectivement, verticales) parfaitement ordonnées et alternées (couplées antiferromagnétiquement), on peut s'attendre à des valeurs de $n_x^A = 1$ et $n_x^B = 0$ (respectivement $n_y^A = 1, n_y^B = 0$) et $n_y^A = n_y^B = 0,5$ (respectivement $n_x^A = n_x^B = 0,5$).

La figure 2.7 montre la dépendance thermique des paramètres d'ordre associés aux sous-réseaux A, B, ainsi que la fraction HS totale. Alors que dans les phases HS et BS les sous-réseaux A et B sont équivalents, on voit clairement l'apparition d'une bifurcation autour de la région du plateau, avec la présence d'une phase partiellement ordonnée, où n_y^A et n_y^B s'écartent de la courbe de la fraction HS moyenne. Ce comportement est une signature de l'existence d'une brisure de symétrie liée à la formation d'une structure partiellement ordonnée. Pour bien souligner ce caractère, nous avons tracé dans l'insert de la figure 2.7, le comportement thermique de $(n_y^A - n_{HS} + 0,5)$ et $(n_y^B - n_{HS} + 0,5)$ autour de la région du plateau. A ce niveau, il faut souligner que l'on aurait pu représenter $|n_y^A - n_y^B|$ en fonction de la température. La figure montre clairement les caractéristiques d'une brisure de symétrie, à travers l'équivalence des deux sous-réseaux sur les deux côtés de la région du plateau. Les principales raisons de l'obtention de l'ordre partiel sont ici attribuées au "caractère cinétique" de la région du plateau, dans laquelle la dérivée $\frac{\partial n_{HS}}{\partial T}$ est différente de zéro, ce qui engendre des structures de courte durée de vie qui n'ont pas suffisamment de temps d'établir un ordre à longue portée.

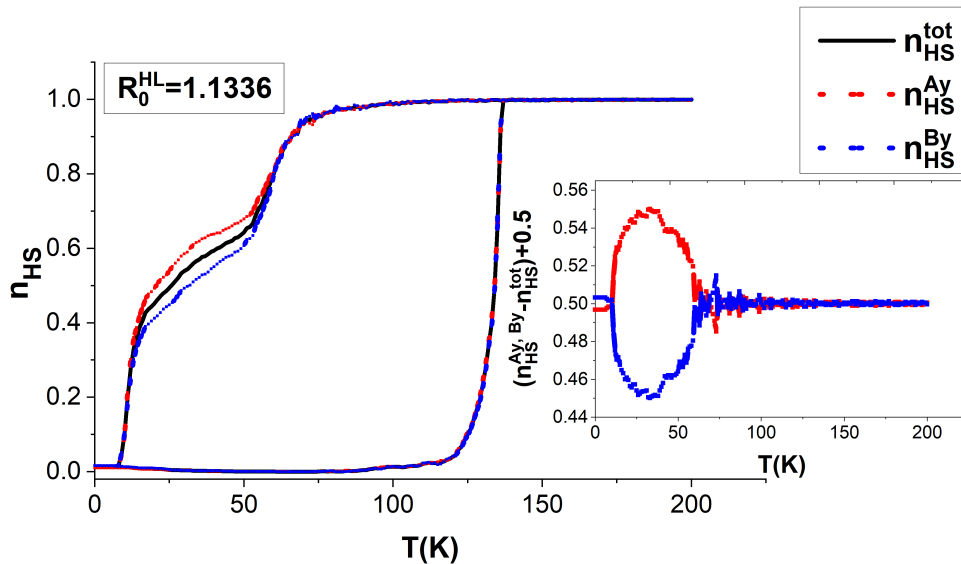


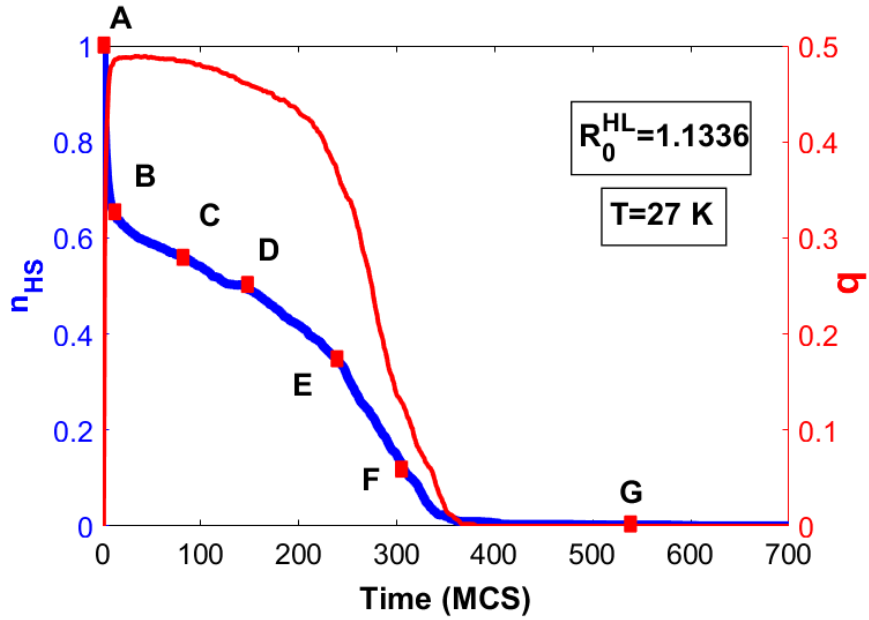
Figure 2.7 – Dépendance thermique de la fraction HS des réseaux A (ligne pointillée rouge) et B (ligne pointillée bleue) ainsi que la courbe de la fraction HS totale (ligne noire) correspondant à la situation de la

figure 2.5a3. En inséré : tracé de $(n_y^{A,B} - n_{HS})$ en fonction de la température, montrant l'apparition d'une brisure de symétrie autour de la région du plateau.

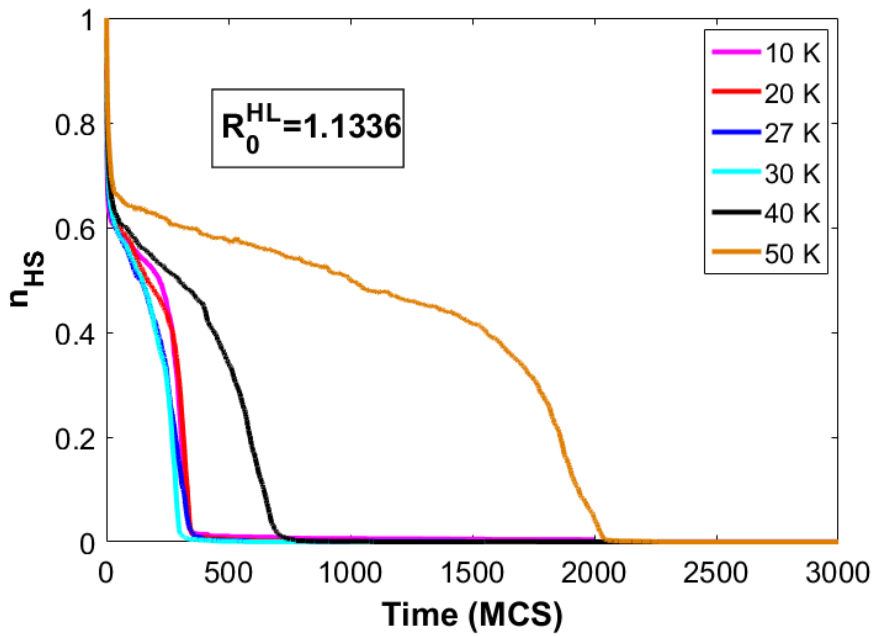
2.9.3 . NATURE CINÉTIQUE DU PLATEAU

Nous avons étudié la nature cinétique des plateaux obtenus dans les figures 2.5, en effectuant des simulations MC isothermes à $T = 27$ K pour $R_0^{HL} = 1, 1336$ nm, correspondant au point D de la Figure 2.5c3. Pour ce faire, nous avons effectué plusieurs simulations MC, en relaxant les états de spin et les positions du réseau en partant de l'état HS (tous les spins sont égaux à +1 et toutes les longueurs de liaison sont égales à R_0^{HH}). Cet état de départ est un état métastable bien évidemment. On peut imaginer qu'il a été préparé à partir de l'état HS de haute température par refroidissement rapide. Les résultats obtenus à $T = 27$ K sont d'abord résumés sur la figure 2.8a qui montre l'évolution temporelle de la fraction HS, $n_{HS} = n_+$ (courbe bleue) et la probabilité d'obtenir une paire HS-BS proches voisines, $q = n_{+-} + n_{-+}$ (courbe rouge) au cours du processus de relaxation. On voit d'abord que le système relaxe de l'état HS vers l'état totalement BS, ce qui signifie qu'à 27 K, l'état BS est la phase stable. De plus, la forme des deux courbes de relaxation montre l'existence de trois régimes durant le processus de transition, avec la présence d'un net plateau (entre les points B et E) et enfin une relaxation sigmoïdale vers l'état BS. Le premier régime rapide, entre les points A et B sur les courbes de n_{HS} et de q (fraction n_{HL}), correspond à la relaxation de l'état HS "instable" vers l'état intermédiaire "métastable" (le plateau). Pendant ce régime, la fraction HS passe de 1 à $\simeq 0,6$, tandis que le paramètre q évolue de manière explosive et atteint presque sa valeur maximale en très peu de temps, indiquant que ce premier régime est principalement contrôlé par les corrélations de courte portée. Il s'ensuit alors un régime de relaxation lente de cet état vers le régime intermédiaire pour les deux paramètres d'ordre. Ce régime de plateau apparaît aussi pour d'autres relaxations réalisées à différentes températures, comme le montre la figure 2.8b, ce qui démontre sa robustesse. On notera d'ailleurs sur cette figure que la phase intermédiaire a une durée de vie plus longue à 50 K qu'à 10 K à cause du caractère plus stable de l'état à 50 K qui est très proche de la première température de transition. Nous avons suivi le comportement spatiotemporel du système lors de cette relaxation et nous avons trouvé que la phase transitoire fait apparaître une auto-organisation très caractéristique des états de spin sous forme de bandes enchevêtrées, représentée par les configurations de la figure 2.8c illustrant l'organisation des spins au cours du processus de relaxation. L'auto-organisation concerne d'abord la phase BS et commence autour de $n_{HS} = 0,6$ conduisant à de petites chaînes BS très ordonnées complètement entourées de sites HS. Le fait que ces configurations soient moins désordonnées que celles de la Figure 2.5c3 est dû à la faible valeur de température (27 K) à laquelle elles se forment, et pour laquelle moins de fluctuations perturbent le système, en comparaison avec celles

de la Figure 2.5c3.



(a)



(b)

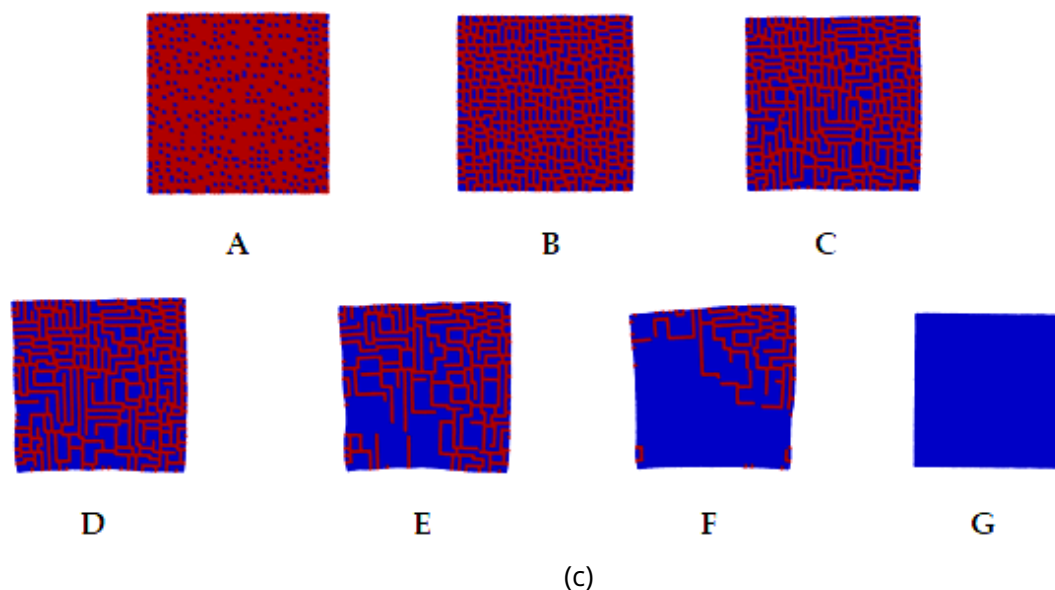


Figure 2.8 – (a) Relaxations isothermes de l'état HS instable à température fixe $T = 27$ K pour les paramètres d'ordre $n_{HS}(t) = n_+(t)$ (courbe bleue) et $q(t) = n_{+-}(t) + n_{-+}(t)$ (courbe rouge, concentration de paires HS-BS) montrant l'existence de trois régimes le long du processus de relaxation, (b) pour plusieurs valeurs de température fixes, $T = 10, 20, 27, 30, 40$ et 50 K, situées dans la région du plateau de la figure 2.5c3. Toutes les courbes montrent deux régimes le long du processus de relaxation jusqu'à l'état BS, qui est identifié comme le véritable état stable du système. L'existence d'un plateau dans le processus de relaxation rappelle la transition en deux étapes induite thermiquement de la figure 2.5a3. (c) Configurations correspondantes montrant l'apparition de la formation de structures de spin auto-organisées (HS=rouge, BS=bleu) au cours de la relaxation dans le régime du plateau pour $T = 27$ K. Les valeurs des paramètres du modèle sont les mêmes que celles de la figure 2.5.

2.9.4 . CARACTÈRE ATTRACTEUR DU PLATEAU

Enfin, pour vérifier la nature de l'effet attracteur de cet état auto-organisé en chaînes, nous avons effectué plusieurs simulations MC de relaxation de l'état HS à l'état BS à différentes températures situées dans l'intervalle $10 - 50$ K dans la région du plateau. Pour l'ensemble de ces relaxations, nous avons enregistré l'évolution temporelle du nombre de sites N_+ et $Q = N_{+-} + N_{-+}$, dont les probabilités correspondantes, $n_{HS} = n_+(t) = \frac{N_+(t)}{N}$ et $q(t) = \frac{Q(t)}{(ZN/2)}$ sont considérés ici comme paramètres d'ordre pertinent du système. Ensuite, nous avons tracé sur la

figure 2.9 le comportement du système dans l'espace des phases $(n_{HS}(t), q(t))$ où le temps devient une variable cachée : c'est le portrait de phase. Il est remarquable de constater que tous ces portraits de phases obtenus à différentes températures conduisent à la même trajectoire du système dans son espace des phases, indiquant l'existence d'un comportement universel unique. Cela montre que toutes ces relaxations passent par des structures auto-organisées similaires.

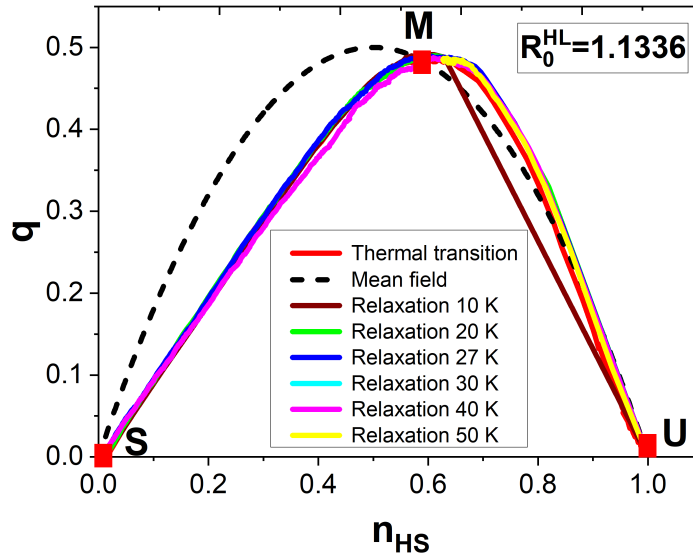


Figure 2.9 – Portraits de phase dans l'espace de phases à deux macro-variables (n_{HS}, q) , obtenus à partir de la relaxation de la fraction HS (figures 2.8a, 2.8b), à partir d'un état de spin totalement HS à différentes températures situées dans la région du plateau de la figure 2.5a3 pour $R_0^{HL} = 1,1336$. Les courbes montrent une correspondance parfaite, sauf pour la courbe à $T = 10$ K qui s'en éloigne un peu lors du 1er régime. La comparaison avec la trajectoire à l'équilibre thermique (ligne rouge) qui représente $q(T)$ en fonction de $n_{HS}(T)$, où T est la température, lors de sa transition de phase au cours du refroidissement (figure 2.5a3), montre un très bon accord, indiquant que lors de la relaxation temporelle de HS à BS, le système suit le chemin d'équilibre local. La ligne noire en pointillée représente le comportement attendu du système pour une distribution aléatoire des espèces HS-BS, ou dans l'approche champ moyen, obéissant à l'équation $n_{+-} = n_+(1 - n_+)$. Les lettres S, M et U représentent les états stable, métastable et instable.

De plus, nous avons reporté sur la figure 2.9 par la courbe rouge le chemin à l'équilibre $(n_{HS}(T), q(T))$, obtenu à partir de la dépendance thermique de la branche de refroidissement de la figure 2.5a3. Nous voyons qu'à l'exception du cas $T = 10$ K, qui s'écarte du premier régime, toutes les autres courbes du portrait de

phase $(n_{HS}(t), q(t))$ ont commencé à partir de l'état HS à différentes températures et se superposent avec celle de la transition thermique. Cela signifie que pendant la relaxation, le système suit adiabatiquement le comportement à l'équilibre local, confirmant ainsi à nouveau l'attracteur fort de la configuration en chaînes [29, 30].

En revanche, si l'on considère une distribution aléatoire (ou champ moyen) des états de spin, alors la relation simple reliant $n_+(t)$ et $n_{+-}(t)$ est $n_{+-} = n_+(1 - n_+)$. Dans l'espace des phases (n_{HS}, q) , cela conduit à la parabole donnée par la ligne noire en pointillée de la figure 2.9 qui conduit sans aucun doute à une trajectoire différente. Une analyse minutieuse de la courbe de champ moyen montre que celle-ci est en assez bon accord dans la région $n_{HS} \in [1, 0, 85]$, correspondant à de faibles valeurs de fractions BS, qui signifie que dans cette région les espèces BS apparaissent aléatoirement dans le réseau. Cependant, au-delà de ce point, on voit clairement la présence d'une séparation entre les deux ensembles de courbes due à l'existence de corrélations à courte portée entre les espèces BS qui commencent à s'auto-organiser sous forme de chaînes. Ce désaccord persiste et devient de plus en plus flagrant au fur et à mesure que le processus de relaxation avance. Il atteint un maximum dans la région du plateau, correspondant aux valeurs d'intervalle $n_{HS} \in [0, 2, 0, 6]$, où l'auto-organisation est bien établie.

2.10 . ROBUSTESSE DE L'ATTRACTEUR

Dans la deuxième partie de ces investigations, nous avons vérifié la robustesse de l'attracteur trouvé sur la figure 2.9. Pour cela, nous avons préparé le système à $T = 27$ K dans différentes configurations initiales de spin, correspondant à différentes valeurs de $n_{+-}(t = 0)$ et $n_+(t = 0)$, avec des distances de longueur de liaison égales à celles de HS et nous l'avons relaxé mécaniquement et électroniquement. Plusieurs situations initiales ont été considérées, comme les phases mixtes de domaines HS et BS avec pour chaque situation, des simulations Monte Carlo sont effectuées à la fois sur les états de spin et les positions jusqu'à atteindre l'unique état stable BS ($n_+ = 0, n_{+-} = 0$). Encore une fois, comme résumé sur la figure 2.10, nous avons trouvé que quelque soit l'état initial choisi dans l'espace des phases, toutes les trajectoires convergent vers la trajectoire du système avec un état initial totalement HS (courbe noire) qui a déjà été présentée dans la figure 2.9, et qui correspond à celle du chemin d'équilibre local. Il convient de souligner la caractéristique remarquable des trajectoires de la figure 2.10, qui évoluent en deux étapes : (i) d'abord, le système atteint la "parabole", avec un paramètre à courte portée (n_{+-}) qui varie sensiblement par rapport à n_+ , (ii) puis il continue vers l'attracteur le plus proche en rejoignant le chemin parabolique. A ce stade, le paramètre de corrélation (n_{+-}) et la fraction HS, n_+ , varient simultanément. De plus, en dessous de $n_+ = 0, 6$, une relation linéaire remarquable s'établit entre n_+ et n_{+-} , ce qui signifie que l'évolution de la densité de probabilité locale n_{+-} suit de manière adiabatique le paramètre à longue portée n_+ .

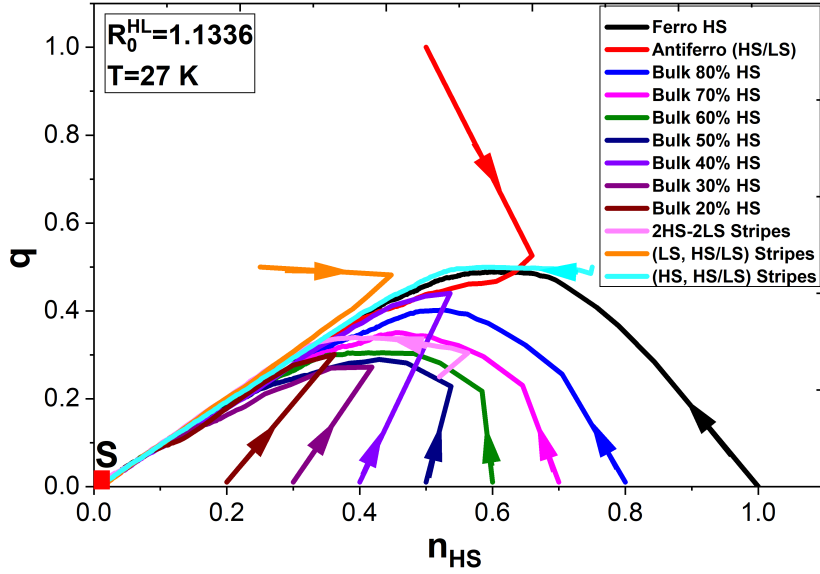


Figure 2.10-Portrait de phase illustrant le comportement cinétique du système à 27 K dans l'espace des phases des macro-variables $(n_{HS}(t), q(t))$ pour des relaxations isothermes initiées à partir de différents points initiaux, correspondant à différentes configurations de spin. Les trajectoires ont un seul attracteur, S, et toutes tendent à rejoindre la courbe d'équilibre local (ligne noire).

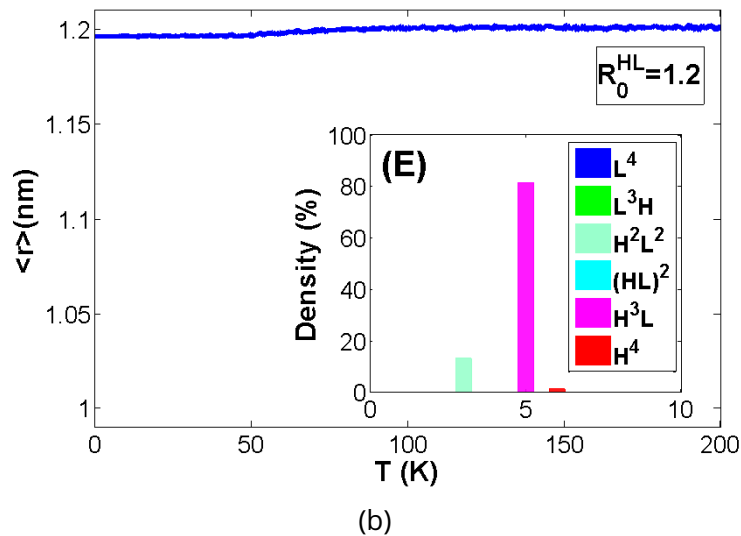
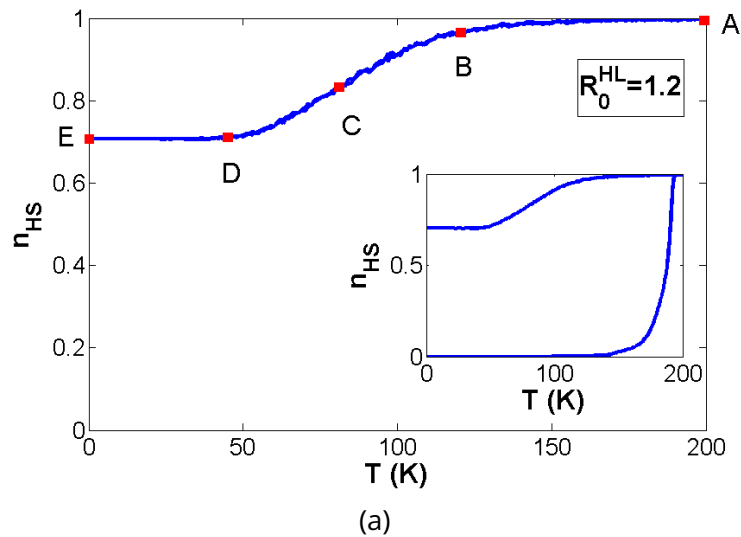
2.11 . STABILISATION D'UNE TRANSITION DE SPIN IN-COMPLÈTE

Dans le cas extrême où $R_0^{HL} = R_0^{HH} = 1,2$ (figure 2.11) un plateau très élevé de la fraction HS, est obtenu au refroidissement, à partir de l'état HS. La figure 2.11a montre que dans la région du plateau, la fraction HS atteint la valeur, $n_{HS} = 0,7$, tandis que le paramètre de réseau moyen (figure 2.11b) reste inchangé, $\langle r \rangle = 1,2$ nm, dans l'intervalle de température 0 – 200 K. Il est intéressant de noter que l'analyse de la distribution des configurations de cellules élémentaires ($H^4, H^3L^1, H^2L^2, H^1L^3, L^4$), dont l'histogramme est présenté dans l'insert de la figure 2.11b, indique qu'à basse température, 80% des cellules élémentaires contiennent des réseaux 3HS et 1BS, et près de 20% des cellules restantes contiennent des atomes 2HS et 2BS. Selon ces informations macroscopiques, la fraction HS, n_{HS} , peut être évaluée à $0,8 \times \frac{3}{4} + 0,2 \times \frac{1}{2}$ qui donne exactement, $n_{HS} = 0,7$, qui est en excellent accord avec les données de la figure 2.11a.

Il convient de mentionner que le démarrage de la simulation à partir de l'état BS conduit (voir l'insert de la figure 2.11a) à observer un état BS "stable" sur une large plage de températures et par conséquent, une transition abrupte de BS à HS au cours du chauffage à $T \simeq 180$ K, accompagné d'une formation de mono-

domaines, se propageant du coin vers le centre (comme ceux observés dans les figures 2.5 au cours du chauffage), sans aucune auto-organisation des états de spin. Ainsi, cette transition de spin cachée ne peut être révélée qu'en partant à basse température de l'état BS. Expérimentalement, on accède à ce dernier par la lumière ou en appliquant une pression.

L'analyse des configurations de spins (auto-organisation) de la figure 2.11c (points D et E), a montré ici un autre type d'auto-organisation, faite d'alternance de bandes HS et de bandes de type antiferro dans les deux directions. Dans le cas où on a un ordre parfait, cette structure conduit à $n_{HS} = \frac{3}{4}$, ce qui est assez proche de la valeur $n_{HS} = 0,7$, trouvée dans les simulations (voir point E de la figure 2.11a), indiquant l'existence de 5% d'espèces BS supplémentaires qui s'agrègent également sous la forme de clusters à 1D comme nous pouvons le voir dans la configuration spatiale E de la figure 2.11c.



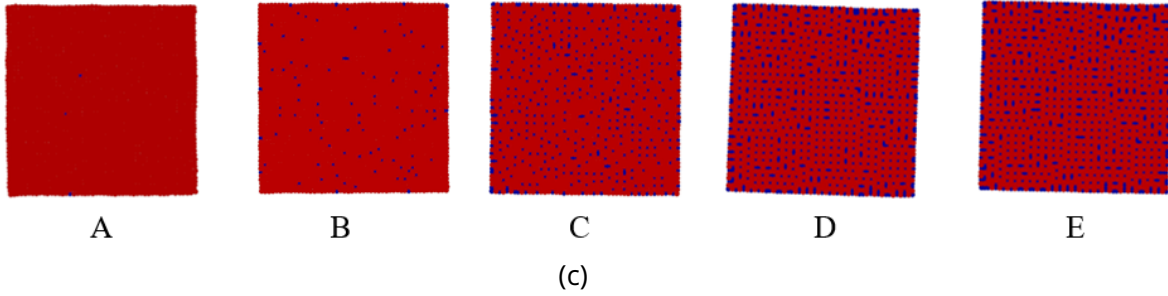
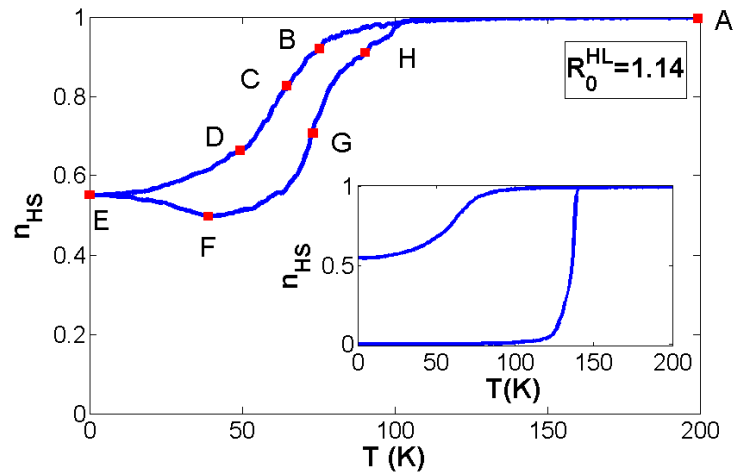


Figure 2.11 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS et (b) du paramètre moyen du réseau pour $R_0^{HL} = R_0^{HH} = 1, 2$ nm. (c) Sélection de configuration de spins instantanées ($T_A = 200$ K, $T_B = 120$ K, $T_C = 81$ K, $T_D = 45$ K, $T_E = 0$ K) de l'organisation du réseau au cours du refroidissement de la figure 2.11a. Les points rouges et bleus représentent respectivement les sites HS et BS. Remarquer la coexistence de deux types de sous-réseaux, caractérisés par une alternance de chaînes HS ferro et HS-BS antiferro dans les "snapshots" D et E (région du plateau).

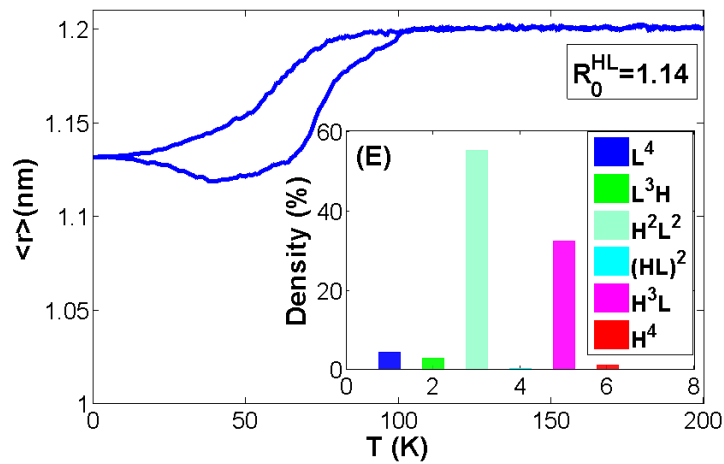
2.11.1 . ANALYSE SPATIO-TEMPORELLE : MISE EN ÉVIDENCE D'AUTO-ORGANISATION ET BRISURE DE SYMÉTRIE

Les images donnant la distribution spatiale des états de spin le long du processus de refroidissement de la figure 2.11a sont résumées sur la figure 2.11c. Elles mettent clairement en évidence l'existence d'une auto-organisation des états de spin au cours du refroidissement à l'approche de l'état piégé à basse température de fraction HS, $n_{HS} = 3/4$. Dans les simulations, nous avons trouvé que pour $R_0^{HL} \geq 1, 14$, les spins s'organisent sous forme de chaînes dans les directions x et y contenant des phases ferro (F) et anti-ferro (AF) alternées et coexistant avec de petits domaines BS, formant une structure macroscopique sous forme de type labyrinthe. Cette organisation spatiale des états de spin s'accompagne de légères déformations du réseau qui s'annulent pour des valeurs de R_0^{HL} proches de R_0^{HH} . Lorsque nous examinons les détails de la distribution spatiale des états de spins, nous remarquons que ces chaînes F et AF alternées ont tendance à former des configurations particulières des cellules élémentaires. Pour $R_0^{HL} = 1, 14$ (figure 2.12), par exemple, nous avons remarqué la présence d'un grand domaine de cellules unitaires H^2L^2 et H^3L . Quand on augmente la valeur de R_0^{HL} la proportion de la configuration H^2L^2 diminue tandis que celles de H^3L augmentent. Ainsi, pour $R_0^{HL} = 1, 2$, la configuration de la cellule élémentaire H^3L ($\simeq 70\%$) représentant les $3/4$ de la fraction HS domine clairement dans le réseau, comme nous le voyons dans l'histogramme de distribution des configurations de cellules unitaires représentées dans l'insert de la figure 2.11b. Là encore, et de manière similaire à la figure 2.7 pour $R_0^{HL} = 1, 1336$, lorsque l'on considère deux sous-réseaux A et B

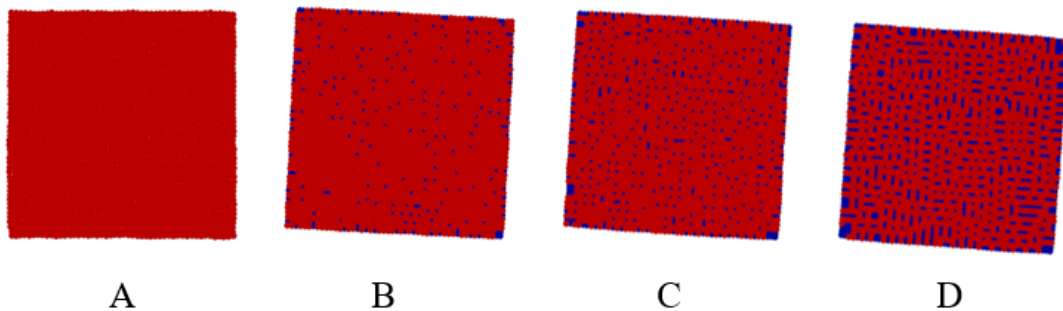
liés à ces chaînes ferro et antiferro alternées selon les directions x et y (captures d'images instantanées E), on met clairement en évidence la présence d'une brisure de symétrie.



(a)



(b)



A

B

C

D

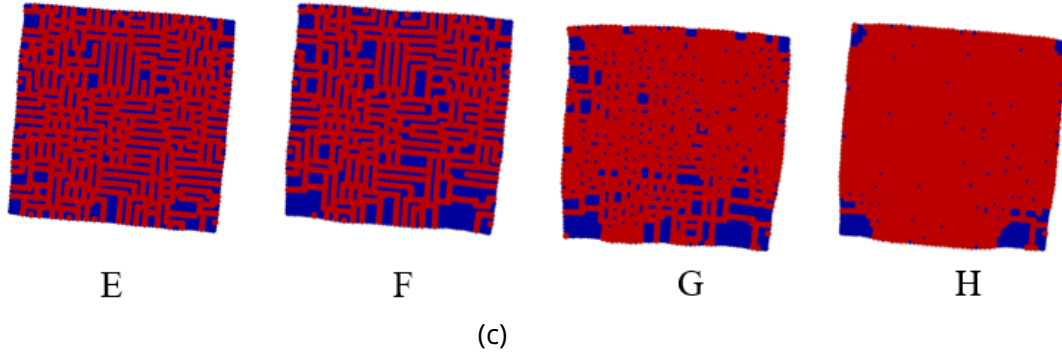


Figure 2.12 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS et (b) du paramètre moyen du réseau pour $R_0^{HL} = 1, 14$ nm. (c) Sélection de configuration de spins instantanées de l'organisation du réseau au cours du refroidissement ($T_A = 200$ K, $T_B = 75$ K, $T_C = 65$ K, $T_D = 49$ K, $T_E = 0$ K) et du chauffage ($T_E = 0$ K, $T_F = 39$ K, $T_G = 73$ K, $T_H = 90$ K, $T_A = 200$ K) de la figure 2.12a. Les points rouges et bleus représentent respectivement les sites HS et BS. Les inserts correspondent pour la figure 2.12a à la transition entre HS et BS à partir de l'état initial BS et pour la figure 2.12b à l'histogramme de configuration des états de spins montrant la prépondérance des cellules élémentaires H^2L^2 ($\sim 57\%$) et H^3L ($\sim 35\%$).

2.11.2 . COMPORTEMENT DE LA FRACTION DE SPIN RÉSIDUELLE : RE-ENTRANCE

Pour comprendre l'origine de la fraction HS résiduelle apparaissant à basse température, nous avons effectué des simulations MC et recueilli les fractions HS résiduelles à basse température, pour différentes valeurs du paramètre de contrôle R_0^{HL} . Nous avons effectué également des investigations analytiques sur les barrières énergétiques entre les états HS et BS afin d'expliquer le comportement des données MC obtenues. Les simulations sont réalisées comme suit : nous avons préparé initialement le réseau dans l'état HS à partir des spins et des distances de longueur de liaison ($S_i = 1, \forall i$ et $r_{ij} = R_0^{HH}$). Ensuite, des simulations MC sur les degrés de liberté de spin et de réseau sont réalisées à température constante ($T = 10$ K) pour différentes valeurs de R_0^{HL} , dans l'intervalle 1 à 1,2 nm, avec des pas $\Delta R_0^{HL} \approx 0,01$. Pour chaque valeur de R_0^{HL} , nous avons réalisé 3000 pas Monte Carlo pour atteindre l'équilibre suivis de 2000 MCS pour les statistiques, à partir desquels nous avons calculé la fraction HS moyenne et la longueur de liaison des sites pv du réseau, en minimisant l'énergie totale du réseau. Les résultats sont résumés dans la figure 2.13a et 2.13b. L'objectif ici est de suivre le comportement de la fraction résiduelle obtenue à basse température dans les simulation thermiques des figures 2.11a et 2.12a

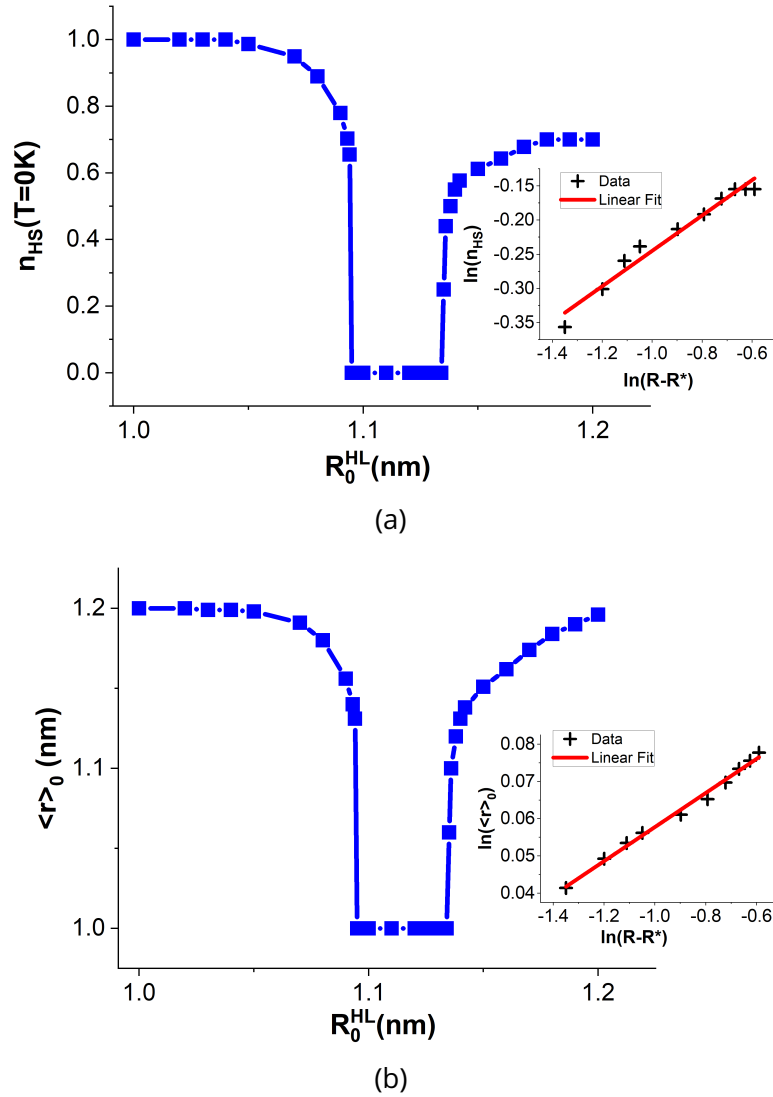


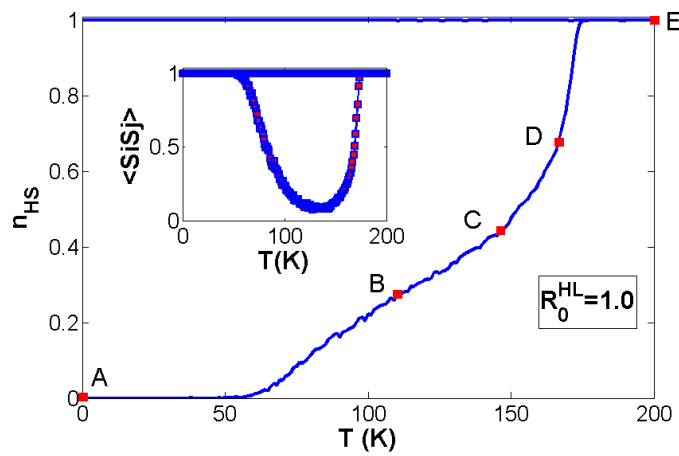
Figure 2.13 – Dépendance de R_0^{HL} (a) de la fraction HS et (b) de la distance moyenne pv en fonction du paramètre de distance HS-BS à l'équilibre, R_0^{HL} , obtenue à partir des simulations Monte Carlo, à zéro kelvin. Les figures en insert décrivent la dépendance de la loi de puissance de la fraction HS résiduelle et la distance moyenne pv entre 1, 1 et 1, 2 nm. Les paramètres de simulation sont identiques à ceux utilisés dans les figures 2.11 et 2.12.

Les figures 2.13a et 2.13b montrent que lorsque nous modifions les valeurs de R_0^{HL} de 1,0 nm (celle de l'état BS) à 1,1 nm, la fraction résiduelle de l'état HS diminue à partir de la valeur maximale, $n_{HS}(T = 0K) = 1$ pour atteindre

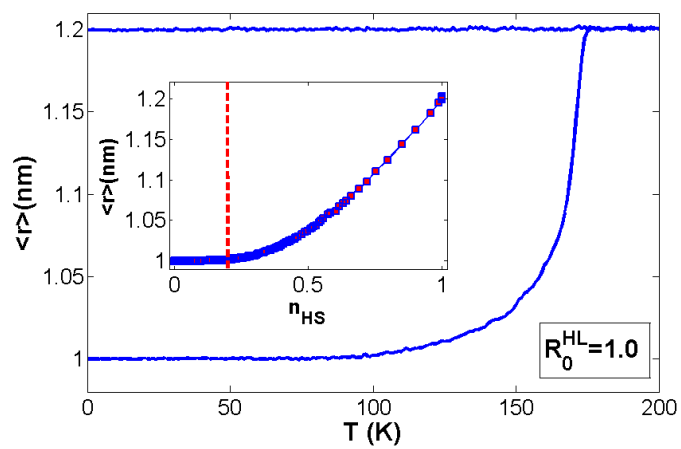
$n_{HS}(T = 0K) = 0$ pour $R_0^{HL} = 1,095$ de manière brutale, dénotant l'existence d'une singularité. Dans le même intervalle, la longueur moyenne des liaisons pv notée $\langle r \rangle_0$ et donnée dans la figure 2.13b diminue suit une tendance exactement similaire à celle de n_{HS} en passant de $\langle r \rangle_0 = 1,2$ à $\langle r \rangle_0 = 1$. En augmentant R_0^{HL} au delà de 1,095, on constate que la fraction HS reste à 0 et la longueurs moyenne des liaisons à 1,0 dans l'intervalle $1,095 < R_0^{HL} < 1,134$. Celles-ci recommencent à augmenter de façon singulière pour atteindre les valeurs, $n_{HS} = 0,7$ et $\langle r \rangle_0 \simeq 1,2$ pour $R_0^{HL} = 1,2$ comme nous l'avons trouvé dans la figure 2.11a et 2.11b. Ce comportement inhabituel prouve l'existence d'une transition ré-entrante pour les paramètres $n_{HS}(0)$ et $\langle r \rangle_0$ en fonction de R_0^{HL} à basse température. Les inserts des figures 2.13a et 2.13b montrent que dans la région $1,1 < R_0^{HL} < 1,2$, la fraction HS et le paramètre de réseau suivent un comportement en loi de puissance, $A(R_0^{HL} - R^*)^\alpha$ en fonction de R_0^{HL} , comme le confirme clairement le comportement linéaire de $\ln(n_{HS})$ (avec $\alpha = 0,25$) et $\ln(\langle r \rangle_0)$ (avec $\alpha = 0,045$).

2.12 . CAS $R_0^{HL} \leq \bar{R}$: APPARITION D'UN PLATEAU INTER-MÉDIAIRE AU COURS DU CHAUFFAGE

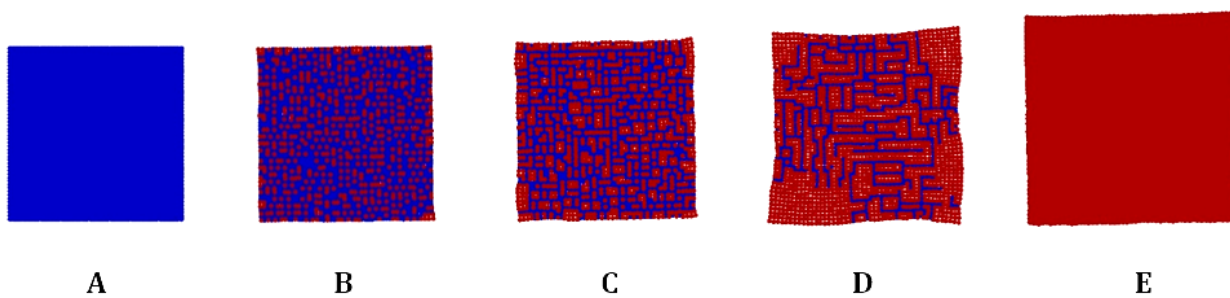
Maintenant, nous nous intéressons à la situation où la distance R_0^{HL} se rapproche de R_0^{LL} . Pour faciliter la relaxation élastique du réseau, nous commençons maintenant les simulations à partir de l'état BS en fixant tous les états de spin à $S_i = -1$ et toutes les longueurs de liaisons pv égales à R_0^{LL} . Ensuite, nous varions les valeurs de R_0^{HL} dans la plage $[1, 1, 1]$ nm, correspondant à l'intervalle $\left[R_0^{LL}, \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2} \right]$. Les résultats obtenus de la dépendance thermique de n_{HS} sont résumés dans les figure 2.14a1-2.14a4 pour $R_0^{HL} = 1,0 - 1,09$ nm, respectivement. Les dépendances thermiques correspondantes sont présentées dans les figures 2.14a1 et 2.14a2.



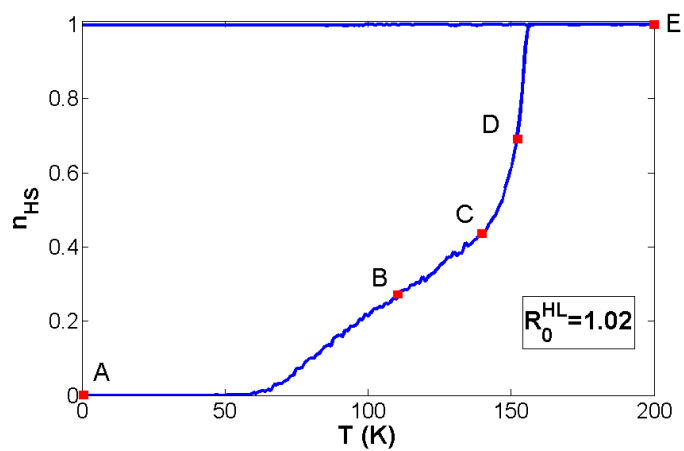
(a1)



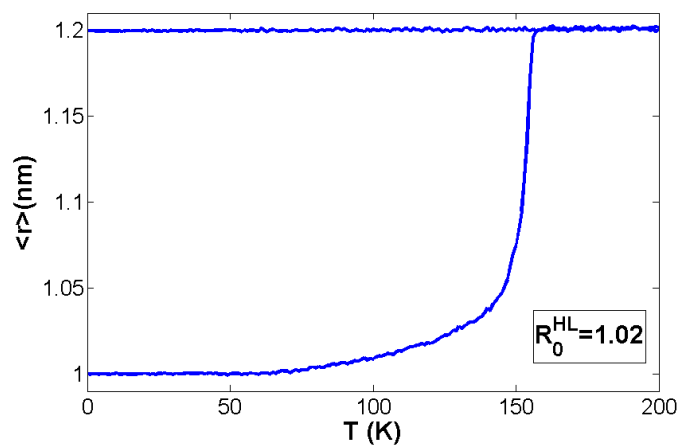
(b1)



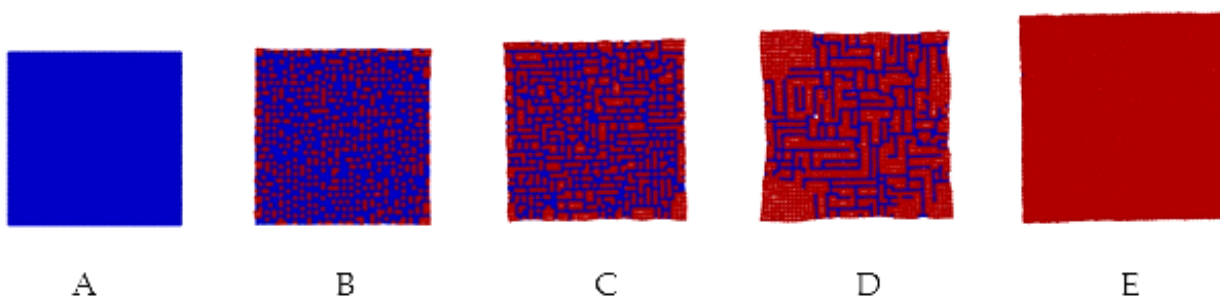
(c1)



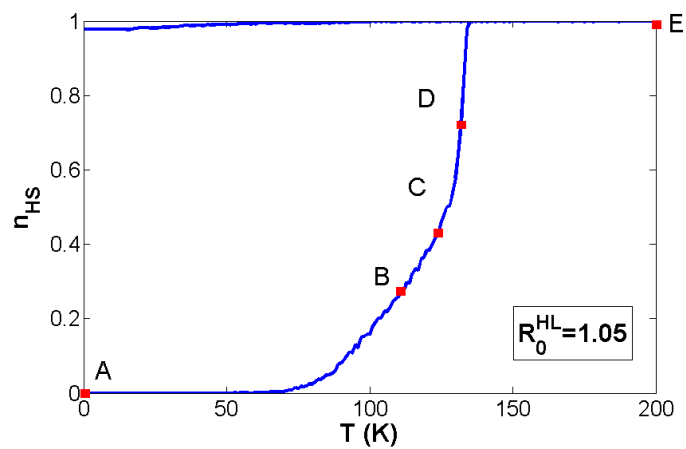
(a2)



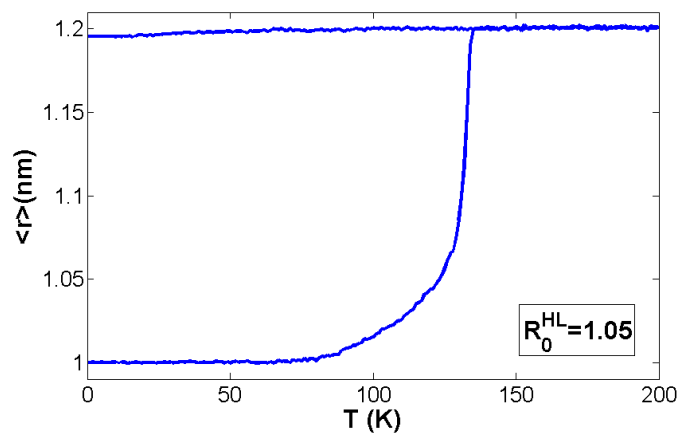
(b2)



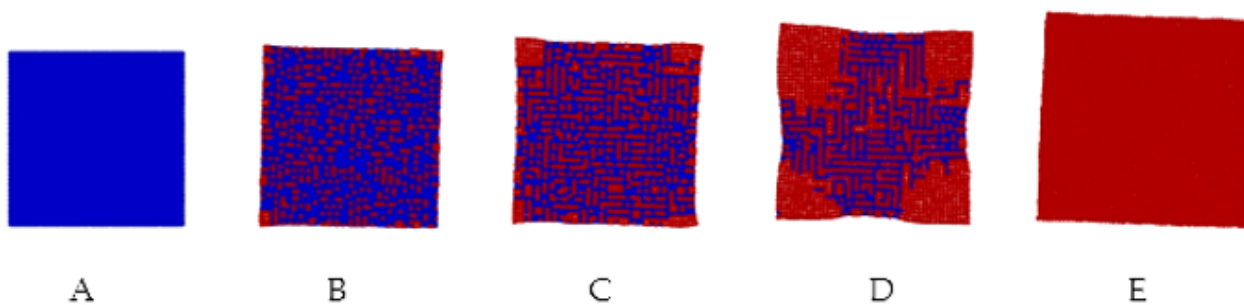
(c2)



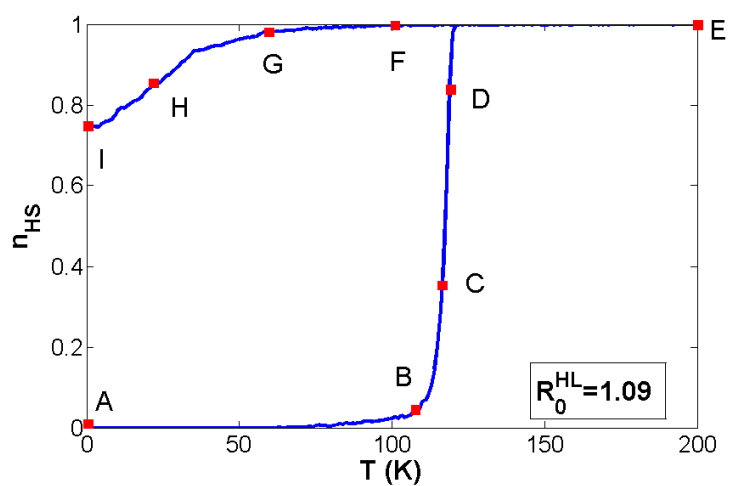
(a3)



(b3)



(c3)



(a4)

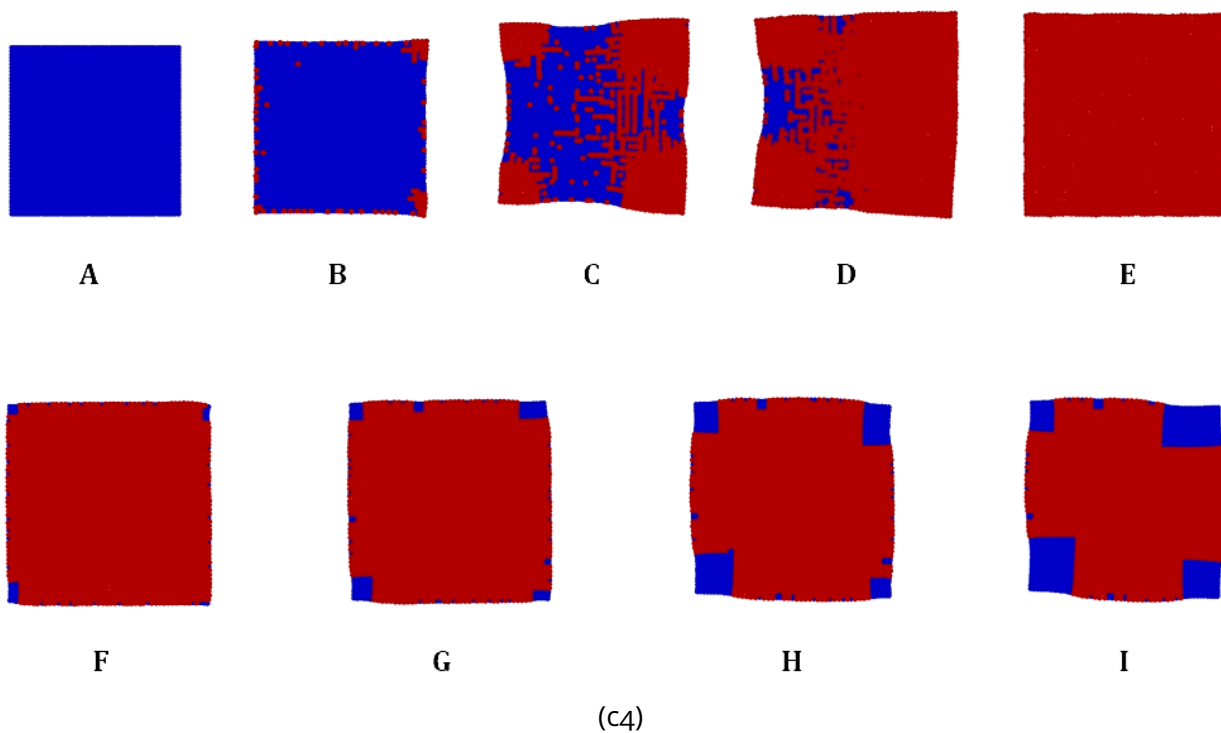
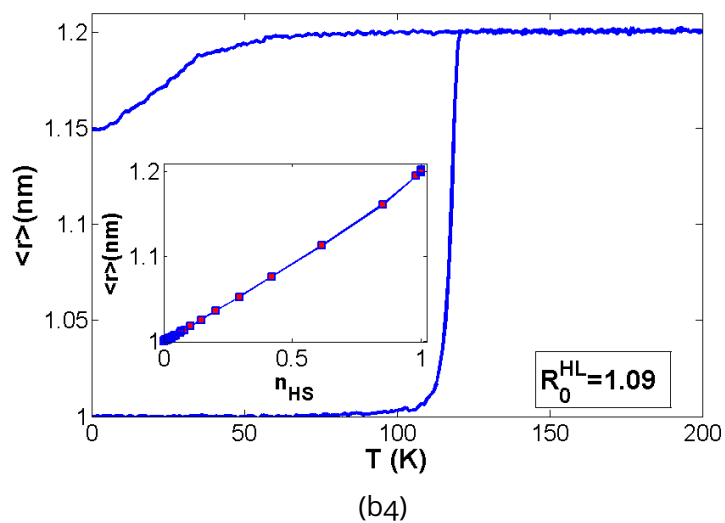


Figure 2.14 – Dépendance thermique de la fraction HS (a1-a4), du paramètre de réseau moyen (b1-b4) et (c1-c4) "snapshots" de l'évolution spatiotemporelle pour $R_0^{HL} < \bar{R}$. Remarquer le cycle d'hystérésis ouvert avec un plateau au cours du chauffage lorsque R_0^{HL} est proche de R_0^{LL} .

Considérons d'abord le cas où $R_0^{HL} = 1,0, 1,02$ nm, pour lequel les figures 2.14a1 et 2.14a2 montrent que lors du chauffage à partir de l'état BS, la fraction HS reste égale à zéro (état BS) jusqu'à $T = 60$ K. Au-delà de cette valeur, n_{HS} augmente lentement faisant apparaître la présence d'un plateau qui persiste jusqu'à $T = 180$ K. Il convient de mentionner que dans toute cette région, la longueur moyenne des liaisons, $\langle r \rangle$ (voir figures 2.14b1 et 2.14b2) varie très peu, à cause du choix de $R_0^{HL} = R_0^{LL}$. En effet, dans tout cet intervalle thermique, la commutation des sites BS produit principalement des paires HS-BS et seulement quelques paires HS-HS, comme le montre bien le comportement de la fonction de corrélation de paires $\langle S_i S_j \rangle$, tracée dans la figure 2.14a1. Ici, la probabilité du couple HS-HS reste négligeable jusqu'à 100 K, tandis que celle des couples HS-BS commence à augmenter au-delà de 60 K, ce qui cause la diminution de la quantité $\langle S_i S_j \rangle$. Ceci explique le retard du comportement thermique de $\langle r \rangle$ par rapport à celui de n_{HS} , qui est également représenté dans l'insert de la Figure 2.14b1, décrivant la "trajectoire" du système dans son espace des phases $(n_{HS}, \langle r \rangle)$, où l'existence de deux régimes dans la transition de BS vers HS est mise en évidence. Les figures 2.14b1 et 2.14b2 indiquent qu'au-delà de $T = 180$ K, $\langle r \rangle$ augmente brusquement pour atteindre 1,2 nm et de la même manière la fraction HS montre une accélération de la conversion BS→HS dans cette région. Ce comportement est parfaitement cohérent avec la dépendance thermique des paires HS-HS qui est tracé dans l'insert de la 2.14a1. Lors du refroidissement à partir de l'état HS, le système reste piégé dans l'état HS à cause de la grande barrière d'énergie élastique qui fait face à la création d'un site BS à l'intérieur de la phase HS. En effet, la barrière d'énergie totale est donnée par $\Delta E = 4 \left(A_0^{HL} + 2B_0^{HL} \right) \left(R_0^{HL} - R_0^{HH} \right)^2 = 4 \left(A_0^{HL} + 2B_0^{HL} \right) \delta_R^2$ qui atteint un maximum lorsque $R_0^{HL} \sim R_0^{LL}$. En effet, comme le montrent clairement les différents "snapshots", dans toutes les régions du plateau, la transformation de l'état de spin s'accompagne d'une distorsion négligeable du réseau.

Dans les images correspondant à l'évolution spatio-temporelle du réseau (figures 2.14c1 et 2.14c2, on voit clairement que, dans la région du plateau, la formation de la phase HS part du centre sous forme de multi-domaines ou de petits amas HS (clusters), qui se transforment rapidement en réseaux sous forme de labyrinthes (images C et D) qui subsistent sur toute la région du plateau, avant de disparaître lorsque le système atteint l'état HS. Incidemment, il est intéressant de remarquer que la transition à partir du plateau vers l'état final HS, commence à partir du coin comme en témoigne les images D.

Lorsqu'on augmente la valeur de R_0^{HL} , le plateau disparaît progressivement (figure 2.14a3) à cause de la nature à longue portée des interactions de champ local. Pour le cas, $R_0^{HL} = 1,09$ nm, la nucléation démarre à partir des coins (image B de la figure 2.14c4) et la transformation s'accompagne d'une forte déformation du réseau (image C de la figure 2.14c4). Par contre, lors du refroidissement à partir de l'état HS, le réseau reste bloqué dans l'état HS ($n_{HS}(0K) \sim 1$) pour $R_0^{HL} = 1,0$ nm, sauf pour $R_0^{HL} = 1,09$ nm où la transformation de HS à BS commence à

partir des coins (voir les images du réseau H et I de la figure 2.14c4) conduisant à $n_{HS}(0K) \sim 0,9$ mais la température est déjà trop basse, et la transformation ne peut continuer en raison de la cinétique MC. Les calculs analytiques de la barrière d'énergie lorsque le système passe de HS à BS à $T = 50$ K pour $R_0^{HL} = 1,0$ nm donne $\Delta E_{HS \rightarrow BS}(T = 50K) \sim 5,5 \cdot 10^3$ K qui est largement supérieur au gain d'énergie électronique $-2\Delta = -900$ K correspondant au retournement de spin de HS à BS à basse température.

2.13 . CONCLUSION

En conclusion, nous avons étudié les conditions physiques permettant l'émergence d'hystérésis thermiques asymétriques dans les matériaux à transition de spin, en utilisant un modèle électro-élastique étendu incluant les interactions entre les états de spin des molécules et le réseau cristallin. Le modèle développé ici est basé sur le modèle électro-élastique authentique sous sa version générale conçu pour les réseaux carrés à 2D pour lesquels les distances à l'équilibre ainsi que les constantes élastiques dépendent des états de spin des sites connectés qu'ils soient pv ou sv. L'interaction entre les sites se traduit par les variations locales de volume accompagnant les changements d'état de spin entre l'état BS et l'état HS. Cette variation de volume produit naturellement une compétition entre les interactions ferroélastiques à longue portée et antiferroélastiques à courte portée qui peuvent conduire, dans des situations particulières, à l'émergence d'une auto-organisation de l'état de spin pilotée par l'évolution de la structure cristalline. Dans la plupart des études précédentes, la distance à l'équilibre (notée R_0^{HL}) entre un site HS et un état BS proches voisins est simplement prise égale à la distance moyenne ($\bar{R} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$) entre les distances à l'équilibre des configurations HS-HS (R_0^{HH}) et BS-BS (R_0^{LL}). Ici, nous avons démontré que varier R_0^{HL} entre ces deux quantités conduit à des résultats inattendus. Pour, $R_0^{HL} = \bar{R} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2}$, l'hystérésis thermique obtenue est symétrique avec des largeurs ΔT dépendant du désaccord de maille $\Delta R = R_0^{HH} - R_0^{LL}$. Par contre, lorsque R_0^{HL} s'écarte \bar{R} , des hystérésis thermiques asymétriques, avec un plateau sur une seule branche, sont générées. Il est intéressant de remarquer que dans pratiquement tous les modèles développés pour les matériaux à TS, lorsqu'un plateau apparaît au chauffage, un autre plateau existe également au refroidissement. Ce problème d'hystérésis asymétrique est donc resté une question ouverte. Ici on arrive à discriminer les deux processus de chauffage et de refroidissement, grâce à une frustration élastique qui brise la symétrie entre ces deux derniers. En effet, en variant R_0^{HL} , on génère une interaction antiferro-élastique sélective qui agit sur la transition de l'état BS vers l'état HS lorsque $R_0^{HL} < \bar{R}$ ou sur la transition de HS vers BS quand, $R_0^{HL} > \bar{R}$. Cet effet est rendu possible, car ce modèle considère que la distance instantanée entre deux sites à TS (S_i, S_j) ne dépend pas seulement de la somme ($S_i + S_j$) des spins fictifs connectés mais aussi de leur produit par la relation, $R_0(S_i, S_j) = \rho_0 + \rho_1(S_i + S_j) + \rho_2 S_i S_j$, où le facteur,

$\rho_2 = \frac{\bar{R} - R_0^{HL}}{2}$, change son signe lorsque R_0^{HL} varie de part et d'autre de \bar{R} .

L'analyse des configurations des états de spin du réseau au cours du refroidissement et au cours du chauffage des mêmes branches d'hystérésis thermique a montré différents types de modes de nucléation et de croissance liés aux différentes formes des deux branches. Ainsi dans le cas où $R_0^{HL} < \bar{R}$, la branche d'hystérésis thermique au refroidissement, qui ne présente pas de plateau, montre un processus de nucléation mono-domaine à partir des coins. En revanche, la nucléation de la phase HS au chauffage conduit à un comportement très différent : les domaines HS apparaissent partout dans le réseau sous forme de grands domaines entourés de chaînes BS ramifiées et interpénétrées, formant des boucles fermées. Un comportement similaire est également observé dans la branche de refroidissement pour $R_0^{HL} > \bar{R}$. Le caractère asymétrique de l'hystérésis thermique est alors bien plus profond que le simple fait de formes différentes des branches au chauffage et au refroidissement des courbes de la fraction HS mais concerne également la différence d'organisation microscopique des états de spin et leurs interactions le long de ces deux branches appartenant à la même hystérésis thermique. En effet, cette organisation en chaînes ramifiées a été largement discutée dans le cas de $R_0^{HL} = 1,1336$ nm, qui présentait un large plateau au refroidissement et une transformation abrupte au chauffage. L'analyse du réseau en sous-réseaux A et B à 1D alternés (empruntée à l'étude d'un système antiferromagnétique en magnétisme ou aux alliages binaires) suivant les directions horizontales et verticales (chaîne) avec leurs propres paramètres d'ordre, a démontré l'apparition d'une brisure de symétrie dans cette région. Ainsi, alors que les sous-réseaux A et B sont équivalents dans les phases pures HS et BS, leurs paramètres d'ordre montrent clairement une bifurcation dans la région du plateau, avec la présence d'une phase de coexistence HS-BS partiellement ordonnée. De plus, les calculs de la densité de probabilité pour qu'un site appartienne à une chaîne ont montré que dans la région du plateau, les espèces minoritaires ont tendance à être dans une configuration sous forme de chaîne. Enfin, l'étude des dépendances temporelles et thermiques du paramètre d'ordre $q = n_{+-} + n_{-+}$ et de son comportement dans le portrait de phase met en évidence la nature d'attracteur fort de la configuration en chaînes ainsi que le caractère "d'équilibre local" des processus de relaxation de HS à BS à basse température. Globalement, ces faits sont intéressants du point de vue fondamental puisqu'ils apportent un éclairage nouveau et une origine physique plausible à l'avènement de cycles d'hystérésis thermiques asymétriques, observés expérimentalement.

Bibliographie

- [1] S. Hayami, Z.-z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, and O. Sato, "Iron(III) spin-crossover compounds with a wide apparent thermal hysteresis around room temperature," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 47, pp. 11 644–11 650, 2001.
- [2] M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, and H. Oshio, "Multiple bistability and tristability with dual spin-state conversions in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 10, pp. 3553–3560, 2010.
- [3] S. Hora and H. Hagiwara, "High-temperature wide thermal hysteresis of an iron(II) dinuclear double helicate," *Inorganics*, vol. 5, no. 3, 2017.
- [4] C. Lochenie, W. Bauer, A. P. Railliet, S. Schlamp, Y. Garcia, and B. Weber, "Large thermal hysteresis for iron(II) spin crossover complexes with N-(Pyrid-4-yl)isonicotinamide," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 21, pp. 11 563–11 572, 2014.
- [5] Z.-Y. Li, Y.-Y. Wu, Y. Li, J.-H. Wang, A. Sulaiman, M. K. Javed, Y.-C. Zhang, W. Li, and X.-H. Bu, "Slow phase transition-induced scan rate dependence of spin crossover in a two-dimensional supramolecular Fe(III) complex," *CCS Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 412–422, 2023.
- [6] T. D. Roberts, C. M. Pask, I. Capel Berdiell, F. Tuna, and M. A. Halcrow, "Exploring the influence of counterions on a hysteretic spin-transition in isomorphous iron(II) complex salts," *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, pp. 16 353–16 362, 2022.
- [7] T. Buchen, P. Gütlich, K. H. Sugiyarto, and H. A. Goodwin, "High-spin \rightarrow low-spin relaxation in $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ after LIESST and thermal spin-state trapping-dynamics of spin transition versus dynamics of phase transition," *Chemistry - A European Journal*, vol. 2, no. 9, pp. 1134–1138, 1996.
- [8] M. Ndiaye, N. E. I. Belmouri, J. Linares, and K. Boukheddaden, "Elastic origin of the unsymmetrical thermal hysteresis in spin crossover materials : Evidence of symmetry breaking," *Symmetry*, vol. 13, no. 5, 2021.
- [9] 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.

- [10] W. Liu, Y.-Y. Peng, S.-G. Wu, Y.-C. Chen, M. N. Hoque, Z.-P. Ni, X.-M. Chen, and M.-L. Tong, "Guest-switchable multi-step spin transitions in an amine-functionalized metal-organic framework," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 47, pp. 14 982–14 986, 2017.
- [11] 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.
- [12] 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, 2019.
- [13] M. Paez-Espejo, M. Sy, and K. Boukheddaden, "Elastic frustration causing two-step and multistep transitions in spin-crossover solids : Emergence of complex antiferroelastic structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, p. 3202, 2016.
- [14] 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, p. 11700, 2017.
- [15] P. Gütllich, V. Ksenofontov, and A. B. Gaspar, "Pressure effect studies on spin crossover systems," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17, pp. 1811–1829, 2005, 36th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, July 2004.
- [16] 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, pp. 2741–2748, 1991.
- [17] 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, no. 1, p. 162, Nov. 2011.
- [18] 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, 2019.
- [19] S. Guerroudj, R. Caballero, F. D. Zela, C. Jureschi, J. Linares, and K. Boukheddaden, "Monte carlo - metropolis investigations of shape and matrix ef-

- fects in 2d and 3d spin-crossover nanoparticles," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 738, no. 1, p. 012068, aug 2016.
- [20] 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, Feb 2020.
- [21] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, and B. Weber, "1D iron(II) spin crossover coordination polymers with 3,3'-azopyridine - kinetic trapping effects and spin transition above room temperature," *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 5389–5395, 2015.
- [22] M. M. Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, and S. Triki, "Hidden hysteretic behavior of a paramagnetic iron(II) network revealed by light irradiation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, no. 3-4, pp. 305–313, 2018.
- [23] 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.
- [24] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, "Ising-like model for the two-step spin-crossover," *Journal de Physique I*, vol. 2, no. 7, pp. 1381–1403, Jul. 1992.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.

- [28] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, “Electro-elastic modelling of the two-step high-spin to low-spin relaxation with transient self-organized spin states in 2d spin crossover solids,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 1, p. 014004, 2020.
- [29] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. I. relaxation effects in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 796–14 805, 2000.
- [30] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. II. static and dynamic effects of light in the mean-field approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 14 806–14 817, 2000.

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLIDES A TRANSITION DE SPIN

Adapté de l'article "M. Ndiaye, K. Boukheddaden, Pressure-induced multi-step and self-organized spin states in an electro-elastic model for spin-crossover solids Journal of Physical Chemistry Chemical Physics 24, 12870-12889, (2022)"

3.1 . INTRODUCTION

Les matériaux à transition de spin sont connus pour présenter une grande variété de comportements sous l'effet de perturbations extérieures, parmi lesquelles la pression [1–5] qui entraîne des changements majeurs dans leurs propriétés électroniques et élastiques. Des études expérimentales [6–11] menées sur les matériaux à transition de spin sous pression ont donné une grande variété de comportements, parmi lesquels le plus fréquent est le cas où la largeur d'hystérésis diminue avec l'augmentation de la pression, faisant ainsi disparaître l'hystérésis au-delà d'une valeur de pression seuil, conduisant ainsi à une transition de spin graduelle. Ce cas peut être facilement démontré à partir de la théorie [2, 9, 10, 12–17]. L'autre cas, suscitant un débat, qui peut être considéré comme un comportement anormal correspond à celui où la largeur d'hystérésis thermique augmente sous pression. En général, la largeur du cycle d'hystérésis thermique évolue de manière non uniforme, en augmentant d'abord avec la pression, puis en diminuant pour disparaître à des pressions plus élevées [9, 12, 18]. Ce comportement a été rapporté expérimentalement pour la première fois par König et al. [19] il y a plus de 40 ans. Plus tard, d'autres groupes [8, 12, 15, 20, 21] ont rapporté ce comportement anormal (non conventionnel) et d'autres variétés de comportements, comme une hystérèse sous pression qui se déplace vers les hautes températures à largeur constante, persistant ainsi sous l'effet de la pression [20, 22]. Les cas les plus intrigants étant celui d'une hystérèse évanescence sous pressions intermédiaires qui réapparaît à plus haute pression [20, 23] et qui pourrait être décrite comme un phénomène réentrant. D'autres comportements au cours de la transition de spin sous pression appliquée peuvent être trouvés dans la littérature telle que la transition en deux étapes induite par la pression [24–27] mais aussi la pression peut également induire d'éventuelles transitions cristallographiques qui altèrent ensuite l'arrangement intermoléculaire, voire conduire à une brisure de symétrie [26, 28–30] bien que la

plupart des transformations induites soient isostructurales [31]. Globalement, ces comportements sous pression sont caractérisés par une tendance commune : le décalage de la température de transition vers les valeurs de haute température, dû à l'augmentation de l'intensité du champ de ligand local et à la compression du volume moléculaire induite par la pression appliquée. D'un point de vue général, on peut facilement imaginer que la pression produise une contrainte interne inhomogène à l'intérieur du réseau à TS, agissant localement sur les longueurs de liaison, et les constantes élastiques en favorisant la stabilisation locale de l'état BS du point de vue électronique, tandis que les effets élastiques complexes à longue portée alliés à des effets d'anisotropie, peuvent générer une frustration élastique à l'intérieur du réseau.

Dans la présente investigation théorique, nous étudions ce problème avec une description électro-élastique du phénomène de transition de spin en résolvant l'Hamiltonien à l'aide de la technique Monte Carlo. L'effet de pression est ici introduit directement dans les paramètres du réseau, les constantes élastiques et l'énergie du champ de ligand [32]. Notre objectif est (i) d'étudier les effets d'une pression appliquée isotrope sur la transition de spin thermique et (ii) d'analyser l'impact de la pression sur les propriétés spatio-temporelles des systèmes à TS 2D. En considérant la compressibilité dépendante de l'état du spin, nous démontrons qu'un large panel d'observations expérimentales peut être décrit qualitativement avec ce modèle. Parmi elles, on peut citer (i) l'effet de pression conventionnel diminuant la largeur d'hystérésis, (ii) les cas non conventionnels avec la pression provoquant un comportement non monotone du cycle d'hystérésis, (iii) la réentrance, ainsi que (iv) les doubles transitions accompagnées de divers types d'auto-organisation d'état de spin au voisinage des plateaux (états intermédiaires) [32].

3.2 . MODÈLE ÉLECTRO-ÉLASTIQUE SOUS PRESSION

Dans cette section, on étudie l'effet de la pression externe sur la thermodynamique et les propriétés spatio-temporelles d'un système 2D en partant de l'Hamiltonien électro-élastique général présenté dans la section 1.8.1 du chapitre 1 auquel on ajoute l'effet de pression. L'expression de l'Hamiltonien dérivé sous une pression isotrope appliquée est donnée par,

$$\begin{aligned}
 H_{elas} = & \sum_i (\Delta - k_B T \ln g) S_i \\
 & + \sum_{i,j} A(S_i, S_j) [r_{ij} - R_0(S_i, S_j)]^2 \\
 & + \sum_{i,k} B(S_i, S_k) [d_{ik} - d_0(S_i, S_k)]^2 + PV
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

où dans le dernier terme la quantité, V , représente le "volume" du système. Pour expliquer les résultats des simulations Monte Carlo et comprendre comment la

pression affecte les paramètres du réseau à l'équilibre, nous résolvons d'abord le problème dans le contexte d'un réseau homogène, en considérant une longueur de liaison uniforme dans le réseau.

3.2.1 . RÉSEAU HOMOGENÈME : DÉRIVATION DES DISTANCES D'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA PRESSION

En remplaçant respectivement dans l'Hamiltonien (3.1), les distances instantanées r_{ij} entre les sites pv et d_{ik} entre les sites sv par x et $x\sqrt{2}$, on obtient l'Hamiltonien homogène en symétrie cubique (3.2), où par simplicité on ne considère que les interactions pv et sv, pour réduire le nombre de constantes élastiques, elles mêmes considérées comme indépendantes de la pression, qui s'écrit

$$H_{\text{elas}} = A \sum_{i,j} \left[x - R_0(S_i, S_j) \right]^2 + B \sum_{i,k} \left[x\sqrt{2} - d_0(S_i, S_k) \right]^2 + N \times P x^3 \quad (3.2)$$

Ainsi, la minimisation de l'énergie élastique totale de l'Hamiltonien (3.1) dans le cas à 3D, où $V = N x^3$, par rapport à la variable x , en résolvant l'équation, $\frac{\partial H_{\text{elas}}}{\partial x}$ conduit, à l'équilibre mécanique pour une pression relativement basse, à l'équation suivante,

$$6(A + 4B)x - 6(A \langle R_0 \rangle + 4B \langle d_0 \rangle) + 3P x^2 = 0 \quad (3.3)$$

où,

$$\begin{aligned} \langle R_0 \rangle &= \langle R_0(S_i, S_j) \rangle = R_0^{HL} + \frac{\delta R}{2} m \\ \langle d_0 \rangle &= \langle d_0(S_i, S_k) \rangle = \sqrt{2} \left(R_0^{HL} + \frac{\delta R}{2} m \right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

avec $m = \langle S_i \rangle$ est l'"aimantation" moyenne. En résolvant l'équation du second degré (3.3) et en développant la solution jusqu'au second ordre en P , en considérant la quantité $\frac{(A \langle R_0 \rangle + 2B \langle d_0 \rangle) P}{(A + 2B)^2} \ll 1$, conduit à l'expression finale de la distance du paramètre de réseau, x_{eq} , à l'équilibre mécanique sous pression,

$$x_{eq} = x_{eq}^0 (1 - \beta \times P), \quad (3.5)$$

où

$$x_{eq}^0 = \frac{(A \langle R_0 \rangle + 2B \langle d_0 \rangle)}{(A + 2B)} \quad (3.6)$$

est le paramètre de réseau à pression nulle.

$$\beta = \frac{(A \langle R_0 \rangle + 2B \langle d_0 \rangle)}{4(A + 2B)^2} \quad (3.7)$$

est la compressibilité associée à la longueur de liaison.

Il convient de mentionner que la dépendance linéaire à la pression de l'expression dérivée x_{eq} (3.5) est en bon accord avec plusieurs résultats expérimentaux dans la littérature, qui ont montré une diminution linéaire des paramètres du réseau dans la limite raisonnable de faibles valeurs de pression, généralement inférieures à 1 GPa pour les matériaux à TS [12, 24, 33–35]. D'autre part, le facteur de compressibilité, pour un paramètre de réseau a , défini comme $\beta = \frac{d \ln[a]}{dP}$, a été estimé pour les matériaux à TS par Laisney et al. [24] à $\sim 0,003 \text{ kbar}^{-1}$. Comme on le verra plus loin, les valeurs de β utilisées dans les simulations sont en assez bon accord avec ces données expérimentales.

3.2.2 . EXPRESSIONS DES PARAMÈTRES D'INTERACTION DANS LE MODÈLE D'ISING

Concernant, le modèle élastique homogène et son éventuel isomorphisme avec un Hamiltonien de type Ising combinant des interactions à longue et courte portée en compétition, il est intéressant de remarquer que l'Hamiltonien (3.2) avec des paramètres de réseau homogènes peut être développé et réécrit sous la forme d'un modèle type Ising. En remplaçant la distance instantanée r_{ij} par x_{eq} , donnée dans l'équation (3.5) et en insérant les expressions des paramètres du réseau à l'équilibre (3.4), on obtient après calculs le modèle de type Ising suivant,

$$H = h(P) \sum_i^N S_i + J^{pv}(P) \sum_{ij} S_i S_j + J^{sv}(P) \sum_{ik} S_i S_k + C(m, P). \quad (3.8)$$

Les paramètres $h(P)$, $J^{pv}(P)$ et $J^{sv}(P)$ ainsi que la constante $C(m, P)$ dépendent de la pression et leurs expressions sont données ci-après. On peut remarquer que dans l'expression du champ de ligand effectif, $h(P)$, l'énergie du champ de ligand est renormalisée par le terme de pression αP augmentant l'écart d'énergie entre les états BS et HS, qui est également renforcé par la contribution supplémentaire d'énergie du champ élastique résultant du champ de pression créé par les sites pv et sv.

$$J^{pv}(P) = 2A \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 \quad (3.9)$$

$$J^{sv}(P) = 4B \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2, \quad (3.10)$$

$$h(P) = (\Delta + \alpha P - k_B T \ln g) - \frac{\delta R}{2} (A + 2B) (x_{eq}^0 - R_0^{HL}), \quad (3.11)$$

avec,

$$\alpha = 2x_{eq}^0\beta(A + 2B) \left[\left(\frac{\delta R}{4} \right) - (x_{eq}^0 - R_0^{HL}) \right], \quad (3.12)$$

et

$$C(m, P) = \frac{zN}{2}(A + 2B) \left((x_{eq}^0)^2 \beta^2 P^2 + (x_{eq}^0 - R_0^{HL})^2 + 2 \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 \right) + NP [x_{eq}^0(1 - \beta)]^3. \quad (3.13)$$

3.3 . HAMILTONIEN ÉLECTRO-ÉLASTIQUE EFFECTIF SOUS PRESSION

Après la détermination des paramètres d'interactions de l'Hamiltonien type Ising (3.8), on réexprime ensuite l'Hamiltonien (3.1) en introduisant directement la dépendance en pression dans l'énergie du champ de ligand (Δ_{eff}), les longueurs de liaisons à l'équilibre (R) ainsi que dans les constantes élastiques (A et B). De ce fait, on ne considère que les états d'équilibre mécanique, ce qui signifie que l'on suppose que, sous pression, le réseau relaxe plus vite que les états de spin. La prise en compte de ces paramètres conduit à l'Hamiltonien électroélastique (3.14), qui sera résolu par simulations MC.

Rappelons au passage, que dans ce modèle où toutes les molécules sont reliées par des ressorts, les états HS et BS, ont une énergie élastique nulle, et les distances entre molécules pv (HS-HS ou BS-BS) sont égales aux longueurs de liaison à l'équilibre. Lorsque le réseau à TS subit une transition de spin thermique de HS à BS (de BS à HS), une compression (expansion) du volume moléculaire conduit à un raccourcissement (élongation) des longueurs de liaisons à cause des déplacements des nœuds du réseau qui ont lieu localement. L'expression de l'Hamiltonien effectif du réseau carré élastique 2D sous l'effet d'une pression externe est donnée par,

$$H = \sum_i (\Delta + \alpha P - k_B T \ln g) S_i + \sum_{i,j} A(S_i, S_j, P) [r_{ij} - R(S_i, S_j, P)]^2 + \sum_{i,k} B(S_i, S_k, P) [d_{ik} - d(S_i, S_k, P)]^2. \quad (3.14)$$

Dans l'équation (3.14), l'effet de la pression conduit à la renormalisation du champ de ligand effectif comme nous l'avons déjà expliqué, déplaçant la température d'équilibre vers des températures plus élevées suivant la relation de Clausius-Clapeyron, $\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$.

À partir du champ de ligand effectif, $\Delta_{eff} = \Delta + \alpha P - k_B T \ln g$, la nouvelle expression de la température de transition est

$$T_{eq}(P) = T_{eq}^0 + \frac{\alpha P}{k_B \ln g} \quad (3.15)$$

où $T_{eq}^0 = \frac{\Delta}{k_B \ln g}$ est la température à l'équilibre à pression nulle.

3.4 . EXPRESSIONS DES CONSTANTES ÉLASTIQUES ET DES LONGUEURS DE LIAISON SOUS PRESSION

À partir de la dépendance en pression du paramètre de réseau relaxé donné dans (3.5), on extrait les expressions générales des longueurs de liaison pv à l'équilibre entre les sites proches voisins HS-HS (HH), HS-BS (HL) et BS-BS (LL), qui sont à leur tour renormalisées par l'effet de la pression comme suit,

$$\begin{aligned} R_{HH}(P) &= R_0^{HH} \left(1 - \beta_{pv}^{HH} P\right), \\ R_{HL}(P) &= R_0^{HL} \left(1 - \beta_{pv}^{HL} P\right), \\ R_{LL}(P) &= R_0^{LL} \left(1 - \beta_{pv}^{LL} P\right), \end{aligned} \quad (3.16)$$

et ceux des sites sv, sont défini, comme,

$$d_{HH}(P) = \sqrt{2}R'_{HH}, d_{HL}(P) = \sqrt{2}R'_{HL}, d_{LL}(P) = \sqrt{2}R'_{LL}, \quad (3.17)$$

avec,

$$\begin{aligned} R'_{HH} &= R_0^{HH} \left(1 - \beta_{sv}^{HH} P\right), \\ R'_{HL} &= R_0^{HL} \left(1 - \beta_{sv}^{HL} P\right), \\ R'_{LL} &= R_0^{LL} \left(1 - \beta_{sv}^{LL} P\right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Il est assez facile de démontrer que les expressions de la dépendance en pression des longueurs de liaison pv et sv, $R(S_i, S_j, P)$ et $d(S_i, S_k, P)$, et les constantes élastiques, $A(S_i, S_j, P)$ et $B(S_i, S_k, P)$, apparaissant dans L'Hamiltonien (3.14), peuvent être réécrites sous la forme générale suivante,

$$R(S_i, S_j, P) = R_0(S_i, S_j) \left[1 - \beta_{pv}(S_i, S_j, P)\right], \quad (3.19)$$

$$d(S_i, S_k, P) = d_0(S_i, S_k) \left[1 - \beta_{sv}(S_i, S_k, P)\right], \quad (3.20)$$

et,

$$A(S_i, S_j, P) = A_0(S_i, S_j) [1 + \gamma_{pv}(S_i, S_j, P)], \quad (3.21)$$

$$B(S_i, S_k, P) = B_0(S_i, S_k) [1 + \gamma_{sv}(S_i, S_k, P)], \quad (3.22)$$

où, β_{pv} , β_{sv} , γ_{pv} et γ_{sv} représentent respectivement les coefficients de compressibilité associés aux liaisons et aux constantes élastiques des liaisons pv et sv. Ces coefficients de compressibilité sont définis par la relation suivante $\beta = \frac{d \ln[a]}{dP}$ où $[a]$ représente l'une des quantité précédentes (R , d , A , ou B). On rappelle que les quantités $R_0(S_i, S_j)$, $A_0(S_i, S_j)$, $B_0(S_i, S_k)$ sont données par :

$$R_0(S_i, S_j) = \rho_0 + \rho_1(S_i + S_j) + \rho_2 S_i S_j, \quad (3.23)$$

$$A_0(S_i, S_j) = A_0 + A_1(S_i + S_j) + A_2 S_i S_j, \quad (3.24)$$

$$B_0(S_i, S_k) = B_0 + B_1(S_i + S_k) + B_2 S_i S_k. \quad (3.25)$$

3.5 . APPROCHE ÉLASTIQUE ANALYTIQUE PRÉDICTIVE

Comme première étape pour comprendre l'effet de la pression sur les différentes contributions du modèle, nous réexprimons l'Hamiltonien (3.14) sous la forme d'un modèle de type Ising. En considérant une longueur de liaison instantanée homogène entre des sites à TS pv ($r_{ij} = x$) et sv ($r_{ik} = x\sqrt{2}$), on trouve après quelques développements simples (mais longs),

$$H = h(P) \sum_i^N S_i + J^{pv}(P) \sum_{ij} S_i S_j + J^{sv}(P) \sum_{ik} S_i S_k + C(P) \quad (3.26)$$

avec,

$$C(P) = \frac{1}{2} (N_{pv} A_0(P) + 2N_{sv} B_0(P)) (x - R_{HL})^2 - \frac{\delta R'}{2} [N_{pv} A_1(P) + 2N_{sv} B_1(P)] (x - R'_{HL}) + C_0. \quad (3.27)$$

est l'énergie de cohésion. Les paramètres de type échange, $J_{pv}(P)$, $J_{sv}(P)$ et la contribution de type champ $h(P)$ ont pour expressions

$$J^{pv}(P) = J_0^{pv} + J_1^{pv}(x - R_{HL}) + J_2^{pv}(x - R_{HL})^2, \quad (3.28)$$

$$J^{sv}(P) = J_0^{sv} + J_1^{sv}(x - R'_{HL}) + J_2^{sv}(x - R'_{HL})^2, \quad (3.29)$$

avec,

$$\begin{aligned}
 J_0^{pv} &= 2 [A_0(P) + A_2(P)] \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2, \\
 J_1^{pv} &= -4A_1(P) \left(\frac{\delta R}{4} \right), \\
 J_2^{pv} &= A_2(P),
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

et,

$$\begin{aligned}
 J_0^{sv} &= 4 [B_0(P) + B_2(P)] \left(\frac{\delta R'}{4} \right)^2, \\
 J_1^{sv} &= -8B_1(P) \left(\frac{\delta R'}{4} \right), \\
 J_2^{sv} &= 2B_2(P).
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Les équations (3.28) et (3.29) montrent clairement que les interactions locales de type échange, $J_{pv}(P)$ et $J_{sv}(P)$, qui sont globalement positives favorisant ainsi les interactions antiferroélastiques, contiennent des termes à courte portée J_0^{pv} et J_0^{sv} , induisant une frustration intrinsèque et des contributions élastiques supplémentaires avec des formes linéaires et quadratiques. D'autre part, le terme de type champ local, $h(P)$, se décline sous la forme suivante,

$$\begin{aligned}
 h(P) &= (\Delta + \alpha P - k_B T \ln g) + h_{0,1} + h_{0,2} + h_{1,1} (x - R_{HL}) + h_{1,2} (x - R_{HL})^2 \\
 &\quad + h_{2,1} (x - R'_{HL}) + h_{2,2} (x - R'_{HL})^2,
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

avec,

$$\begin{aligned}
 h_{0,1} &= 4zA_1(P) \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2, \\
 h_{0,2} &= 8zB_1(P) \left(\frac{\delta R'}{4} \right)^2, \\
 h_{1,1} &= -2z [A_0(P) + A_2(P)] \left(\frac{\delta R}{4} \right), \\
 h_{2,1} &= -4z [B_0(P) + B_2(P)] \left(\frac{\delta R'}{4} \right), \\
 h_{1,2} &= zA_1(P), h_{2,2} = 2zB_1(P),
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

où z représente la coordinence du réseau.

Le nouveau champ de ligand effectif $h(P)$, contient également deux parties, qui sont la contribution du champ effectif, incluant un effet linéaire de la pression et une contribution élastique supplémentaire de type champ, qui stabilise l'état

HS ou BS en raison de sa nature à longue portée. La minimisation de l'énergie élastique (3.14) par rapport à x , conduit à l'expression générale du paramètre de réseau à l'équilibre mécanique :

$$x_{eq} = \frac{\sum_{i,j} A(S_i, S_j, P) R(S_i, S_j, P) + 2 \sum_{i,k} B(S_i, S_k, P) R'(S_i, S_k, P)}{\sum_{i,j} A(S_i, S_j, P) + 2 \sum_{i,k} B(S_i, S_k, P)} \quad (3.34)$$

Cette approche analytique, qui mérite d'être étudiée en tant que telle, montre la complexité de ce modèle, bien que la pression soit introduite de manière simple dans l'Hamiltonien, en l'injectant dans les expressions du paramètre de réseau et des constantes élastiques. Ce développement permet une analyse en champ moyen de l'Hamiltonien (3.26) combinant les interactions pv et sv, ce qui représente un développement qui mérite d'être réalisé. Dans la section suivante, nous allons résoudre exactement l'Hamiltonien (3.14), combiné avec les équations (3.16)-(3.22), en utilisant une procédure Monte Carlo fonctionnant sur les spins et les positions du réseau.

3.6 . PROCÉDURE MONTE CARLO

La procédure Monte Carlo utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques du réseau carré 2D sous pression appliquée isotrope est effectuée sur le spin et les positions du réseau. Ici, nous considérons un réseau carré 2D de taille $N \times N = 30 \times 30$, avec des conditions aux limites libres, où chaque site de spin S_i est élastiquement connecté par des ressorts à ses premiers et seconds voisins. Le système est initialement préparé dans la phase HS en fixant tous les spins égaux à $S_i = +1$ et toutes les longueurs de liaison du réseau pv à R_0^{HH} . Les simulations basées sur l'algorithme de Metropolis sont effectuées comme suit : (i) on sélectionne aléatoirement un site i et on met à jour son état de spin selon le critère de Metropolis. (ii) Quel que soit le résultat, le retournement de spin est accepté ou rejeté, puis on effectue un autre processus MC en déplaçant aléatoirement chaque position du réseau avec une petite quantité (typiquement $\delta x \simeq 0.05$, $\delta y \simeq 0.05$) par rapport à la distance du paramètre de réseau ($\simeq 1$) afin de minimiser l'énergie élastique du système. Nous mettons à jour toutes les positions du réseau par MC 10 fois afin d'atteindre l'équilibre mécanique. Ensuite, nous appelons aléatoirement un autre site de spin et nous répétons cette procédure séquentielle jusqu'à visiter tous les sites de spin. Lorsque tous les sites de spin ont été visités une fois, nous appelons cela 1 pas MC (MCS). Pour déterminer les propriétés thermiques du système, nous refroidissons d'abord à partir des températures les plus élevées jusqu'à 1 K, puis nous réchauffons jusqu'à la température initiale, avec un incrément de 1 K. A chaque température, nous effectuons 10^3 MCS pour atteindre l'état d'équilibre et nous utilisons 10^3 autres MCS pour les statistiques. Le lecteur remarquera que l'effet de la pression est considéré ici dans l'ensemble (N, V, T).

3.7 . PARAMÈTRES DE SIMULATION

Les simulations Monte Carlo sont réalisées en utilisant, autant que possible, des valeurs réalistes pour les paramètres du modèle. Ainsi, l'énergie du champ de ligand est prise égale à $\Delta = 450$ K, le rapport de dégénérescence est fixé à $g = 150$ ($\ln g = 5$) conduisant à un changement d'entropie à la transition $\Delta S \simeq 41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ en bon accord avec les données expérimentales des mesures de capacité calorifique [36]. La température de transition se déduit facilement comme, $T_{eq}^0 = \frac{\Delta}{k_B \ln g} = 90$ K. Les valeurs des longueurs de liaison pv à l'équilibre sont prises égales à $R_0^{HH} = 1,2$ nm entre deux sites HS et $R_0^{LL} = 1,0$ nm entre deux sites BS et donc $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2} = 1,1$ nm. Pour la partie élastique, les constantes élastiques moyennes ont été fixées à $1,5 \times 10^4 - 2 \times 10^4 \text{ K nm}^{-2}$ (voir tableau 3.1) conduisant à un module de compressibilité moyen estimé à $E \simeq A / \langle R \rangle \sim 8$ GPa ($\langle R \rangle$ est le paramètre de réseau moyen), ce qui est en assez bon accord avec les données expérimentales disponibles de diffusion de Brillouin réalisées sur le monocristal de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{ClO}_4)_2$ estimant le module de compressibilité dans l'intervalle 5 – 20 GPa [20, 37]. L'ensemble des valeurs des paramètres utilisées est résumé dans le tableau (3.1), qui, en plus des valeurs des longueurs de liaison à l'équilibre et des constantes élastiques, comprend également les coefficients de compressibilité de liaison utilisés dans les simulations numériques.

3.8 . TRANSITIONS THERMIQUES SOUS PRESSION

Dans la section qui suit, on présentera les résultats des investigations thermiques sur un réseau carré 2D de taille $N \times N = 30 \times 30$ avec des conditions aux limites libres sous différentes valeurs de pression isotrope appliquée. On considère ici le cas des petites pressions appliquées entre 0 et 5 kbar avec $\alpha = 30 \text{ K kbar}^{-1}$ (3.12). Pour ce faire, on prépare initialement le réseau dans l'état HS en mettant tous les spins $S_i = +1$ et en fixant toutes les distances pv égales à R_0^{HH} . Ensuite, on réalise la transition thermique en suivant la même procédure MC que celle décrite dans les chapitres précédents, sous pression constante. La pression est ainsi maintenue constante au cours de la transition thermique pour différentes valeurs de compressibilité associée à la longueur de liaison sv. Différents comportements thermiques et dépendant de la pression sont alors trouvés selon les valeurs de β_{sv} . Parmi eux, on trouve des effets de pression conventionnels et non conventionnels qui ont été rapportés dans la littérature expérimentale. Tous les autres paramètres de simulation sont donnés dans le tableau (3.1).

Table 3.1 – Paramètres de simulations associés aux distances à l'équilibre, aux constantes élastiques et aux coefficients de compressibilité utilisés dans les simulations Monte Carlo pour différentes configurations électroniques. Les coefficients de compressibilité associés aux distances sv sont utilisés ici comme paramètres de contrôle pour les études liées aux propriétés thermiques sous pression.

Configurations de spin	HH	HL	LL
Distances pv (nm)	$R_0^{HH} = 1, 2$	$R_0^{HL} = 1, 1$	$R_0^{LL} = 1, 0$
Distances sv (nm)	$R_0^{HH} \sqrt{2}$	$R_0^{HL} \sqrt{2}$	$R_0^{LL} \sqrt{2}$
Constantes élastiques pv ($\times 10^4$ K/nm ²)	$A_0^{HH} = 0, 9$	$A_0^{HL} = 1, 46$	$A_0^{LL} = 2, 0$
Constantes élastiques sv ($\times 10^4$ K/nm ²)	$B_0^{HH} = 1, 1$	$B_0^{HL} = B_0^{HH}$	$B_0^{LL} = B_0^{HL}$
Compressibilité β_{pv} (kbar ⁻¹)	$\beta_{pv}^{HH} = 0, 1$	$\beta_{pv}^{HL} = \frac{\beta_{pv}^{HL} + \beta_{pv}^{LL}}{2}$	$\beta_{pv}^{LL} = 0, 05$
Compressibilité β_{sv} (kbar ⁻¹)	β_{sv}^{HH}	$\beta_{sv}^{HL} = \frac{\beta_{sv}^{HL} + \beta_{sv}^{LL}}{2}$	β_{sv}^{LL}
Compressibilité γ_{pv} (kbar ⁻¹)	$\gamma_{pv}^{HH} = 0, 1$	$\gamma_{pv}^{HL} = \frac{\gamma_{pv}^{HH} + \gamma_{pv}^{LL}}{2}$	$\gamma_{pv}^{LL} = 0, 2$
Compressibilité γ_{sv} (kbar ⁻¹)	$\gamma_{sv}^{HH} = \gamma_{pv}^{HH}$	$\gamma_{sv}^{HL} = \frac{\gamma_{sv}^{HH} + \gamma_{sv}^{LL}}{2} = \gamma_{pv}^{HL}$	$\gamma_{sv}^{LL} = \gamma_{pv}^{LL}$

3.9 . CAS CONVENTIONNEL D'UNE TRANSITION SOUS PRESSION

Le premier cas que nous considérons ici est celui de la transition de spin thermique dont la largeur d'hystérésis décroît jusqu'à s'annuler lorsque la pression augmente. Ce cas classique est obtenu en considérant que la phase HS est plus compressible que la phase BS. Pour cela, nous définissons les compressibilités associées à la longueur de liaison entre les sites sv, $\beta_{sv}^{HH} = 0, 04$, $\beta_{sv}^{LL} = 0, 03$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0, 035$ kbar⁻¹, qui suppose que selon les diagonales l'état HS est moins rigide que l'état BS, de la même manière que pour les liaisons pv (voir tableau (3.1)). Les figures 3.1a et 3.1b, résument les dépendances thermiques respectives de la fraction HS et de la longueur de liaison pv pour différentes valeurs de pression appliquée. La figure 3.1a montre que, pour $P = 0$, le système subit une transition du premier ordre usuelle à $T_{eq} \sim 84$ K ($< T_{eq}^0 = 90$) accompagnée d'une hystérésis

thermique de largeur $\Delta T \sim 38$ K.

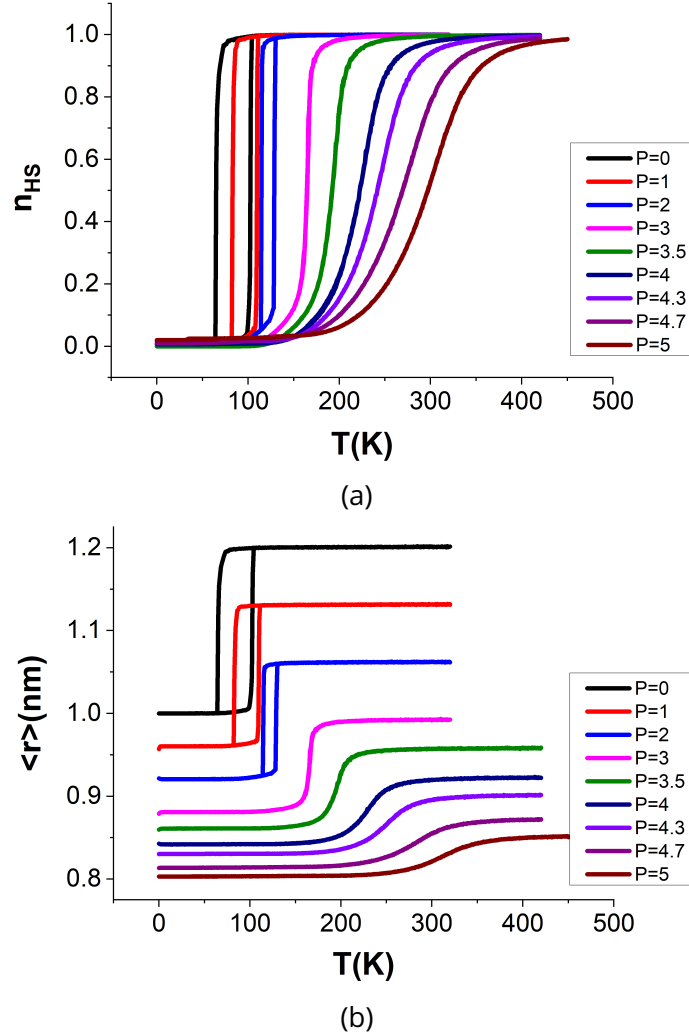


Figure 3.1 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS et (b) de la longueur de liaison moyenne pour différentes valeurs de pression appliquées allant de 0 à 5 kbar pour les coefficients de compressibilité sv, $\beta_{sv}^{HH} = 0,04$, $\beta_{sv}^{LL} = 0,03$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0,035$ kbar $^{-1}$ (pour les coefficients de compressibilité pv, voir tableau 3.1). Sous pression, la transition du premier ordre se transforme en une transition graduelle au-delà de la valeur seuil de pression $P^* \sim 3$ kbar.

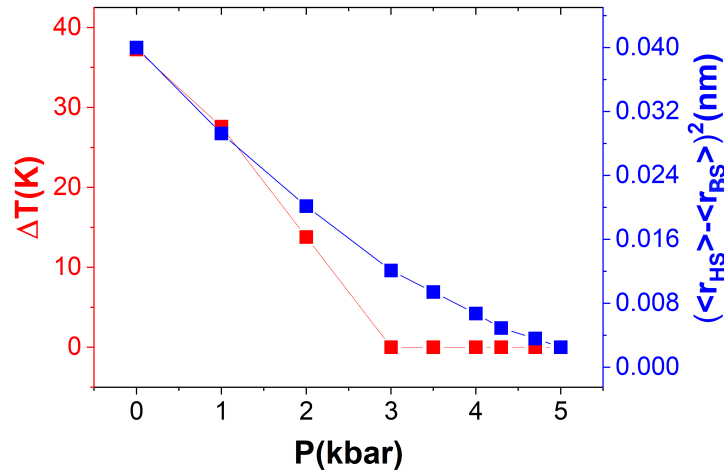
L'augmentation de la pression affecte la largeur de l'hystérésis qui diminue progressivement avant de s'annuler à $P = 3$ kbar, conduisant à une transition de spin graduelle qui persiste jusqu'à $P = 5$ kbar (figure 3.1a). Cette disparition de

la largeur d'hystérésis thermique s'accompagne d'un déplacement continue de la température de transition vers des températures plus élevées en raison de l'augmentation de l'énergie du champ de ligand effective. La figure 3.1b montre que lorsque la pression augmente, une diminution importante des longueurs de liaison pv de l'état HS (de 1,2 à 0,85 nm) et de celles de l'état BS (de 1,0 à 0,8 nm) a lieu. Cette réduction de $\langle r \rangle$ entre les états BS et HS est à l'origine de l'affaiblissement de la force des interactions élastiques qui sont proportionnelles à l'énergie élastique, $(A + 2B)(r_{HS} - r_{BS})^2$, résultant du désaccord du paramètre de maille entre les phases HS et BS.

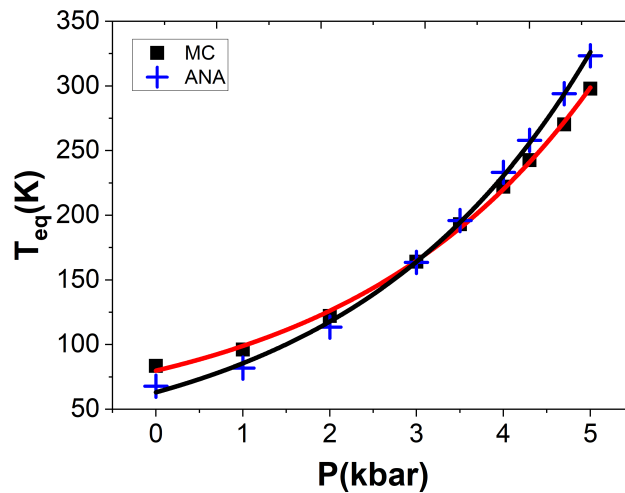
La figure 3.2a représente les évolutions en fonction de la pression du carré du désaccord de paramètre de réseau entre les états HS et BS, $\Delta r^2 = (\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$, et de la largeur de l'hystérésis thermique, ΔT , et sur la figure 3.2b celle de la température à l'équilibre, T_{eq} . La figure 3.2a montre que lorsque la pression augmente, la largeur d'hystérésis, ΔT , ainsi que Δr^2 diminuent et s'annulent au-delà d'une certaine valeur seuil de la pression. En effet, lorsque la pression augmente ΔT décroît linéairement jusqu'à $P^* \sim 3$ kbar puis cesse d'évoluer, tandis que $\langle \Delta r \rangle^2$ décroît jusqu'à $P \sim 5$ kbar et sature pour des valeurs de pression plus élevées. De même, la figure 3.2b indique que la transition thermique $T_{eq}(P)$ augmente avec la pression suivant une loi parabolique. Cette non-linéarité de la température de transition en fonction de la pression est due à la contribution de la partie élastique (interactions élastiques pv et sv) conduisant à un comportement assez différent du comportement habituel où la transition thermique croît linéairement avec la pression suivant la relation de Clausius-Clapeyron. En effet, la diminution de la largeur d'hystérésis, ΔT , conduisant à l'apparition de la transition graduelle est liée à la baisse de la coopérativité dans le système. Autrement dit, l'augmentation de la pression raccourcit les distances, ce qui affaiblit la force des interactions élastiques par la diminution de la barrière d'énergie élastique entre les états HS et BS. Une explication simple de la dépendance en P^2 de T_{eq} peut être obtenue à partir de l'équation (3.32). En considérant l'hypothèse simple que la température de transition est obtenue en posant $h = 0$ (h est le champ de ligand effectif) dans l'équation (3.32), on arrive à

$$T_{eq} = T_{eq}^0 + \frac{\alpha P}{k_B \ln g} + \frac{1}{k_B \ln g} [h_{0,1} + h_{0,2} + h_{1,1}(\overline{x_{eq}} - R_{HL}) + h_{1,2}(\overline{x_{eq}} - R_{HL})^2 + h_{2,1}(\overline{x_{eq}} - R'_{HL}) + h_{2,2}(\overline{x_{eq}} - R'_{HL})^2] \quad (3.35)$$

où, $\overline{x_{eq}} = \frac{x_{eq}^{HS} + x_{eq}^{BS}}{2}$. Au premier ordre, T_{eq} dépend linéairement de la pression. Au deuxième ordre, les contributions $(\overline{x_{eq}} - R_{HL})^2$ entrent en jeu en ajoutant des termes en P^2 . Nous avons tracé la courbe analytique de $T_{eq}(P)$ de l'équation (3.35) dans la figure 3.2b, et l'on voit un assez bon accord avec le calcul MC.



(a)



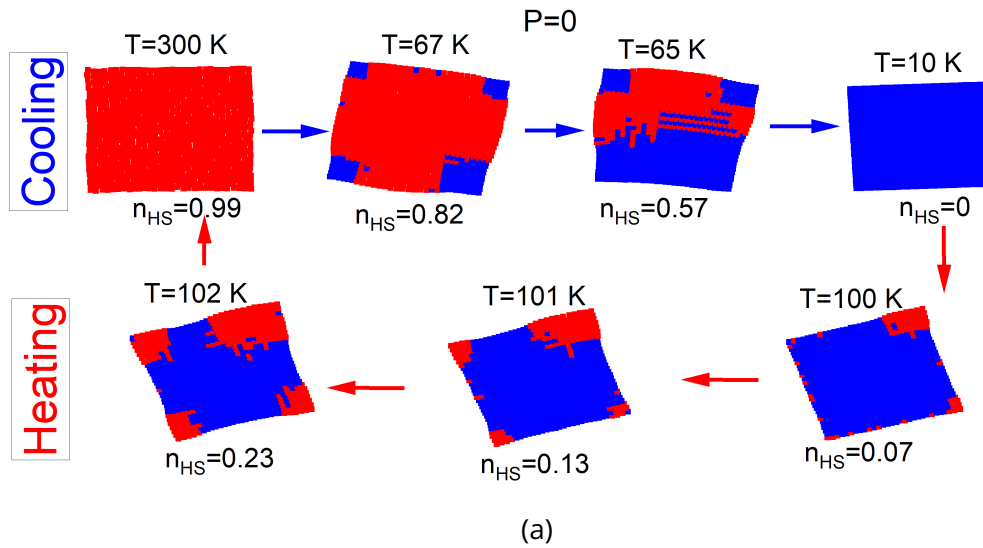
(b)

Figure 3.2 - Évolution en fonction de la pression (a) de la largeur d'hystérésis, ΔT (K) (courbe rouge), et du désaccord de maille HS/BS, $\langle \Delta r \rangle^2 = (\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$, (courbe bleue) dérivée des données de la figure 3.1b, montrant une diminution de ces deux grandeurs et (b) de la température d'équilibre, T_{eq} , résultant des données MC de la figure 3.1a montrant une augmentation de la transition thermique suivant la loi parabolique. Les valeurs des paramètres de compressibilité ainsi que les autres paramètres utilisés pour les simulations sont les mêmes que ceux de la figure 3.1.

3.9.1 . CONFIGURATION DE SPIN SOUS PRESSION

L'analyse de la distribution spatiale des états de spin représentée sur les figures 3.3a à 3.3c montre l'existence de différents types d'organisations. Pour $P = 0$ (figure 3.3a) et $P = 2$ (3.3b), pour lesquels nous avons obtenu des transitions du

premier ordre, les configurations instantanées correspondantes montrent la nucléation de domaine à partir des quatre coins et la propagation à l'intérieur du réseau au cours du refroidissement. Au chauffage, on obtient un comportement similaire, bien que la nucléation commence préférentiellement à partir de la surface pour $P = 2$ kbar. Pour $P = 3,5$ (figure 3.3c), la nucléation commence partout sous forme de "multi gouttelettes" ou de structure ramifiée au refroidissement comme au chauffage. L'absence de domaines de spin est liée à la diminution de la force des interactions élastiques, comparé à l'énergie du champ de ligand effectif, qui est considérablement renforcée par les effets de pression. Par conséquent, le système devient faiblement coopératif (voir la transition graduelle correspondante sur la figure 3.1), ce qui empêche l'apparition de domaines de spin macroscopiques à la transition. D'autre part, ce désordre spatial des états de spin est associé à la diminution non homogène des longueurs de liaison pv suivant les directions x et y , et sv le long des diagonales. En effet, le taux de variation des longueurs de liaison pv sous pression est supérieur à celui des longueurs de liaison sv en raison des faibles valeurs de la compressibilité β_{sv} ($\beta_{sv}^{HH} = 0,04$, $\beta_{sv}^{LL} = 0,03$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0,035$ kbar $^{-1}$). Nous remarquons aussi que l'organisation spatiale des états de spin est corrélée aux déformations et distorsions du réseau qui sont associées au désaccord important entre l'état HS et l'état BS $\sim 20\%$ et au choix des compressibilités des constantes élastiques sv.



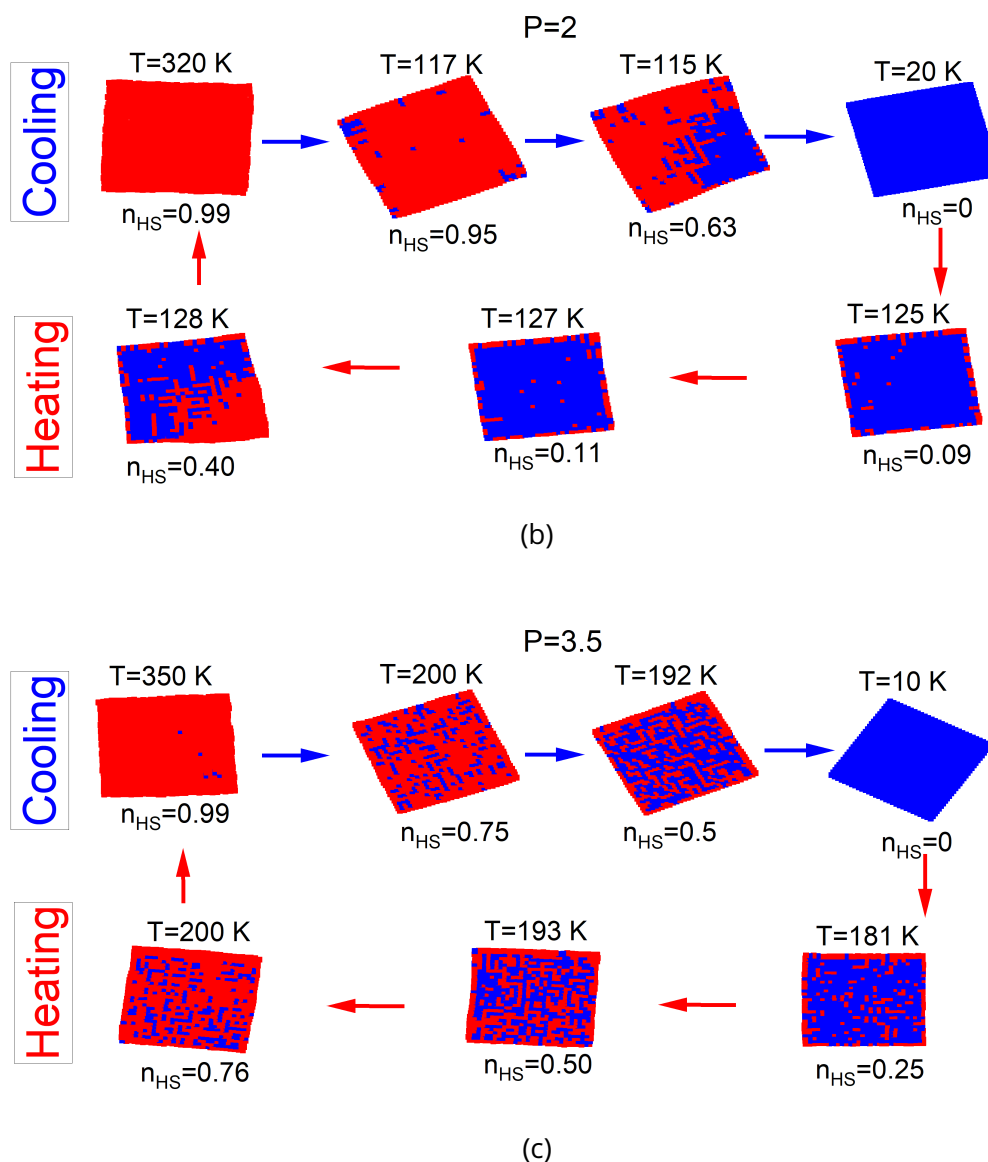
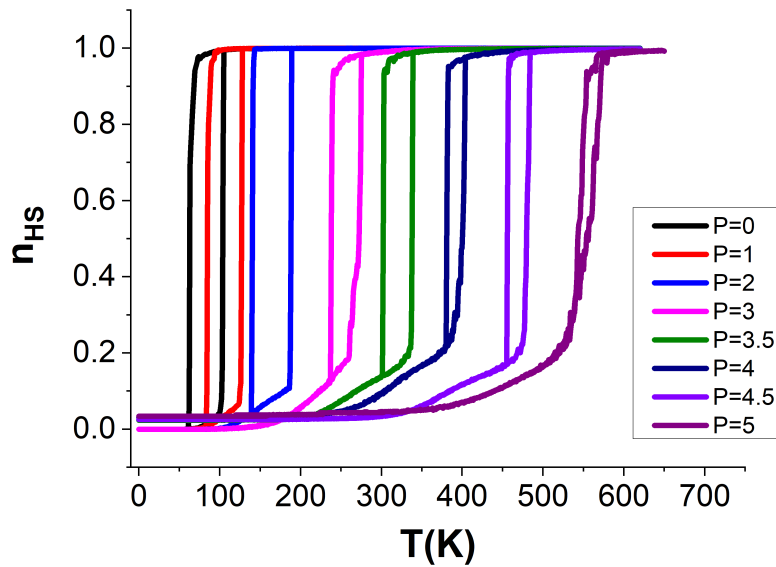


Figure 3.3 – Evolution spatiotemporelle du réseau montrant l'auto-organisation des états de spin (rouge=HS, bleu=BS) au cours de la transition thermique de la Fig. 3.1 pour les valeurs de pression $P = 0$ (a); $P = 2$ (b) et $P = 3.5$ kbar (c).

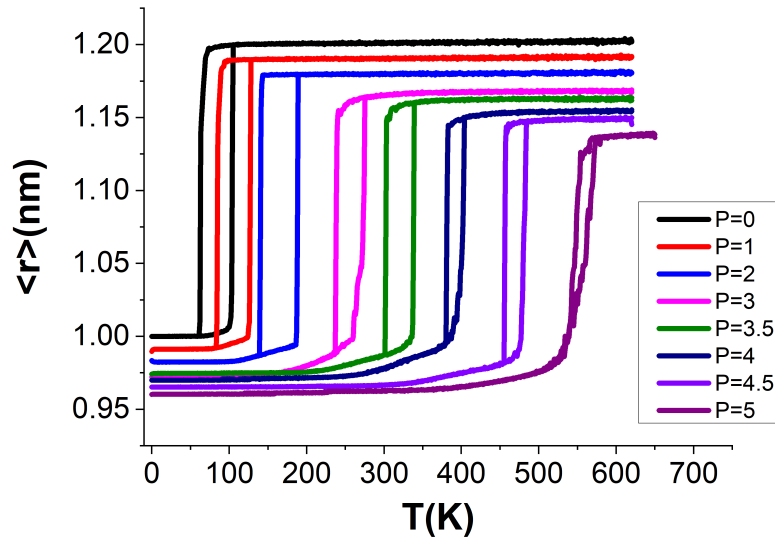
3.10 . CAS NON-CONVENTIONNEL D'UNE HYSTÉRÉSIS PERSISTANTE

La deuxième étape des présentes investigations concerne le cas de systèmes à TS subissant une transition du premier ordre avec des cycles d'hystérésis qui

se déplacent vers les hautes températures et disparaissent lentement lorsque la pression augmente [9, 12, 18, 38]. Ce comportement correspond à un cas non-conventionnel qui est obtenu ici en considérant des compressibilités négatives mais très faibles associées aux longueurs de liaison sv des états HS et BS, $\beta_{sv}^{HH} = \beta_{sv}^{LL} = -0,03$. Toutes les autres valeurs des paramètres restent inchangées. Les figures 3.4a et 3.4b résument les évolutions thermiques respectives de n_{HS} et de $\langle r \rangle$ sous une pression allant jusqu'à 5 kbar. La figure 3.4a montre que bien que la largeur de l'hystérésis thermique diminue avec la pression, mais persiste jusqu'à $P = 5$ kbar. La principale cause de ce comportement se trouve sur la figure 3.4b qui montre une modification notable des paramètres de réseau HS et BS sous pression, qui ne réduit finalement que légèrement la force des interactions élastiques qui dépendent de $(\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$. Par rapport au cas de la figure 3.1a, où l'hystérésis a totalement disparu à $P = 3$ kbar, ici les valeurs de compressibilité choisies permettent d'avoir un comportement hystérétique sous pression avec une plus grande amplitude, comme observé expérimentalement dans certains matériaux à TS [20, 38].



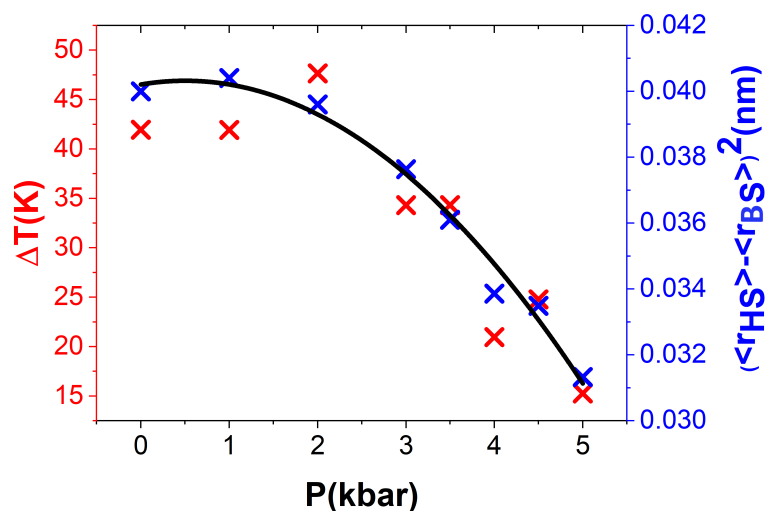
(a)



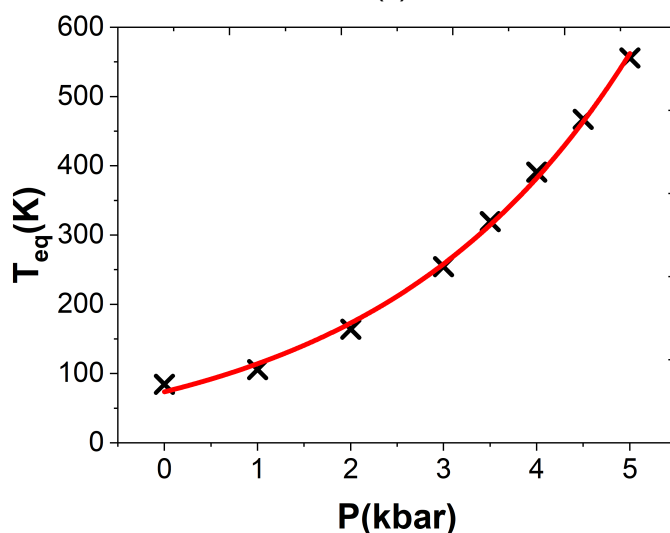
(b)

Figure 3.4 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} , et (b) du paramètre de réseau moyen, $\langle r \rangle$, pour différentes valeurs de pression appliquée allant de 0 à 5 kbar pour des coefficients de compressibilités sv, $\beta_{sv}^{HH} = -0,03$, $\beta_{sv}^{LL} = -0,03$, et $\beta_{sv}^{HL} = -0,03 \text{ kbar}^{-1}$. Sous pression, la transition du premier ordre avec hystérésis survit vers les hautes températures. Tous les autres paramètres de simulation sont les mêmes que ceux de la figure 3.1

Nous avons représenté sur les figures 3.5a et 3.5b la dépendance en pression de la largeur de l'hystérésis thermique, ΔT , du carrée de la différence des paramètres de réseau HS et BS, $\langle \Delta r \rangle^2 = (\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$, ainsi que celle de la température de transition, T_{eq} . La figure 3.5a montre la présence de deux régimes pour ΔT et $\langle \Delta r \rangle^2$ lorsque la pression augmente. Pour les petites valeurs de P ($P < 1,5$ kbar) ΔT et $\langle \Delta r \rangle^2$ restent quasiment constants alors qu'au-delà de 2 kbar, les deux quantités diminuent avec la pression de manière corrélée confirmant le fait que $\langle \Delta r \rangle^2$, qui représente le désaccord de maille au carré est l'un des paramètres clé décrivant la force des interactions élastiques. La figure 3.5b montre également une augmentation de T_{eq} suivant une loi parabolique comparable à la figure 3.2b.



(a)



(b)

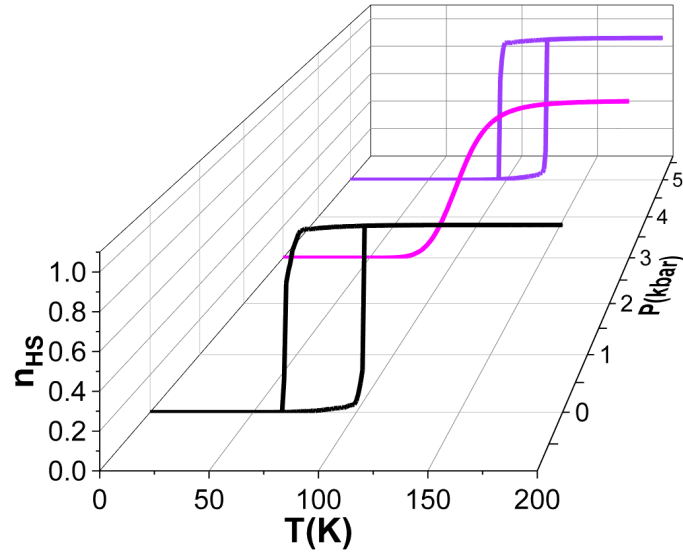
Figure - 3.5 Évolution en fonction de la pression (a) de la largeur d'hystérésis, $\Delta T(K)$ (points rouges) et de la différence au carré des distances moyennes du réseau dans les états HS et BS, $\langle \Delta r \rangle^2 = (\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$ (points bleus), montrant une diminution parabolique des deux paramètres et (b) de la température d'équilibre, T_{eq} montrant également une augmentation parabolique. Toutes ces données sont dérivées des figures 3.4a et 3.4b.

3.10.1 . TRANSITION DE PHASE RÉ-ENTRANTE INDUITE PAR LA PRESSION

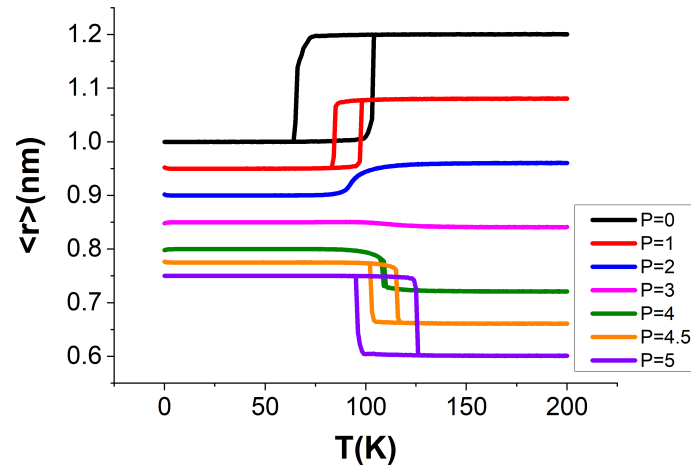
Parmi les différents comportements induits par l'effet de la pression appliquée dans les solides à TS, le cas du phénomène de ré-entrance rapporté dans quelques investigations expérimentales [39] est intéressant et complexe. Ce phénomène est étudié en physique des transitions de phase, notamment en magnétisme et en ferroélectricité [16] et se caractérise généralement par le comportement non monotone du paramètre d'ordre. Dans les matériaux à TS, les effets de ré-entrance induits par une pression appliquée pourraient être attribués à l'existence d'une transition de phase structurale induite par la pression. Généralement, cette transition est provoquée au-delà d'une certaine valeur seuil de pression, ce qui entraîne une modification significative des propriétés du matériau [40]. Dans la présente étude, aucune transition de phase structurale induite par la pression n'a été prise en compte. Par contre, nous avons recherché ces effets réentrants en considérant que les coefficients des compressibilités du réseau dépendent de l'état de spin.

En effet, nous avons choisi les relations suivantes entre les compressibilités des sites pv et sv dans les trois configurations de spin : $\beta_{sv}^{HH} = \beta_{pv}^{HH}$, $\beta_{sv}^{HL} = \beta_{pv}^{HL}$ et $\beta_{sv}^{LL} = \beta_{pv}^{LL}$ avec $\beta_{sv}^{HH} > \beta_{sv}^{HL} > \beta_{sv}^{LL}$. Les figures 3.6a et 3.6b illustrent les dépendances thermiques respectives de la fraction de spin, n_{HS} , et de la distance moyenne, $\langle r \rangle$, pour différentes valeurs de pression. Sur la figure 3.6a, nous avons représenté les courbes en 3D uniquement pour trois valeurs de la pression pour aider le lecteur à mieux voir l'effet de la réentrance en fonction de la pression. Pour $P = 0$ et 1 kbar (basse pression), le système à TS subit une transition du premier ordre avec hystérésis qui se transforme en une transition graduelle pour 2 et 3 kbar tandis que l'hystérésis réapparaît pour une valeur de pression $P = 4 - 5$ kbar. Cette transition thermique ré-entrante est directement liée à la dépendance thermique de $\langle r \rangle$, donnée sur la figure 3.6b, qui montre que lorsque la pression augmente, les distances moyennes pv des états HS ($\langle r_{HS} \rangle$) et BS ($\langle r_{BS} \rangle$) diminuent avec le même taux jusqu'à $P = 3$ kbar où $\langle r_{HS} \rangle = \langle r_{BS} \rangle = 0,85$ nm.

Au-delà de cette valeur seuil, $\langle r_{HS} \rangle$ continue de diminuer plus que $\langle r_{BS} \rangle$ à cause de sa forte compressibilité. Lorsque $\langle r_{BS} \rangle$ dépasse la valeur de $\langle r_{HS} \rangle$, l'hystérésis thermique réapparaît encore pour une valeur de pression située dans la plage 2,5 – 3 kbar.



(a)

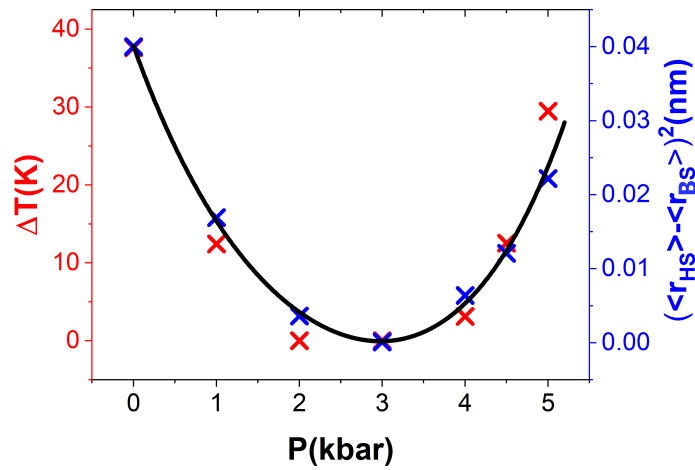


(b)

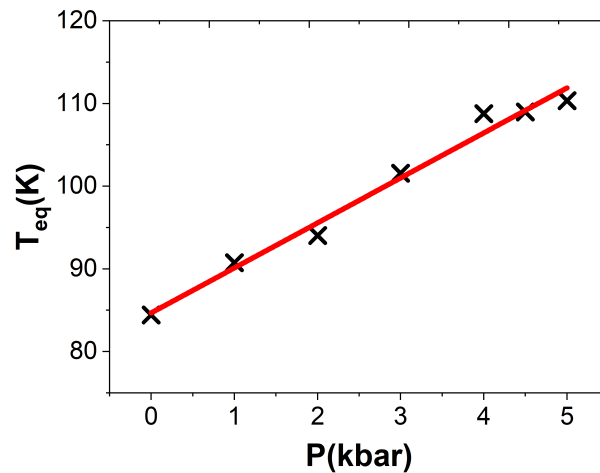
Figure - 3.6 Dépendance thermique (a) de la fraction HS et (b) de la longueur de liaison moyenne pour différentes valeurs de pression appliquée montrant une transition de phase réentrante. Les valeurs des coefficients des compressibilités sv des états HH (HS-HS), HL (HS-BS) et LL (BS-BS) sont $\beta_{sv}^{HH} = 0,1$, $\beta_{sv}^{LL} = 0,05$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0,075$ kbar $^{-1}$. Tous les autres paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 3.1

Pour bien comprendre ce comportement, il faut analyser la dépendance de la valeur moyenne du paramètre de désaccord $\Delta r = \langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle$ par rapport à la pression. En considérant une dépendance linéaire avec la pression, le paramètre de désaccord $\Delta r = \Delta R^0 - (R_0^{HH} \beta_{pv}^{HH} - R_0^{LL} \beta_{pv}^{LL})$, où $\Delta R^0 = (R_0^{HH} - R_0^{LL}) = 0,2$

nm, on peut voir que pour les petites valeurs de pression $\langle \Delta r \rangle > 0$ tandis que pour les valeurs plus élevées de la pression $\langle \Delta r \rangle < 0$. Ainsi, la pression induit dans ce cas un changement du signe de $\langle \Delta r \rangle$ au-delà de la valeur seuil de la pression, $P_S = \frac{\Delta R_0}{R_0^{HH} \beta_{pv}^{HH} - R_0^{LL} \beta_{pv}^{LL}} = 2,86$ kbar obtenu en posant $\langle \Delta r \rangle = 0$ dans l'expression précédente. Cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue à partir des simulations MC de la figure 3.7a, où ΔT en fonction de P y est rapporté. Au-dessus de $P = 3,5$ kbar l'hystérésis réapparaît comme le montre la figure 3.7a, où la largeur, ΔT , est ici aussi bien corrélée avec $\langle \Delta r \rangle^2$. Il est intéressant de noter que la dépendance en pression de la température de transition, $T_{eq}(P)$, donnée à la figure 3.7b montre un comportement linéaire qui contraste avec les résultats de la figure 3.5.



(a)

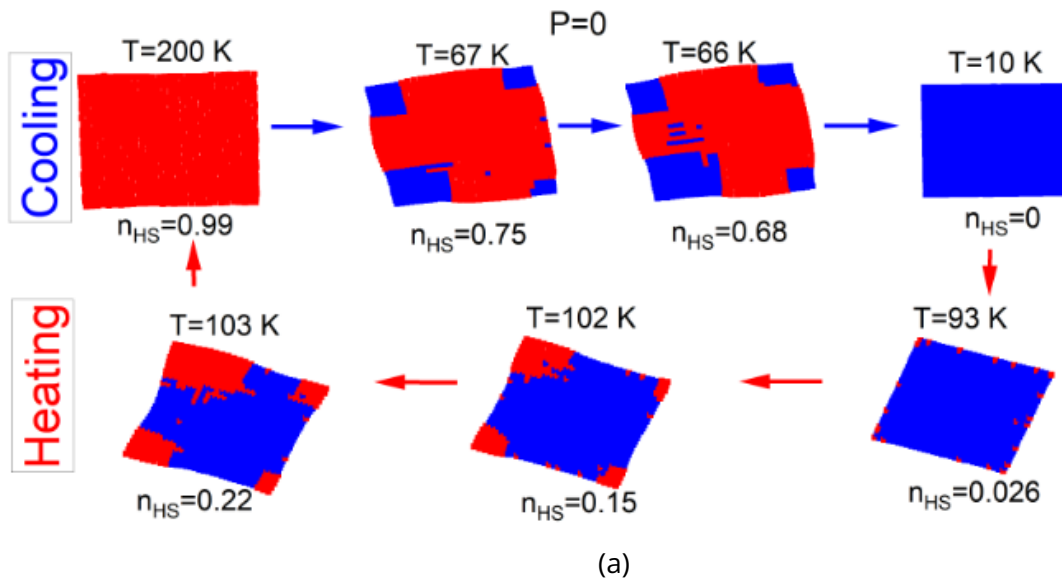


(b)

Figure – 3.7 Évolution en fonction de la pression (a) de la largeur d'hystérésis, $\Delta T(K)$ (croix rouges) et de $\langle \Delta r \rangle^2 = (\langle r_{HS} \rangle - \langle r_{BS} \rangle)^2$ (croix

bleus), dérivée de la figure 3.6 montrant une forte corrélation entre eux de même que (b) celle de la température d'équilibre, T_{eq} , en fonction de la pression montrant un comportement linéaire.

En effet, en imposant $\beta_{pv}^{HH} = \beta_{sv}^{LL}$, $\beta_{pv}^{LL} = \beta_{sv}^{LL}$ et $\beta_{pv}^{HL} = \beta_{sv}^{LL}$, la partie élastique non linéaire de la température de transition thermique dans l'équation (3.35) s'annule et la température de transition devient, $T_{eq} = T_{eq}^0 + \frac{\alpha P}{k_B \ln g}$, où T_{eq}^0 est la température d'équilibre initiale à $P = 0$ et $\alpha = 30 \text{ K kbar}^{-1}$. Pour des valeurs de pression plus élevées, la situation pourrait changer et on peut s'attendre à une apparition d'effets non linéaires. Les images spatio-temporelles sélectionnées montrant l'organisation spatiale des états de spin lors du refroidissement et du chauffage le long de l'hystérésis thermique de la figure 3.6a sont données dans les figures 3.8a-3.8c. Pour $P = 0$ (figure 3.8a), nous remarquons la formation habituelle des domaines à partir des coins liée au champ de ligand effectif, h , qui a un caractère ferroélastique à longue portée. Lorsque la pression passe de 0 à 3 kbar, l'auto-organisation change en raison du faible caractère coopératif du système imposé par la pression. Ainsi, pour $P = 2 \text{ kbar}$ (figure 3.8b), une nucléation aléatoire des états BS à l'intérieur des états HS sous forme de "multi-gouttelettes" est obtenue. Pour $P = 5 \text{ kbar}$ (figure 3.8c), lors du refroidissement et du chauffage, la nucléation part des bords et des coins et évolue sous la forme de mono-domaines qui croissent et se propagent à l'intérieur du réseau.



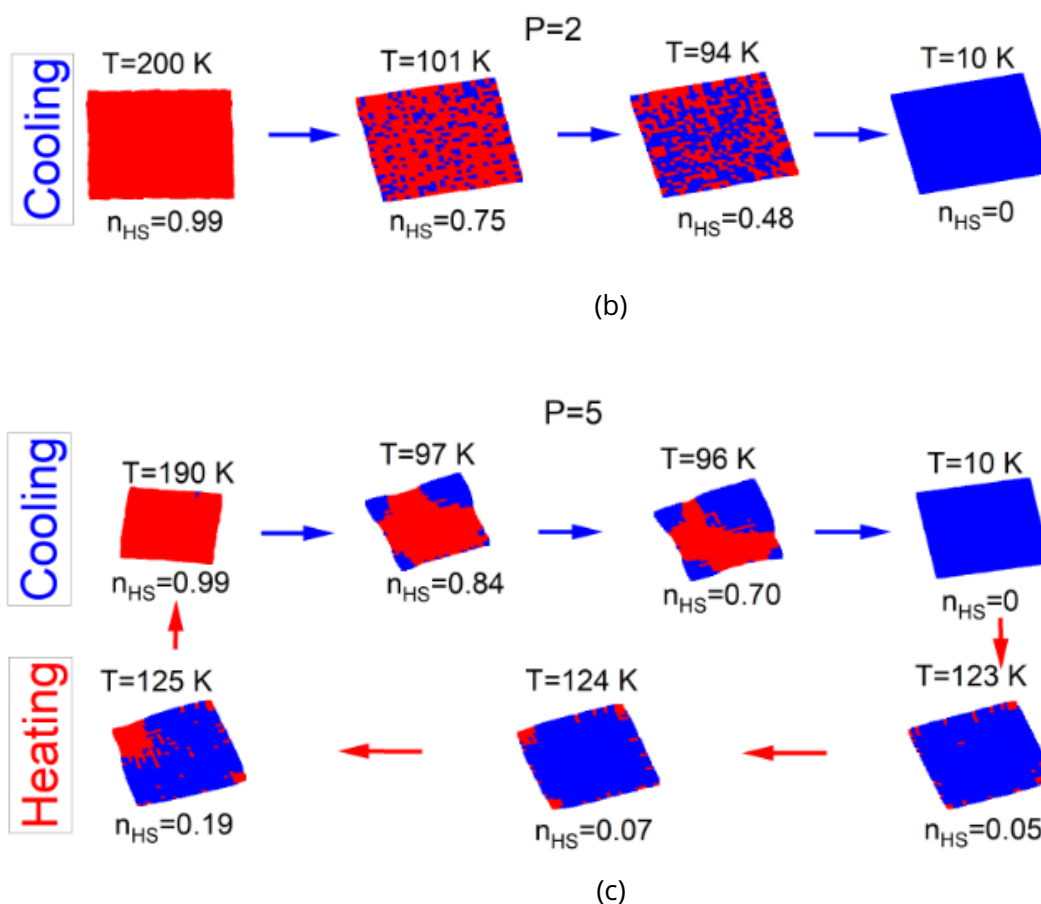


Figure 3.8 – Organisation spatiale des états de spin (rouge=HS, bleu=BS) montrant une transformation (a) sous forme de domaines au refroidissement (respectivement au chauffage) correspondant à un comportement du premier ordre, (b) sous forme de structures labyrinthiques composées de chaîne ramifiées au refroidissement lorsque la pression augmente et (c) réapparition de la propagation de domaines au refroidissement et au chauffage. Remarquer la diminution du volume du réseau de $P = 0$ à $P = 5$ kbar, et qui augmente au cours du refroidissement de HS à BS pour $P = 5$ kbar.

Il est important de mentionner que la non-prise en compte dans le modèle de la possibilité d'une transition structurale (changement de symétrie) pose une limite au modèle. Et pour mieux décrire la diminution de volume dans l'état HS en fonction de la température sous pression comparé au volume dans l'état BS (voir figure 3.8c), les effets de changements de symétrie [40] doivent être considérés et pourraient nous permettre de voir un peu mieux cette diminution de volume au cours de la transition.

3.10.2 . CAS NON-CONVENTIONNEL D'UNE DOUBLE TRANSITION INDUITE PAR LA PRESSION

Ici, nous étudions le cas où la pression induit des transitions de spin en deux étapes comme souvent observé dans la littérature expérimentale [25–27]. Les valeurs des paramètres de compressibilité des distances sv des états HH, LL et HL utilisées pour obtenir ce comportement sont : $\beta_{sv}^{HH} = 0,04$, $\beta_{sv}^{LL} = 0,05$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0,045 \text{ kbar}^{-1}$. Ce choix permet d'induire une frustration élastique dans la maille qui conduit à une organisation des états de spin. Nous résumons dans les figures 3.9a et 3.9b la dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , et de la longueur de la liaison moyenne, $\langle r \rangle$, pour différentes valeurs de P . La figure 3.9a montre une transformation claire d'une transition du premier ordre à une transition en deux étapes lorsque la pression augmente. La transition entre les deux comportements a lieu à la pression $P = 2,3 \text{ kbar}$ à laquelle correspondent deux transitions de spin accompagnées d'hystérésis, avec des températures d'équilibre, $T_{eq} (\sim \frac{T^- + T^+}{2}) \sim 120 \text{ K}$ et $T_{eq} \sim 110 \text{ K}$, séparées par un petit plateau intermédiaire d'une dizaine de Kelvin autour de $n_{HS} = 0,5$. L'augmentation de la pression appliquée jusqu'à $P = 4 \text{ kbar}$, transforme les deux transitions du premier ordre avec hystérésis précédentes en deux transitions de spin graduelles (par exemple, pour $P = 3,5 \text{ K}$) situées à $T_{eq} \sim 160$ et 200 K , avec l'élargissement du plateau. La figure 3.9b montre le comportement thermique correspondant de la distance moyenne pv, $\langle r \rangle$, qui se contracte lorsque la pression augmente. Pour comprendre l'origine physique de cette transition en deux étapes, il faut se concentrer sur les valeurs des compressibilités choisies. En effet, dans le cas présent, nous avons considéré une compressibilité des distances entre les sites sv de l'état BS supérieure à celle des distances entre les sites sv de l'état HS, alors que nous avons le cas inverse pour les distances pv. Ainsi, lorsque la pression est appliquée sur une cellule élémentaire HS carrée, les distances pv décroissent sous la pression avec une pente $\beta_{pv}^{HH} = 0,1$, tandis que celles entre les sites sv, moins compressible, décroissent avec une pente $\beta_{sv}^{HH} = 0,04$. Ces effets "antagonistes" produisent une frustration dans le système qui stabilise les états intermédiaires de type antiferro, qui sont à l'origine des doubles transitions.

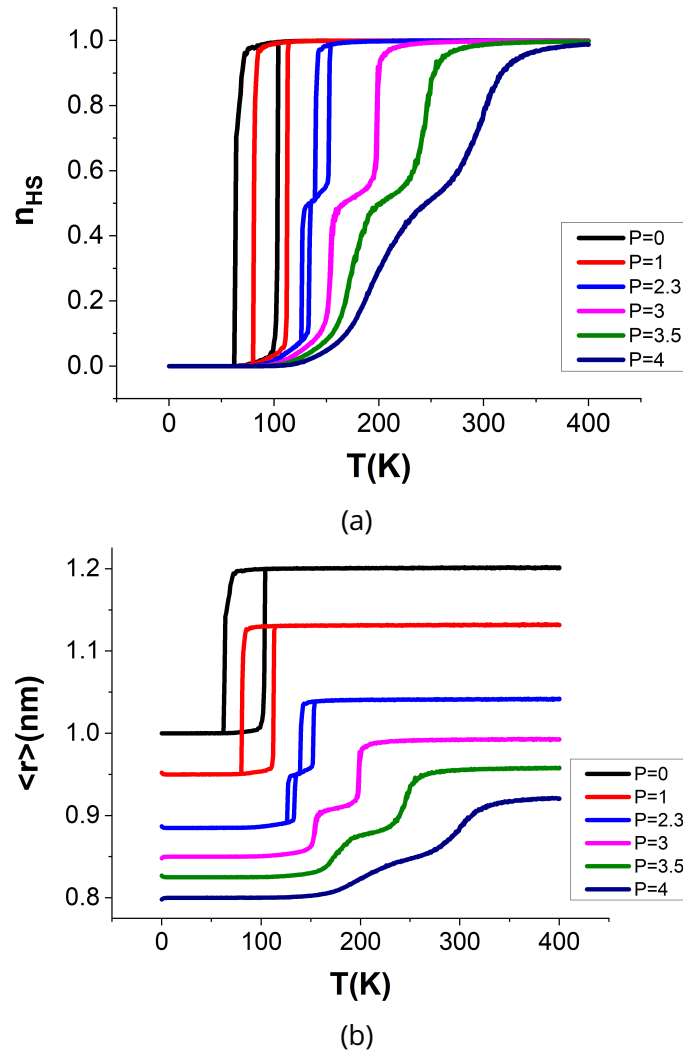
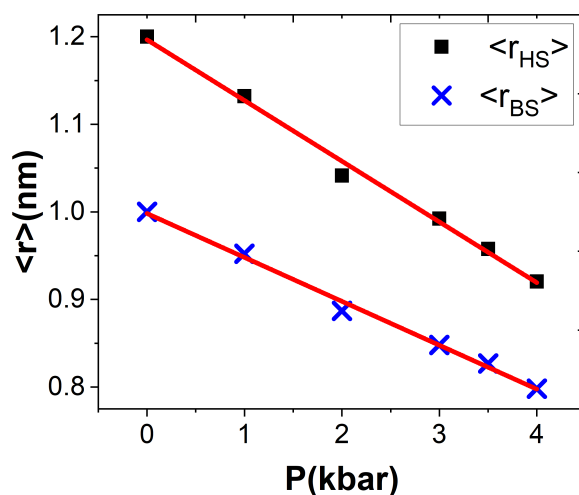


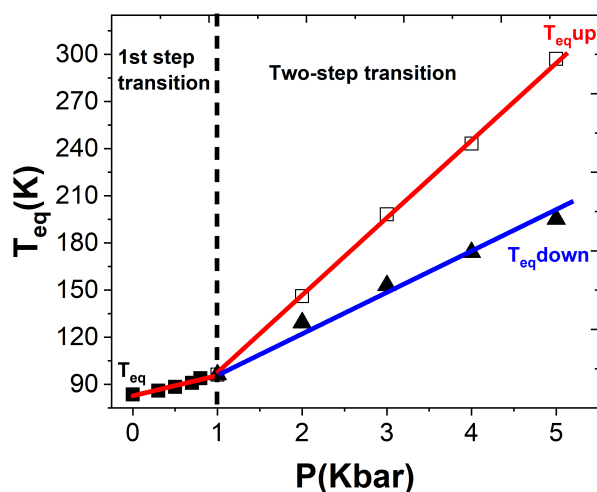
Figure 3.9 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS et (b) de la longueur de liaison moyenne pour différentes valeurs de pression appliquée avec les valeurs fixées des coefficients de compressibilité, $\beta_{sv}^{HH} = 0,04$, $\beta_{sv}^{LL} = 0,05$, et $\beta_{sv}^{HL} = 0,045$ kbar $^{-1}$, montrant l'apparition d'une double transition induite par la pression. Tous les autres paramètres de simulation sont les mêmes que ceux de la Fig. 3.1.

Les figures 3.10a et 3.10b résument les comportements respectifs sous pression, des longueurs de liaison moyennes pv dans l'état HS (r_{HS}) et dans l'état BS (r_{BS}) et de la température d'équilibre, T_{eq} . On voit que $\langle r_{HS} \rangle$ et $\langle r_{BS} \rangle$ décroissent linéairement en fonction de P de 1,2 nm à 0,96 nm (HS) et de 1,0 nm à 0,8 nm (BS) avec une pente plus importante pour l'état HS qui a une plus forte compressibilité. D'autre part, la température de transition, T_{eq} augmente d'abord linéairement dans la plage de pression 0 – 1 kbar correspondant à la région de

transition en une étape, puis se divise en deux branches linéaires notées T_{eq}^{up} et T_{eq}^{down} correspondant à la région de transition en deux étapes. Ici, la pente de la courbe $T_{eq}^{up}(P)$ est plus grande que celle de $T_{eq}^{down}(P)$ en raison de la différence de compressibilité entre les états HS et BS. Globalement, cette augmentation linéaire de la transition thermique sous la pression appliquée est en accord avec la relation de Clapeyron.



(a)

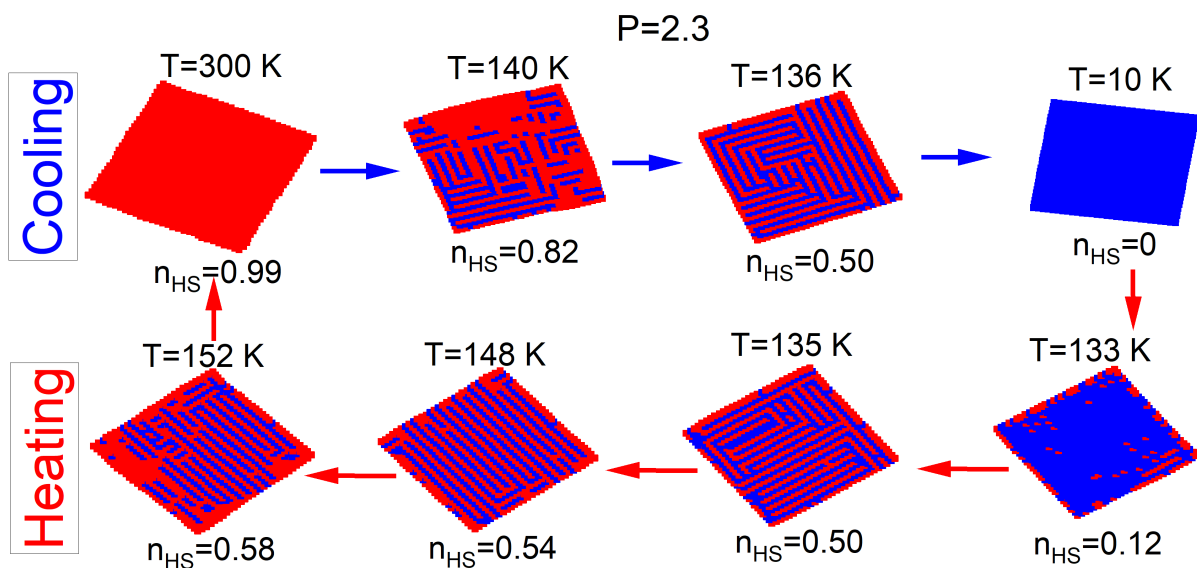


(b)

Figure 3.10 – (a) Évolution du paramètre de réseau moyen des sites pv dans les états HS et BS en fonction de la pression montrant un comportement linéaire décroissant. (b) Dépendance en pression des températures de transition de la figure 3.9a montrant les régions de transitions en une étape et en deux étapes. Les résultats sont dérivés de la figure 3.9.

Pour analyser la distribution spatiale des états HS et BS dans le cas de transitions en deux étapes, nous avons reporté sur les figures 3.11a et 3.11b quelques captures d'images instantanées du réseau le long des courbes de transition thermique de la figure 3.9 pour $P = 2, 3$ et $3, 5$ kbar. Le cas $P = 0$ n'est pas représenté ici, car il est le même que ceux des figures précédentes où les transformations commencent à partir des coins.

Pour $P = 2, 3$ et $3, 5$ kbar où des doubles transitions sont obtenus (figure 3.9a), des auto-organisations claires des états de spin autour des régions du plateau sont mises en évidence. Ainsi sur les figures 3.11a et 3.11b, lors du refroidissement à partir de l'état HS, de petites chaînes BS émergent des bords, dont les longueurs qui augmentent au fur et à mesure qu'on s'approche du centre de la région du plateau, formant ainsi une structure complexe macroscopique faite de bandes HS et BS alternées le long des directions x et y pour $n_{HS} = 0, 5$. Ces bandes qui se présentent sous forme de labyrinthes disparaissent lorsque le système se rapproche de l'état HS ou BS. Cette formation de labyrinthes peut se comprendre par le fait qu'il n'y a pas d'effet d'anisotropie de la compressibilité pris en compte dans le modèle, puisque les paramètres de compressibilité selon les directions x et y sont équivalents bien que différents de ceux le long des diagonales. Dans ce cas, le système a tendance à stabiliser des bandes HS et BS le long des directions x et y de manière équiprobable (même coût d'énergie) provoquant simultanément cette organisation irrégulière (enchevêtrée) de l'état de spin dans le réseau. Cette dernière est renforcée par la contribution des diagonales du fait de la faible valeur des coefficients de compressibilité des sites sv de l'état HS comparée à celle de l'état BS conduisant par conséquent à la frustration du système.



(a)

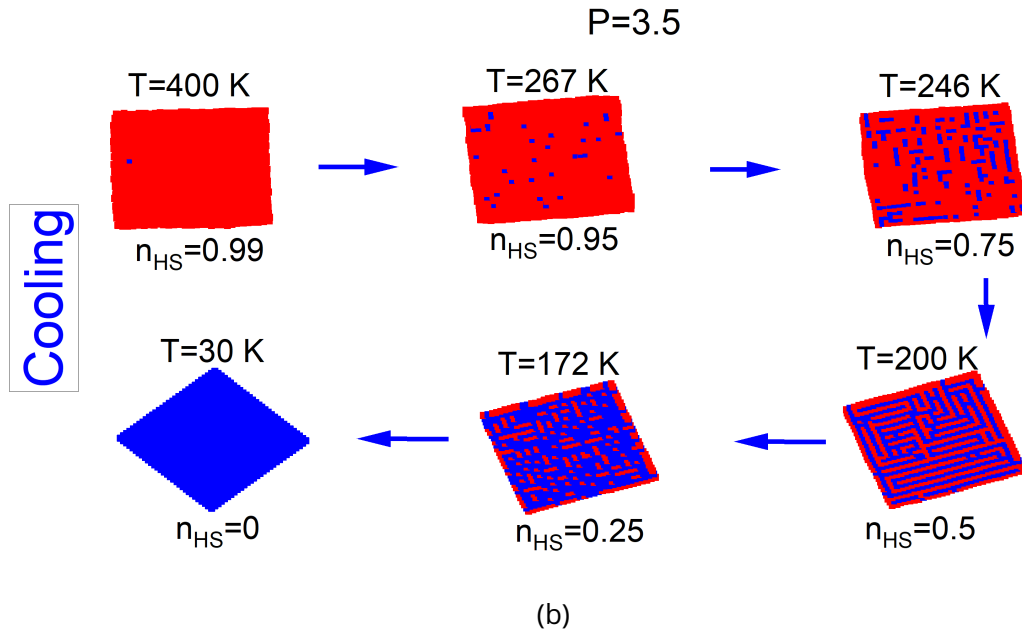


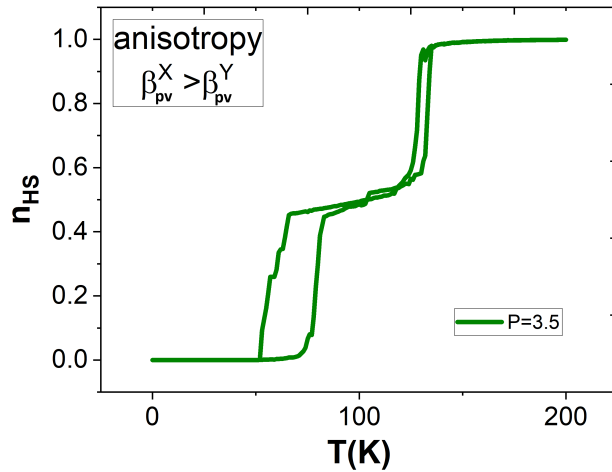
Figure 3.11 – Organisation spatiale des états HS (rouge) et BS (bleu) lors de la transition thermique de la Fig. 3.9a montrant l'apparition d'une auto-organisation pour (a) $P = 2, 3$ et (b) $P = 3, 5$ kbar, stabilisant une structure macroscopique sous la forme de labyrinthes constitués de bandes HS et BS alternées dans la région du plateau.

3.11 . STRUCTURE EN BANDES SUIVANT LES DIRECTIONS X ET Y INDUITE PAR L'EFFET DE L'ANISOTROPIE

Jusqu'à présent, nous avons considéré les mêmes paramètres de compressibilité entre les longueurs de liaison pv suivant les directions x et y . Pour étudier l'effet de l'anisotropie de compressibilité (ou rigidité) sur les propriétés thermiques et spatio-temporelles dans le cas d'une double transition induite par la pression (figure 3.9), nous avons défini différentes valeurs de compressibilité pv , β_{pv}^X et β_{pv}^Y suivant les directions x et y . Tous les autres paramètres utilisés dans les simulations sont les mêmes que ceux de la figure 3.9. Dans le premier cas, $\beta_{pv}^X > \beta_{pv}^Y$, nous considérons les valeurs de la compressibilité pv dans les états HH, HL et LL suivant la direction x , $\beta_{pv}^{X,HH} = 0,1$, $\beta_{pv}^{X,LL} = 0,05$, et $\beta_{pv}^{X,HL} = 0,075$, supérieures à celles suivant la direction y , $\beta_{pv}^{Y,HH} = 0,03$, $\beta_{pv}^{Y,LL} = 0,01$ et $\beta_{pv}^{Y,HL} = 0,02$. Les simulations MC conduisent dans ce cas à la transition thermique en deux étapes de la fraction HS de la figure 3.12a, obtenue pour une pression appliquée $P = 3, 5$ kbar.

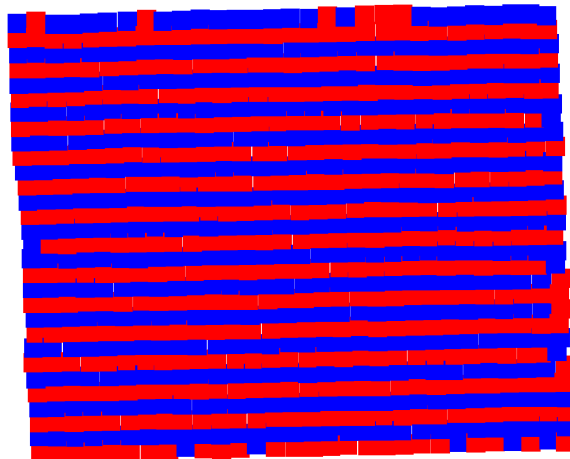
Deux transitions du premier ordre avec hystérésis centrées autour de $T_{eq}^+ = 127$ K et $T_{eq}^- = 75$ K séparent le plateau de largeur ~ 50 K à $n_{HS} \sim 0,5$. L'organisation des états de spin dans le plateau représentée sur la figure 3.12b dans le cas $\beta_{pv}^X > \beta_{pv}^Y$ montre des bandes alternées HS et BS parfaitement alignées

suivant la direction y avec la présence de quelques défauts en surface. Lorsque nous considérons exactement le cas opposé ($\beta_{pv}^Y > \beta_{pv}^X$), nous obtenons le cycle thermique de la figure 3.12c et de l'organisation des états de spin donne cette fois-ci (figure 3.12d) des bandes parfaitement ordonnées suivant la direction x .



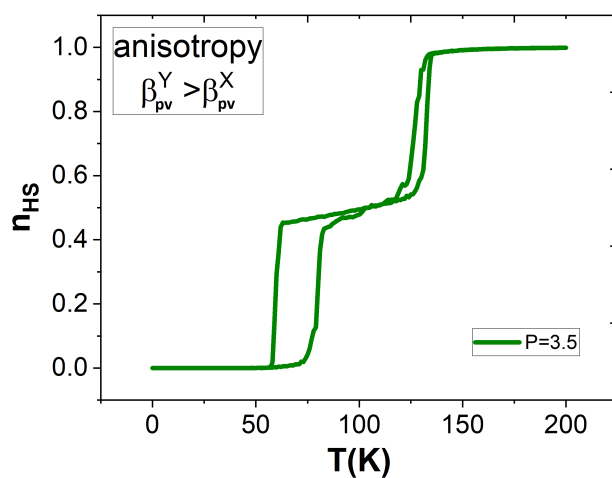
(a)

$T=104$ K

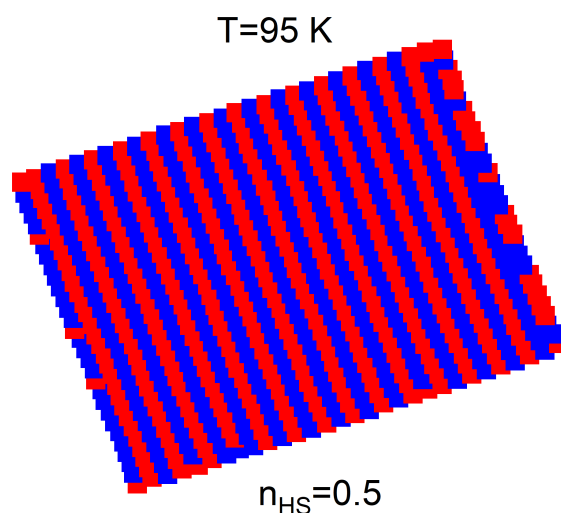


$n_{HS}=0.5$

(b)



(c)



(d)

Figure 3.12 – Évolution thermique de la fraction HS, n_{HS} , pour une pression appliquée $P = 3.5$ kbar montrant un comportement en deux étapes avec des transitions du premier ordre obtenues pour $\beta_{pv}^X > \beta_{pv}^Y$ (a) et $\beta_{pv}^Y > \beta_{pv}^X$ (c). Configuration spatiale dans la région du plateau montrant une auto-organisation parfaite des bandes HS et BS successives suivant les directions y (b) et x (d) à $n_{HS} = 0,5$. Les autres valeurs des paramètres (sauf β_{pv}^X et β_{pv}^Y) sont les mêmes que celles de la figure 3.11.

Ainsi, en considérant différentes compressibilités p_v suivant les directions x et y , $\beta_{pv}^X > \beta_{pv}^Y$ (ou $\beta_{pv}^Y > \beta_{pv}^X$), nous avons obtenu la disparition totale des labyrinthes observés sur les figures 3.11a et 3.11b, au profit d'une organisation parfaite en bandes à cause de la levée de la dégénérescence entre les deux directions.

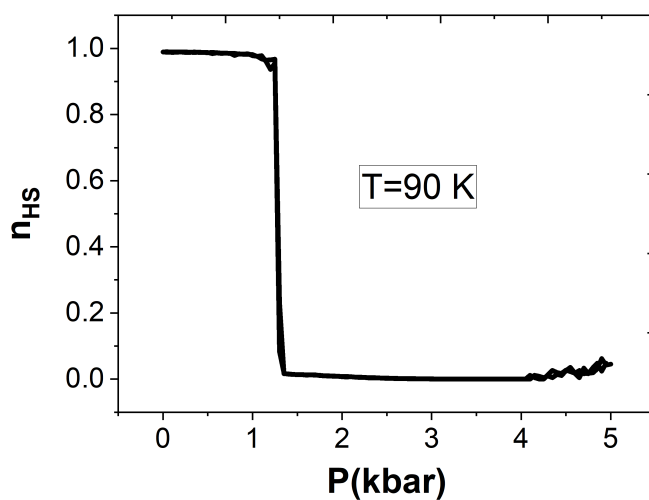
On peut cependant imaginer que dans un vrai système physique, il faille aussi considérer une possible anisotropie des rigidités (ou compressibilité) le long des diagonales, ce qui ouvrirait la voie à des comportements encore plus riches.

3.12 . PIEZO-COMMUTATION ISOTHERME

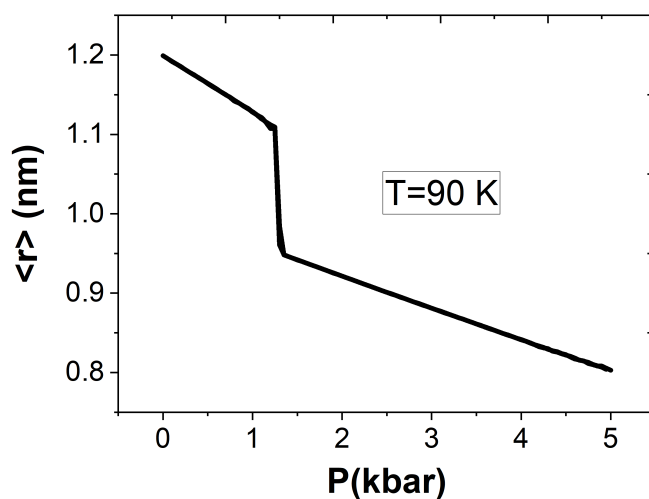
Ici, nous étudions l'effet de la pression sur un système à TS dans des conditions isothermes. L'idée est de contrôler la transition de spin par la pression et de rechercher la condition de baro-commutation [41] ainsi que la transformation du réseau au cours de cette transition déclenchée par une pression isotrope. Pour cela, plusieurs situations sont testées pour différentes températures, correspondant aux différents comportements obtenus dans les sections précédentes.

3.12.1 . CAS CONVENTIONNEL DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR L'HYSTERESIS THERMIQUE

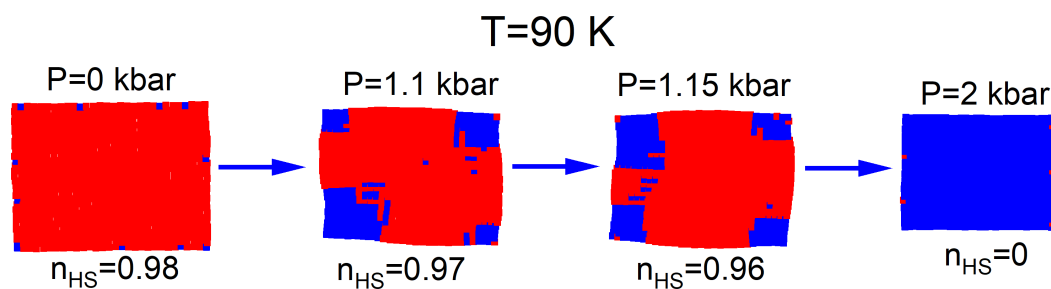
Nous commençons ici par la situation de la figure 3.1, où la pression appliquée ne fait que déplacer la transition de spin vers les hautes températures et diminuer progressivement la largeur de l'hystérésis thermique. Les simulations sont effectuées en partant de la phase HS de la figure 3.1 pour $P = 0$ à une température fixe $T = 90$ K située exactement dans la région bistable (au milieu de l'hystérésis thermique) et une autre située dans la région de la phase monostable HS ($T = 200$ K). Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 3.13 pour le cas $T = 90$ K et la figure 3.14 pour $T = 200$ K. Dans les deux figures, nous avons inclus la dépendance en pression de n_{HS} et de $\langle r \rangle$. La figure 3.13 montre une baro-commutation nette reflétant la transition du premier ordre et la nature bistable du système à $T = 90$ K, tandis qu'une baro-commutation graduelle et continue est obtenue à $T = 200$ K (figure 3.14), en accord avec le caractère monostable de l'état HS initial à $P = 0$. D'autre part, la dépendance linéaire des paramètres de réseau sur les figures 3.13b et 3.14b des deux côtés de la région de transition de spin induite par la pression résulte de la simple hypothèse de l'équation (3.5). En accord avec les transitions du premier ordre et graduelles induites par la pression des figures 3.13a et 3.14a, les configurations de réseau correspondantes au cours des transitions, données en 3.13c et 3.14c, montrent une nucléation de domaine claire pour la transition du premier ordre et une croissance ramifiée pour celle qui est graduelle de manière similaire à la croissance de domaine précédente dans les transitions de phase induites thermiquement.



(a)



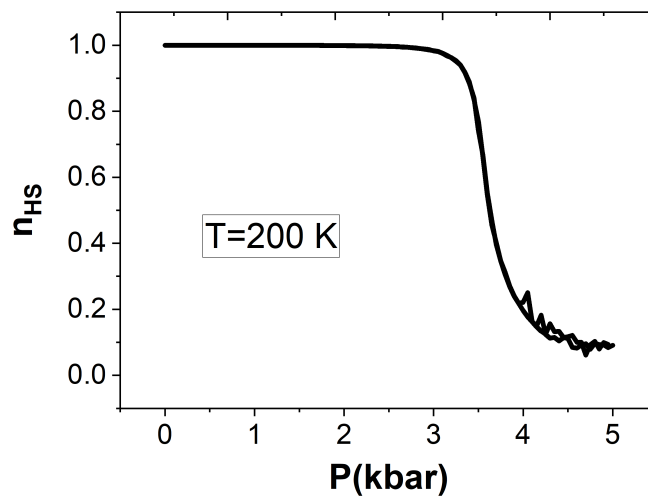
(b)



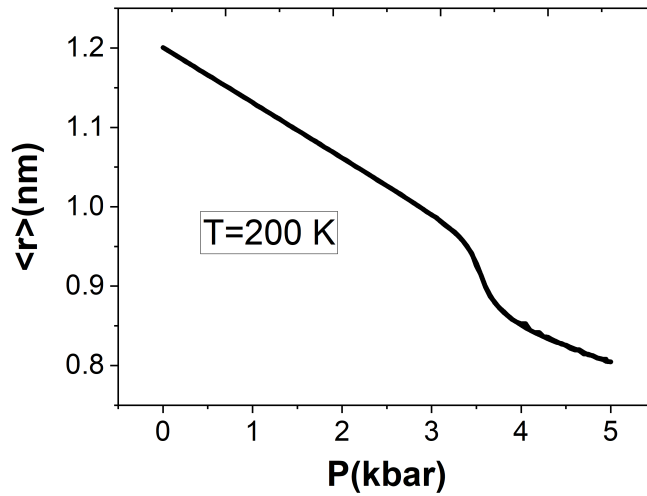
(c)

Figure 3.13 – Dépendance en pression (a) de la fraction HS, n_{HS} , et (b) de la distance moyenne, $\langle r \rangle$, à une température constante $T = 90$ K montrant une transition HS \leftrightarrow BS de premier ordre. (c) Quelques sélection d'images du réseau en transformation montrant la formation de domaines BS (zone bleue) à l'intérieur de la phase HS (zone rouge) induite par la pression. Les valeurs des paramètres (sauf T) sont les mêmes que celles de la figure 3.1.

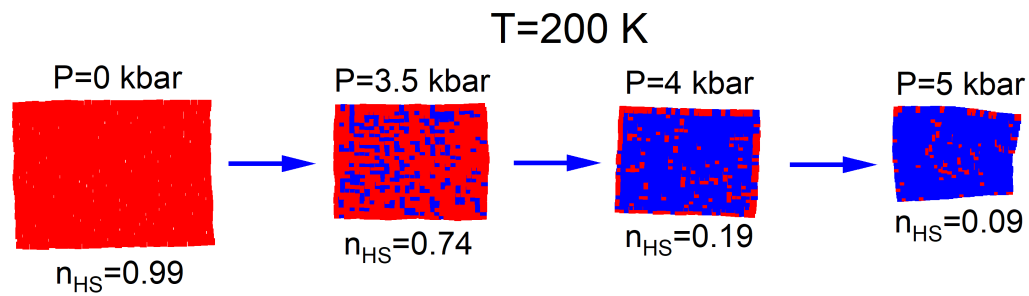
Il est intéressant de remarquer le caractère abrupte de la transition induite par la pression de la figure 3.13a sans la présence d'hystérésis alors que cette dernière est présente dans la transition thermique de la figure 3.1. La principale raison de l'absence (ou de la très faible valeur) de la largeur d'hystérésis est liée à la variation du paramètre de réseau moyen, $\langle r \rangle$, à la transition (voir figure 3.13b). A cause de la dépendance linéaire entre les distances à l'équilibre du réseau et la pression, et de la différence dans les compressibilités des états HS et BS, le paramètre de réseau moyen HS est significativement réduit par la pression tandis que celui de l'état BS est moins affecté (compressibilité plus faible). Par conséquent, le désaccord des paramètres de maille Δr ($\sim 0,15$ nm) est réduit considérablement par rapport à celui de la transition thermique (0,2 nm), ce qui provoque alors la réduction de la largeur d'hystérésis, bien que la transition garde son caractère abrupte.



(a)



(b)



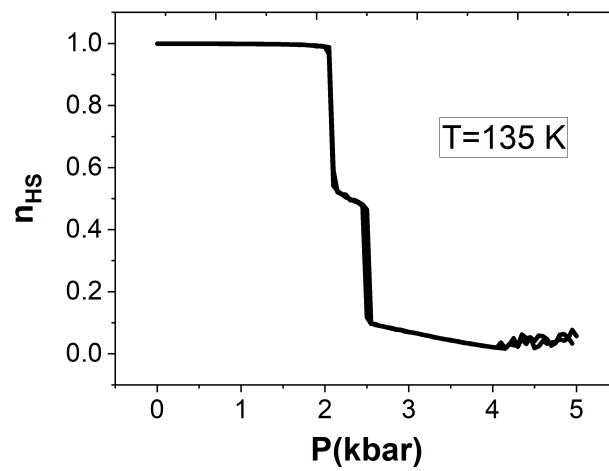
(c)

Figure 3.14 – Dépendance en pression (a) de la fraction HS, n_{HS} , et (b) de la distance moyenne, $\langle r \rangle$, à la température constante $T = 200$ K montrant une transition de spin graduelle. (c) Quelques sélection d’images du réseau en transformation montrant l’organisation spatiale des sites HS (points rouges) et BS (points bleus) formant une structure ramifiée induite par la pression. Les valeurs des paramètres (sauf T) sont les mêmes que celles de la figure 3.1.

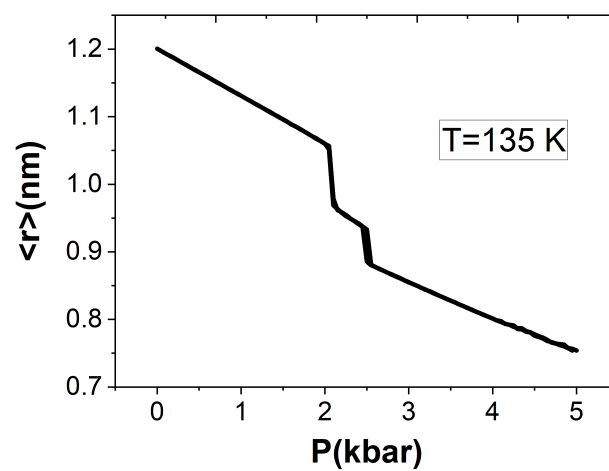
3.12.2 . CAS DE LA BARO-COMMUTATION EN DEUX ÉTAPES

Lorsque la pression est appliquée dans la phase HS de la figure 3.9a qui montre une transition thermique en deux étapes sous l’effet d’une pression appliquée constante, on peut s’attendre à obtenir une baro-commutation isotherme en deux étapes. Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations MC pour une valeur de température, $T = 135$ K où l’on s’attend d’après la figure 3.9a à observer un plateau pour les pressions $2 \leq P \leq 3$ kbar. La dépendance en pression de la fraction HS, n_{HS} , et la distance moyenne pv, $\langle r \rangle$, sont données dans les fi-

gures 3.15a et 3.15b, respectivement. Les configurations d'état de spin associées au cours de la baro-commutation sont résumées sur la figure 3.15c. Les figures 3.15a et 3.15b montrent clairement l'existence d'une transition de spin en deux étapes induite par la pression avec des valeurs de pression de commutation $P^- \sim 2$ et $P^+ \sim 2,5$ kbar. Les deux transitions sont du premier ordre, bien que l'on n'observe pas d'hystérésis, pour les mêmes raisons que celles développées pour la figure 3.13 et aussi pour la cinétique lente de la simulation MC utilisée. De plus, les configurations spatiales des états de spin correspondantes, présentées dans la figure 3.15c montrent clairement la présence d'une structure hautement organisée sous la forme d'une structure en labyrinthes conduisant à la coexistence de phases HS et BS dans la région du plateau, rappelant également les motifs obtenus dans la figure 3.11.



(a)



(b)

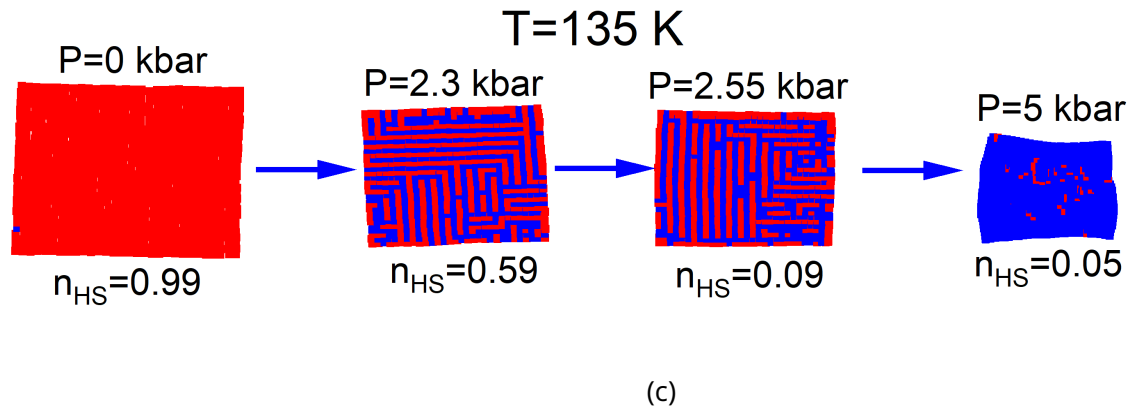


Figure 3.15 – Dépendance en pression (a) de la fraction HS, n_{HS} , et (b) du paramètre de réseau moyen, $\langle r \rangle$, à température constante $T = 135$ K montrant l'apparition de transitions en deux étapes. (c) Organisation spatiale des états HS (rouge) et BS (bleu) reflétant une alternance de bandes HS et BS suivant les directions x et y formant une structure en labyrinthes. Les valeurs des paramètres du modèle (sauf T) sont les mêmes que celles de la figure 3.9.

3.13 . CONCLUSION

En résumé, nous avons utilisé l'Hamiltonien électro-élastique étendu à sa forme générale pour étudier l'effet d'une pression isotrope sur les propriétés thermodynamiques d'un réseau carré 2D à transition de spin. Pour clarifier les conséquences de l'effet de la pression sur les paramètres du modèle, nous avons d'abord effectué une résolution analytique de l'Hamiltonien dans un milieu homogène permettant d'identifier la dépendance en pression de la longueur de liaison à l'équilibre, de l'énergie du champ de ligand et des constantes élastiques. Ensuite, un Hamiltonien effectif est construit en considérant le lien existant entre les distances et les constantes élastiques avec les états de spin. L'Hamiltonien ainsi défini est résolu à l'aide de simulations Monte Carlo. En variant les valeurs de compressibilité des longueurs de liaison sv , nous avons pu retrouver presque tous les comportements de la fraction HS sous pression, observés expérimentalement. Nous avons analysé l'effet de la pression sur les paramètres d'interaction élastique et la contribution du champ de ligand ainsi que sur les comportements spatio-temporels pour différents cas. Lorsque la pression est nulle, les transitions habituelles du premier ordre avec un processus de nucléation mono-domaines sont obtenues à la suite d'interactions ferroélastiques à longue portée. La nucléation des domaines de spin s'effectue à partir des coins et leur propagation vers le centre du réseau s'accompagne d'une distorsion de ce dernier. Pour une pression appliquée non nulle plusieurs cas sont obtenus selon le rapport et le signe entre les compressibilités des liaisons sv et pv .

Le cas le plus simple est celui où la largeur d'hystérésis disparaît au fur et mesure que la pression augmente, entraînant une transition graduelle suite à la diminution de la coopérativité causée par la pression qui empêche l'expansion du réseau. Le second cas est celui de l'hystérésis thermique qui survit jusqu'à des valeurs assez élevées de la pression grâce à une subtile compétition entre les interactions élastiques à longue et courte portée.

Dans le troisième cas, la largeur d'hystérésis disparaît et réapparaît à nouveau sous la pression appliquée montrant un phénomène de réentrance qui est provoqué par le comportement non monotone des interactions élastiques. La distribution spatiale correspondante des états de spin montre une formation de domaines pour les faibles valeurs de pression qui disparaissent au-delà de la valeur seuil de pression donnant lieu à une distribution aléatoire des états de spin et qui réapparaissent à nouveau pour les fortes pressions. Le dernier cas concerne la transition en deux étapes induite par la pression, qui s'avère être liée à l'existence d'une frustration élastique de nature longue portée causée par des comportements antagonistes de la compressibilité des liaisons pv et sv. L'organisation des états de spin dans les plateaux montre une alternance de bandes HS et BS selon les directions longitudinales et verticales (transversales) formant une structure en labyrinthes enchevêtrés qui se transforme en bandes HS, BS à 1D parfaitement organisées suivant les directions x ou y lorsque l'on considère des compressibilités anisotropes suivant ces deux directions. Outre les transitions thermiques brusques et le réarrangement de la topologie du réseau d'interactions induites par la pression, tous ces comportements cités s'accompagnent d'une augmentation linéaire de la température de la transition thermique avec la pression en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

Bibliographie

- [1] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J.-F. Letard, Y. Bouhedja, and O. Kahn, "Spin crossover behavior under pressure of $\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2$ compounds with substituted 2-pyridylmethylene 4-anilino ligands," *Chemical Physics Letters*, vol. 294, no. 6, pp. 545–553, 1998.
- [2] A. Rotaru, F. Varret, E. Codjovi, K. Boukheddaden, J. Linares, A. Stancu, P. Guionneau, and J.-F. Letard, "Hydrostatic pressure investigation of the spin crossover compound $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ polymorph I using reflectance detection," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 5, p. 053515, 2009.
- [3] B. Vatsha, R. Goliath, and G. Hearne, "Pressure-induced spin crossover at room temperature in a nanoporous host-guest framework structure," *Chem-PlusChem*, vol. 86, no. 1, pp. 82–86, 2021.
- [4] R. G. Miller, S. Narayanaswamy, S. M. Clark, P. Dera, G. B. Jameson, J. L. Tallon, and S. Brooker, "Pressure induced separation of phase-transition-triggered-abrupt vs. gradual components of spin crossover," *Dalton Trans.*, vol. 44, pp. 20 843–20 849, 2015.
- [5] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-induced electronic changes in compounds of iron," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, 1972.
- [6] D. Pinkowicz, M. Rams, M. Misiek, K. V. Kamenev, H. Tomkowiak, A. Katusiak, and B. Sieklucka, "Enforcing multifunctionality : A pressure-induced spin-crossover photomagnet," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 27, pp. 8795–8802, 2015.
- [7] 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.
- [8] M. Reczyński, D. Pinkowicz, K. Nakabayashi, C. Näther, J. Stanek, M. Kozieł, J. Kalinowska-Tłuścik, B. Sieklucka, S.-i. Ohkoshi, and B. Nowicka, "Room-temperature bistability in a Ni–Fe chain : Electron transfer controlled by temperature, pressure, light, and humidity," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 5, pp. 2330–2338, 2021.

- [9] R. Li, V. M. Kalita, H. Fylymonov, W. Xu, Q. Li, J. A. Real, B. Liu, and G. Levchenko, "Pressure-induced mixed states caused by spin-elastic interactions during first-order spin phase transition in spin crossover compounds," *Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 37, pp. 14 752–14 760, 2022.
- [10] R. Li, G. Levchenko, F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, V. V. Ivashko, Q. Li, W. Xu, H. Fylymonov, B. Liu, and J. A. Real, "The joint effect of elasticity, interaction energy and entropy on behavior of pressure-and temperature-induced electronic bistability in a family of two-dimensional hofman-like coordination polymers," *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, pp. 11 388–11 400, 2022.
- [11] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, G. Levchenko, and J. A. Real, "Pressure effect and crystal structure reinvestigations on the spin crossover system :[Fe(bt)₂(NCS)₂](bt=2,2'-bithiazoline) polymorphs A and B," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 24, pp. 9670–9679, 2006.
- [12] R. Li, G. Levchenko, F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, V. V. Ivashko, Q. Li, B. Liu, M. Yuan, H. Fylymonov, and J. A. Real, "Pressure tunable electronic bistability in Fe(II) hofmann-like two-dimensional coordination polymer [Fe(Fpz)₂pt(CN)₄] : A comprehensive experimental and theoretical study," *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 21, pp. 16 016–16 028, 2021.
- [13] I. V. Gudyma, A. I. Maksymov, and V. V. Ivashko, "Study of pressure influence on thermal transition in spin-crossover nanomaterials," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, p. 691, 2014.
- [14] Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, and S. Miyashita, "Monte carlo simulation of pressure-induced phase transitions in spin-crossover materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 067206, 2008.
- [15] P. Guionneau, "Crystallography and spin-crossover. a view of breathing materials," *Dalton Trans.*, vol. 43, pp. 382–393, 2014.
- [16] K. Babilotte and K. Boukheddaden, "Theoretical investigations on the pressure effects in spin-crossover materials : Reentrant phase transitions and other behavior," *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 174113, May 2020.
- [17] H.-Z. Ye, C. Sun, and H. Jiang, "Monte-carlo simulations of spin-crossover phenomena based on a vibronic ising-like model with realistic parameters," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 6801–6808, 2015.
- [18] G. Levchenko, G. V. Bukin, S. A. Terekhov, A. B. Gaspar, V. Martínez, M. C. Muñoz, and J. A. Real, "Pressure-induced cooperative spin transition in iron(II) 2D coordination polymers : Room-temperature visible spectroscopic study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 25, pp. 8176–8182, 2011.

- [19] E. König, G. Ritter, J. Waigel, and H. A. Goodwin, "The effect of pressure on the thermal hysteresis of the first-order spin transition in bis(1,10-phenanthroline-2-carbaldehyde phenylhydrazone) iron (II) complexes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 6, pp. 3055–3061, 1985.
- [20] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, and F. Varret, "Total free energy of a spin-crossover molecular system," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 184106, Nov 2004.
- [21] 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.
- [22] C. Lecourt, Y. Izumi, K. Maryunina, K. Inoue, N. Bélanger-Desmarais, C. Reber, C. Desroches, and D. Luneau, "Hypersensitive pressure-dependence of the conversion temperature of hysteretic valence tautomeric manganese–nitronyl nitroxide radical 2d-frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 57, pp. 2376–2379, 2021.
- [23] S. Hayami, *Amphiphilic and Liquid Crystalline Spin-Crossover Complexes*. John Wiley and Sons, Ltd, 2013, ch. 12, pp. 321–345.
- [24] J. Laisney, H. J. Shepherd, L. Rechinat, G. Molnár, E. Rivière, and M.-L. Boillot, "Pressure-induced switching properties of the iron(III) spin-transition complex $[\text{Fe}^{III}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 15 951–15 959, 2018.
- [25] D. Taniguchi, J. Okabayashi, and C. Hotta, "Pressure-induced two-step spin crossover in a double-layered elastic model," *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 174104, Nov 2017.
- [26] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, and G. Molnár, "Pressure-induced two-step spin transition with structural symmetry breaking : X-ray diffraction, magnetic, and raman studies," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 144107, Oct 2011.
- [27] M. Yuan, R. Li, Q. Li, L. Berezhnaya, H. Fylymonov, M. Seredyuk, N. Liedienov, J. A. Real, and G. Levchenko, "Pressure and Thermally Induced Spin Crossover in a 2D Iron(II) Coordination Polymer $\{\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]\}_n$," in *2021 5th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)*. Chengdu, China : IEEE, Apr. 2021, pp. 1–3.

- [28] N. Paradis, F. Le Gac, P. Guionneau, A. Largeteau, D. Yufit, P. Rosa, J.-F. Létard, and G. Chastanet, "Effects of Internal and External Pressure on the $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ Spin-Crossover Compound (with PM-PEA = N-(2-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)aniline)," *Magnetochemistry*, vol. 2, no. 1, p. 15, Mar. 2016.
- [29] S. Wang, S. Hirai, M. C. Shapiro, S. C. Riggs, T. H. Geballe, W. L. Mao, and I. R. Fisher, "Pressure-induced symmetry breaking in tetragonal CsAuI_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 054104, Feb 2013.
- [30] J. Jętic, H. Romstedt, and A. Hauser, "The interplay between the spin transition and the crystallographic phase transition in the Fe(II) spin-crossover system $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($x = 0.1, 1, \text{ptz} = 1\text{-propyltetrazole}$)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, no. 11, pp. 1743–1750, 1996.
- [31] T.-A. D. Nguyen, J. M. Veauthier, G. F. Angles-Tamayo, D. E. Chavez, E. Lapsheva, T. W. Myers, T. R. Nelson, and E. J. Schelter, "Correlating mechanical sensitivity with spin transition in the explosive spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]_n[\text{ClO}_4]_{2n}$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 10, pp. 4842–4851, 2020.
- [32] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, "Pressure-induced multi-step and self-organized spin states in an electro-elastic model for spin-crossover solids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, pp. 12 870–12 889, 2022.
- [33] I. Maurin, M. Itoi, J. M. Cain, D. R. Talham, T. Gacoin, K. Boukheddaden, and J.-P. Itié, "High-pressure behavior of heteroepitaxial core-shell particles made of prussian blue analogs," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 23, p. 235106, 2021.
- [34] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, and J. Zarembowitch, "High-pressure single-crystal x-ray diffraction study of two spin-crossover iron(II) complexes : $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ and $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$," *Inorganic Chemistry*, vol. 32, no. 23, pp. 5305–5312, 1993.
- [35] A. Tissot, H. J. Shepherd, L. Toupet, E. Collet, J. Sainton, G. Molnár, P. Guionneau, and M.-L. Boillot, "Temperature- and pressure-induced switching of the molecular spin state of an orthorhombic iron(III) spin-crossover salt," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 5-6, pp. 1001–1008, 2013.
- [36] 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.

- [37] J. Jung, F. Bruchhäuser, R. Feile, H. Spiering, and P. Gütllich, "The cooperative spin transition in $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$: I. Elastic properties-an oriented sample rotation study by Brillouin spectroscopy," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 100, no. 4, pp. 517–522, 1996.
- [38] G. G. Levchenko, A. V. Khristov, and V. N. Varyukhin, "Spin crossover in iron(II)-containing complex compounds under a pressure (review article)," *Low Temperature Physics*, vol. 40, no. 7, pp. 571–585, 2014.
- [39] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linarès, 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.
- [40] E. Tailleux, M. Marchivie, J.-P. Itié, P. Rosa, N. Daro, and P. Guionneau, "Pressure-induced spin-crossover features at variable temperature revealed by in situ synchrotron powder X-ray diffraction," *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, no. 54, pp. 14 495–14 499, 2018.
- [41] 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.

CHAPITRE 4

ISOMORPHISME ENTRE LE MODÈLE ÉLECTROÉLASTIQUE ET LE MODÈLE DE TYPE ISING AVEC UNE COMPÉTITION DES INTERACTIONS : GÉNÉRATION ÉLASTIQUE D'ÉTATS DE SPIN AUTO-ORGANISÉS

Adapté de l'article "M. Ndiaye, Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, 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 129, 153901 (2021)"

4.1 . INTRODUCTION

Le modèle électro-élastique dans sa formulation générale combinant les degrés de liberté de spin et de réseau a montré de bonnes capacités de donner une description juste de la thermodynamique des solides à transition de spin [1–4]. Dans le présent travail, nous explorons un nouveau traitement de ce modèle basé sur une description homogène [5] des paramètres du réseau avec des échelles de temps de relaxation bien séparées pour les degrés de liberté du réseau et de l'état de spin. Cette description est analogue à l'approximation de Born-Oppenheimer [6] et permet un traitement analytique de la partie élastique du modèle, simplifiant ainsi considérablement sa résolution. En conséquence, nous avons pu démontrer l'équivalence entre le modèle électro-élastique authentique [1, 5, 7] et un Hamiltonien de type Ising avec une compétition des interactions ferro-élastiques à longue portée et des interactions antiferro-élastiques à courte portée (atomes proches voisins et atomes seconds voisins) [5], dont l'écart d'énergie élastique entre les états haut spin et bas spin a été établi. Ce modèle génère une frustration élastique intrinsèque dans le réseau conduisant à une riche variété de transitions du premier ordre avec hystérésis constituées de comportements à une, deux, trois ou quatre étapes [8–18]. Des auto-organisations complexes des états de spin sont mises en évidence dans les régions du plateau sous la forme de motifs en forme de damier, de rayures constituées de bandes alternées haut spin et bas spin de type ferro ou des chaînes haut spin (HS) (ou bas spin (BS)) de type ferro alternées à des chaînes de type antiferro, ainsi que des structures sous forme de labyrinthes [15–21].

D'autre part, il faut remarquer que la résolution de l'Hamiltonien électro-

élastique, basée sur le changement de positions et de degrés de liberté de spin dans les simulations Monte Carlo (MC) est très coûteux en temps de calculs. Ceci est dû à l'algorithme stochastique qui impose à chaque changement d'état de spin la relaxation mécanique de l'ensemble du réseau par de légers déplacements des nœuds que ce retournement de spin soit accepté ou rejeté. Par conséquent, pour réduire le temps d'exécution de cette résolution qui nécessite une double procédure MC ou un processus MC combiné à une relaxation mécanique par dynamique moléculaire, nous utilisons, dans cette contribution, un modèle électro-élastique homogène ne contenant que les spins fictifs comme variables [5], pour étudier les propriétés thermodynamiques des composés à transition des spin (TS). Ce modèle est dérivé de l'Hamiltonien électro-élastique dans le cas général [2]. Pour simplifier, nous considérons d'abord que les constantes élastiques sont indépendantes des états de spin. L'énergie élastique totale de l'Hamiltonien de départ est d'abord minimisée par rapport au paramètre du réseau, puis réexprimée rigoureusement dans un modèle de type Ising effectif 2D, en tenant compte des interactions avec les proches (pv) et seconds voisins (sv). Le modèle obtenu est résolu par des simulations Monte Carlo, basées sur les taux de transition de Métropolis, à partir desquelles nous dérivons les propriétés thermiques et spatio-temporelles de ce réseau 2D élastiquement homogène [5]. Bien que le présent Hamiltonien de type Ising, issu du modèle élastique homogène général, ne rende pas compte de la déformation du réseau, il est cependant plus réaliste que le modèle habituel de type Ising [22] ou l'approche de Drickamer [23], utilisée pour décrire les propriétés des solides à TS. Dans ces approches, les paramètres de couplage sont purement phénoménologiques et ne prennent pas en compte l'information cruciale sur leur relation avec les interactions élastiques.

Bien que le modèle électro-élastique soit puissant, la présence de variables de spin et de position dans le modèle rend généralement son traitement assez lourd et nécessite de longues simulations. En effet, la résolution du modèle inclut des simulations Monte Carlo sur les états de spin et des dynamiques moléculaires extensives (ou simulations MC) pour les positions du réseau. Aussi, comme approche alternative, nous proposons de conserver le caractère élastique du modèle, qui fait son originalité et de le résoudre dans le cas homogène, en adoptant une sorte de théorie élastique de champ moyen, qui absorbe alors les variables de réseau, et qui donne des quantités moyennes en fonction des états de spin. Nous avons vérifié avec cette méthode que le temps de simulation est divisé par 50, avec des résultats de bonne qualité, comme cela sera démontré ci-dessous.

4.2 . MODÈLE HOMOGENÈME ET HAMILTONIEN DE TYPE ISING FRUSTRE

L'exposé de la transformation de l'Hamiltonien élastique avec paramètre de ré-

seau homogène et les développements nécessaires pour obtenir sa forme type Ising finale ont été introduits au chapitre 1 dans la section 1.8.4 où nous avons analysé sa structure en posant $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2} = \bar{R} = 1.1$ nm, ce qui conduit systématiquement à $\rho_2 = 0$. Ainsi la distance à l'équilibre du réseau relaxée (voir équation 1.76 du chapitre 1) devient

$$x_{eq} = \rho_0 + 2m \left(\frac{\delta R}{4} \right) \quad (4.1)$$

où $m = \langle S \rangle$. L'Hamiltonien homogène isomorphe à celui de type Ising s'écrit :

$$H = \left[\Delta_{eff} - 4m \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 (A + 2B) \right] \sum_i S_i + \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 \left(A \sum_{ij}^{pv} S_i S_j + 2B \sum_{ik}^{sv} S_i S_k \right). \quad (4.2)$$

L'équation (4.2) montre que l'énergie du champ de ligand effective habituelle, $\Delta_{eff} = (\Delta - k_B T \ln g)$, est renormalisée par la contribution ferroélastique à longue portée (champ moyen), $-4m \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 (A + 2B)$. En revanche, les termes d'interaction à courte portée, $J_{pv} = A \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2$ et $J_{sv} = 2B \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2$ qui sont tous les deux positifs apportent respectivement deux interactions antiferroélastiques à courte portée, suivant les directions respectives pv et sv (diagonales). En effet, la coexistence d'interactions antiferro pv et sv provoque déjà la frustration du système à 2D. Cette frustration est renforcée par la troisième contribution à longue portée, qui génère des structures d'état de spin complexes.

Il est important de rappeler encore une fois qu'il ne faut pas confondre les paramètres d'interaction J_{pv} et J_{sv} avec les interactions de couplage d'échange du modèle d'Ising pure, puisqu'il n'y a pas d'interaction magnétique dans ce modèle et dans les matériaux à transition de spin (TS), en général. Bien que la forme finale de l'Hamiltonien soit similaire à celle du modèle d'Ising, l'origine des paramètres d'interaction est purement élastique dans le présent modèle.

Dans ce qui suit, nous analyserons ces effets de frustration pour différentes valeurs de constantes élastiques A , B à travers l'étude de la dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , et l'auto-organisation spatiale des états de spin avec la transition de spin thermique.

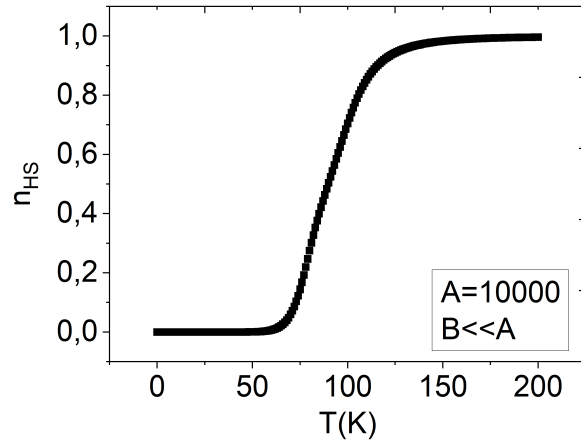
L'étude des propriétés thermodynamiques du modèle électro-élastique homogène (4.2) est réalisée sur un réseau carré à 2D de taille $N \times N = 30 \times 30$, avec des conditions aux limites libres. Chaque site interagit avec ses proches voisins et ses seconds voisins. Dans un premier temps, on prépare le système dans la phase HS (respectivement, BS) en fixant tous les spins à $S_i = 1$ (respectivement, $S_i = -1$) et toutes les distances pv de réseau égales à R_0^{HH} (respectivement, R_0^{LL}). Des simulations Monte Carlo basées sur l'algorithme de Métropolis sont effectuées pour

résoudre le présent hamiltonien. Pour déterminer les propriétés thermiques du système, nous avons d'abord refroidi de 200 K à 1 K, puis réchauffé jusqu'à 200 K, avec des incréments de 1 K. A chaque température, on effectue 100000 MCS pour atteindre l'état d'équilibre et on utilise 100000 autres MCS pour les statistiques. Les valeurs des paramètres du modèle utilisées sont les suivantes : $\Delta = 450$ K pour l'énergie du champ de ligand, $g = 150$ ($\ln g = 5$) pour le rapport de dégénérescence conduisant à une température de transition dans le cas de faibles interactions, $T_{eq}^0 = \frac{\Delta}{k_B \ln g} = 90$ K. Les valeurs des longueurs de liaison pv à l'équilibre sont prises égales à $R_0^{HH} = 1,2$ nm ($R_0^{LL} = 1,0$) nm entre deux sites HS (BS). Pour la configuration HS-BS, nous avons choisi $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2} = 1,1$ nm qui annule le paramètre ρ_2 [voir chapitre 1 équation (1.60)], simplifiant ainsi considérablement les expressions de h (champ de ligand effectif), J_{pv} et J_{sv} . De plus, les distances sv à l'équilibre s'obtiennent simplement en multipliant celles pv par $\sqrt{2}$. Les simulations ont été conduites en considérant trois différents cas de valeurs de constante élastique : (i) cas où les constantes élastiques sv sont faibles par rapport aux constantes élastiques pv ($B \ll A$), (ii) cas où les constantes élastiques pv sont négligeables ($B \gg A$) et (iii) cas où les constantes élastiques pv et sv sont proportionnelles ($B/A = k$).

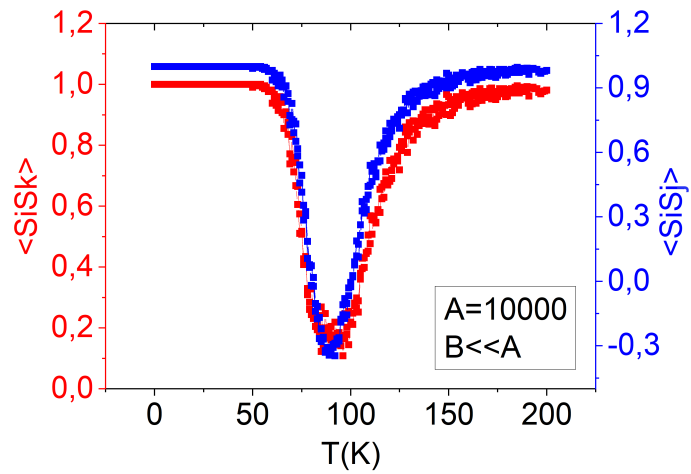
4.3 . CAS DES CONSTANTES ÉLASTIQUES SECONDS VOISINS FAIBLES ($B \ll A$) ET EFFET DES INTERACTIONS ÉLASTIQUES PROCHES VOISINS À COURTES PORTÉE

4.3.1 . CAS DE LA TRANSITION GRADUELLE

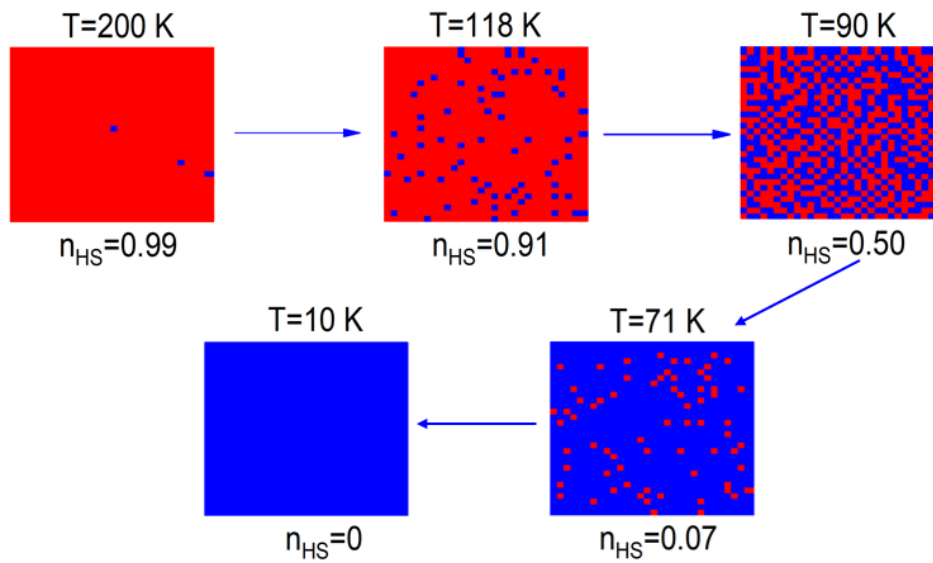
Pour les petites valeurs de B par rapport à A ($A = 10000$ K \times nm⁻², $B = 100$ K \times nm⁻²), la transition thermique de la fraction HS s'effectue suivant une transition de spin graduelle entre les états HS et BS, comme le montrent les figures 4.1a et 4.1b qui résument l'évolution thermique de la fraction HS, $n_{HS} = \frac{1+m}{2}$, et la corrélation spin-spin moyenne des sites pv, $p = \langle S_i S_j \rangle$, et des sites sv, $q = \langle S_i S_k \rangle$, respectivement. La température de transition qui est obtenue pour $n_{HS} = 0,5$ ou pour le minimum des grandeurs $p(T)$ et $q(T)$ qui prennent leurs valeurs maximales dans les phases BS et HS, est en effet de l'ordre de 90 K, comme prédit analytiquement. Les images des configurations de spin, de la figure 4.1c, lors du refroidissement, à $T = 118$ K, 90 K et 71 K montrent que la transformation HS \leftrightarrow BS se produit à travers la nucléation et la croissance de multi-gouttelettes formant des structures ramifiées sans aucune organisation claire des états de spin. Cela est dû au faible couplage élastique entre les états de spin, par rapport à l'énergie du champ du ligand effectif, qui stabilise la phase BS (HS) à basse (haute) température. La figure 4.1b montre les corrélations de paires pv et sv (p et q) qui montrent des minima autour de la température de transition en accord avec cette observation de l'état désordonné au milieu de la transition ($n_{HS} = 0,5$).



(a)



(b)



(c)

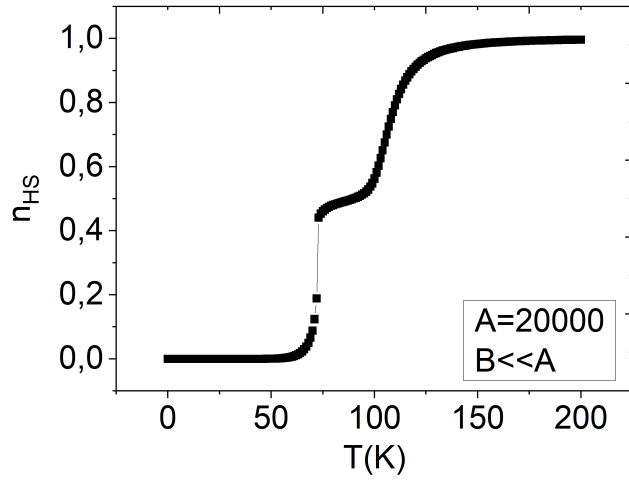
Figure 4.1 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) des corrélations spin-spin moyennes pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), montrant une transition de spin graduelle. (c) Images instantanées de l'organisation spatiale ramifiée des états de spin le long de la courbe de transition thermique de ce système peu coopératif. Les carrés rouges représentent les espèces HS et les bleus, les espèces BS.

4.3.2 . CAS DE LA TRANSITION EN DEUX ÉTAPES ET AUTO-ORGANISATION DES ÉTATS DE SPIN

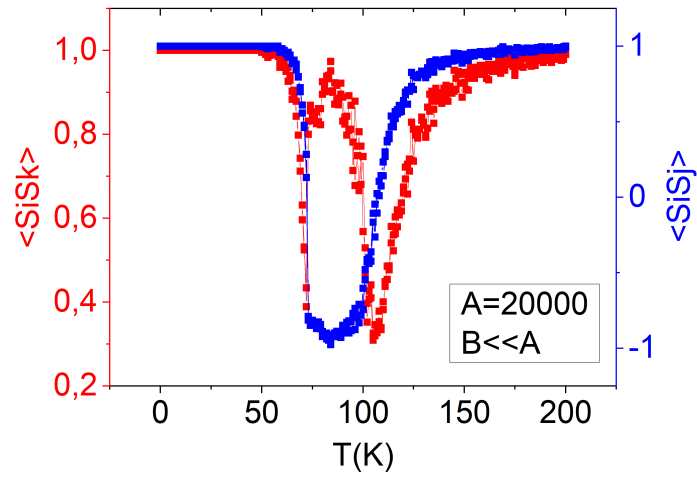
En augmentant la valeur de la constante élastique A tout en maintenant la constante élastique sv B négligeable, on renforce l'anisotropie des constantes élastiques suivant les directions x et y , et la diagonale. Ainsi pour $A = 20000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, le système subit une transition de spin en deux étapes, caractérisée par la présence d'une hystérésis thermique très étroite pour la première transition autour de 72 K, et suivie d'une transition continue (graduelle) à 115 K, comme illustré à la figure 4.2a1. Entre ces deux températures de transition, où la fraction HS est presque constante ($n_{HS} = 0,5$) un plateau est clairement stabilisé. La corrélation spin-spin moyenne pv, $\langle S_i S_j \rangle$, représentée sur la figure 4.2b1, atteint la valeur -1 dans la région du plateau, tandis que la corrélation spin-spin sv, $\langle S_i S_k \rangle$ tend vers $+1$ avec des fluctuations et des pics clairs autour des températures de transition. Par conséquent, un ordre de type antiferromagnétique des états de spin est observé sur la figure 4.2c1 à $T = 90 \text{ K}$.

Pour $A = 30000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, le plateau s'élargit et sépare une transition de spin du premier ordre avec une hystérésis large à basse température ($T_{eq} = 59 \text{ K}$) et une transition de spin graduelle à une température plus haute ($T_{eq} = 115 \text{ K}$) (voir la figure 4.2a2, et les figures 4.2b2 et 4.2c2).

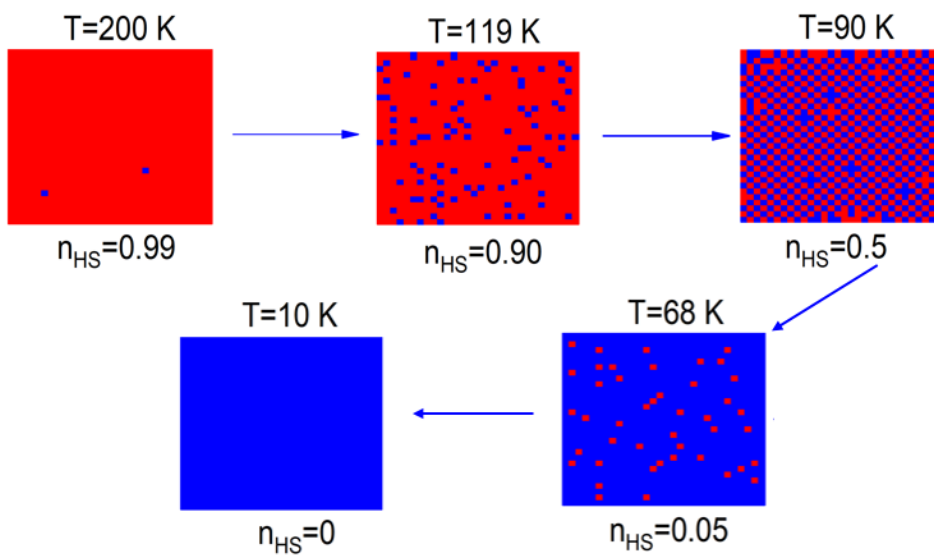
En augmentant davantage l'interaction élastique jusqu'à $A = 40000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, on assiste à une stabilisation d'un plateau intermédiaire plus large à $n_{HS} = 0,5$ comme représenté sur la figure 4.2a3 [$\langle S_i S_j \rangle = -1$ et $\langle S_i S_k \rangle = 1$ sur la figure 4.2b3], où les phases HS et BS sont organisées en mode damier (voir les images instantanées de l'auto-organisation des sites HS et BS sur la figure 4.2c3), révélant une organisation spatiale parfaite des états de spin au niveau des plateaux. De plus, les deux transitions ayant lieu à 48 et 126 K sont maintenant du premier ordre. L'existence de cette structure est en conformité avec la présence d'une interaction antiferroélastique selon les directions x et y , due aux interactions antiferroélastiques à courte portée, $A \left(\frac{\delta R^2}{4} \right) S_i S_j$, issues de la contribution "d'échange" de l'Hamiltonien d'Ising, donné dans l'équation (4.2). L'existence du plateau est alors le résultat de la compétition de ce terme avec la contribution ferroélastique à longue portée $-4(A + 2B)m \left(\frac{\delta R}{4} \right)^2 \sum S_i$ agissant dans le champ de ligand effectif.



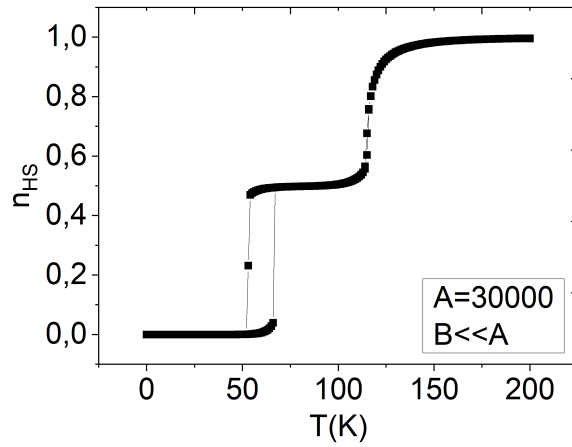
(a1)



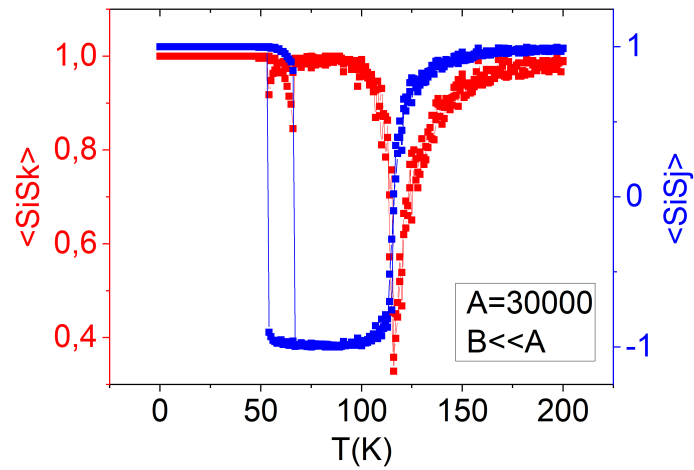
(b1)



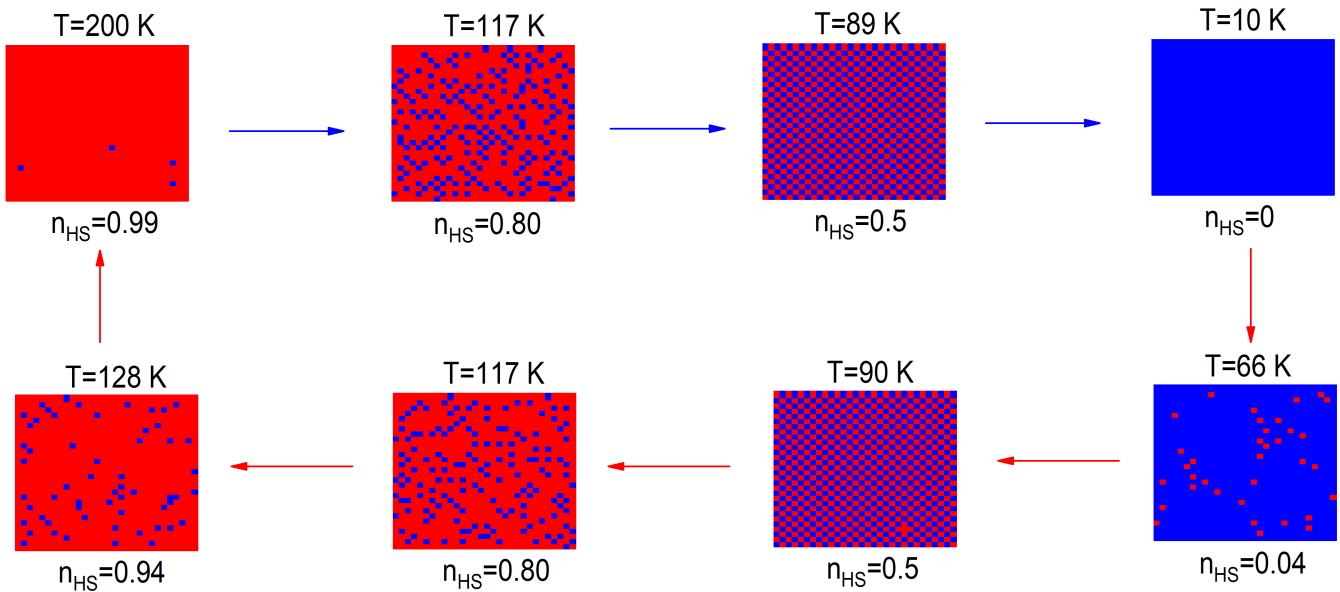
(c1)



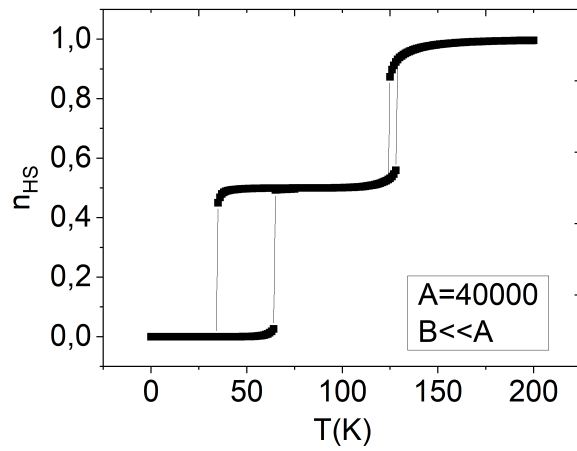
(a2)



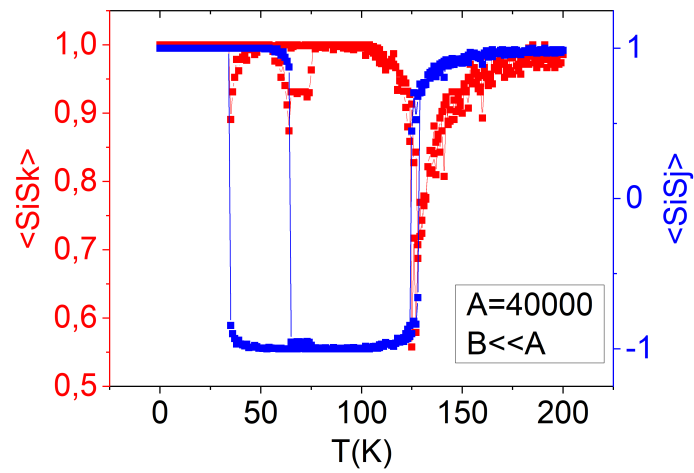
(b2)



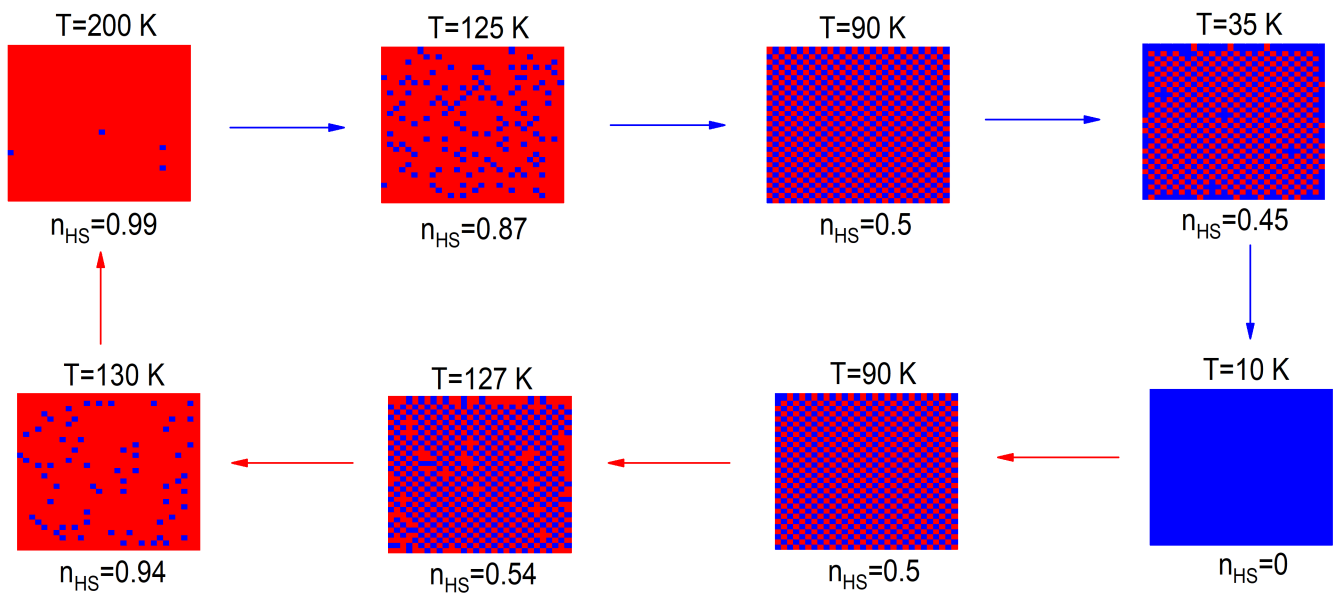
(c2)



(a3)



(b3)



(c3)

Figure 4.2 – Dépendance thermique (a1)-(a3) de la fraction HS, n_{HS} et (b1)-(b3) de la moyenne des corrélations spin-spin pour les sites pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge) pour différentes valeurs de la constante élastique pv, A , montrant la présence de transitions en deux étapes avec (c1)-(c3) une organisation spatiale de type antiferromagnétique des états de spin à $n_{HS} = 0,5$, où les sites HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) alternent le long des directions x et y . Remarquez l'augmentation de la largeur du plateau et le changement de la nature des transitions allant du continu au transition du premier ordre avec l'augmentation de la valeur de la constante élastique pv, A .

4.3.3 . BRISURE DE SYMÉTRIE

Il est intéressant d'analyser la présence de l'ordre antiferro-élastique parfait des sites HS et BS au niveau du plateau intermédiaire de la figure 4.2a3 pour $A = 40000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ et $B = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, en utilisant des techniques similaires à celles de l'antiferromagnétisme. Ainsi, on définit deux sous-réseaux, A et B, de telle sorte que chaque site A (respectivement B) soit entouré de sites B (respectivement A) conduisant à une structure en damier, pour laquelle on contrôle les dépendances thermiques de leurs fractions HS associées, notées $n_{HS}^A = \frac{1+\sigma^A}{2}$ et $n_{HS}^B = \frac{1+\sigma^B}{2}$. Les dépendances thermiques de $n_{HS}^A(T)$ et $n_{HS}^B(T)$ sont présentées dans les figures 4.3a et 4.3b. Tout d'abord, on voit que dans les états complètement BS et HS, les sites A et B sont équivalents et on a donc $n_{HS}^A = n_{HS}^B$. En revanche, au niveau du plateau, une brisure de symétrie claire se produit pendant les processus de chauffage et de refroidissement. Ainsi, par exemple, lors du refroidissement (figure 4.3a), les fractions HS des sous-réseaux A et B sont égales dans l'intervalle de température 200 – 126 K, puis une bifurcation a lieu en dessous de 126 K, où le sous-réseau A effectue une transition de phase à partir de $n_{HS}^A = 1$ (HS) à $n_{HS}^A = 0$ (BS), tandis que le sous-réseau B reste dans l'état HS et conserve la valeur $n_{HS}^B = 1$ jusqu'à $T = 34 \text{ K}$, où il se convertit en BS. En dessous de 34 K, les deux sous-réseaux redeviennent équivalents. Un scénario similaire se produit pendant le chauffage (figure 4.3b), où la brisure de symétrie entre les deux sous-réseaux a lieu à 73 K.

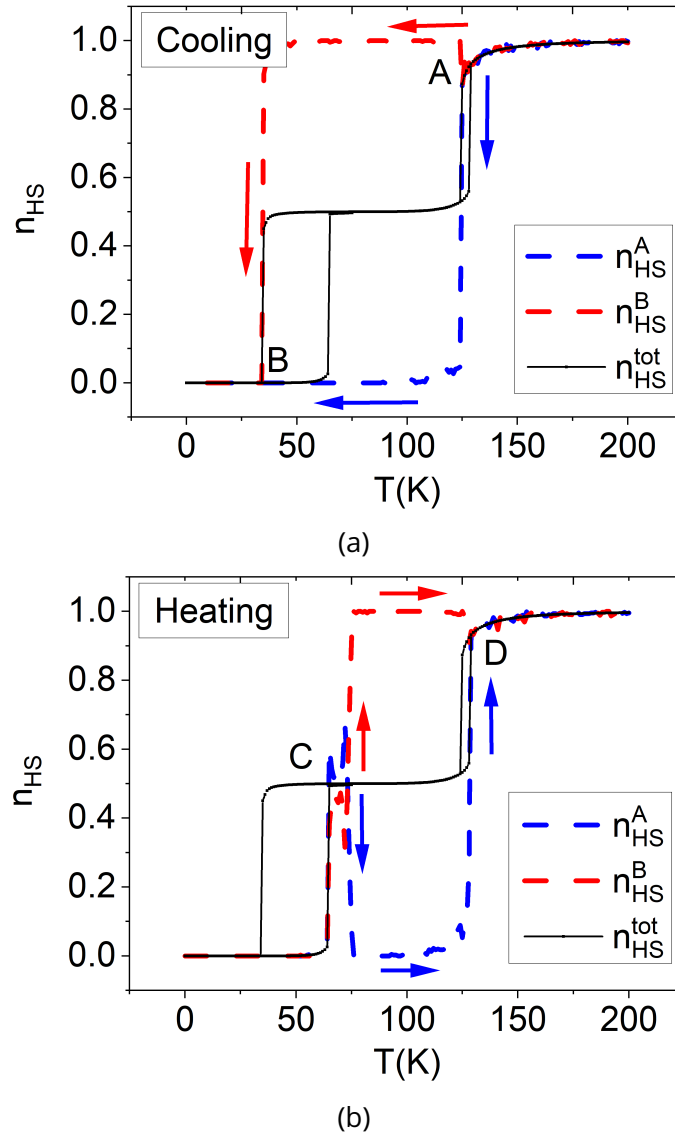


Figure 4.3 - Dépendance thermique des fractions HS, n_{HS}^A (courbe pointillée bleue) et n_{HS}^B (courbe pointillée rouge) des deux sous-réseaux, A et B, dans la région de coexistence du plateau, au refroidissement (a) et au chauffage (b) et la fraction HS totale, n_{HS}^{tot} (courbe continue noire), pour $A = 40000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ et $B = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$. Les bifurcations des paramètres d'ordre des sous-réseaux, n_{HS}^A et n_{HS}^B aux points A et B au refroidissement et aux points C et D au chauffage annoncent la présence d'une brisure de symétrie entre les sous-réseaux A et B.

4.3.4 . CAS DE LA TRANSITION DE SPIN INCOMPLÈTE ET ÉTAT BS CACHÉ

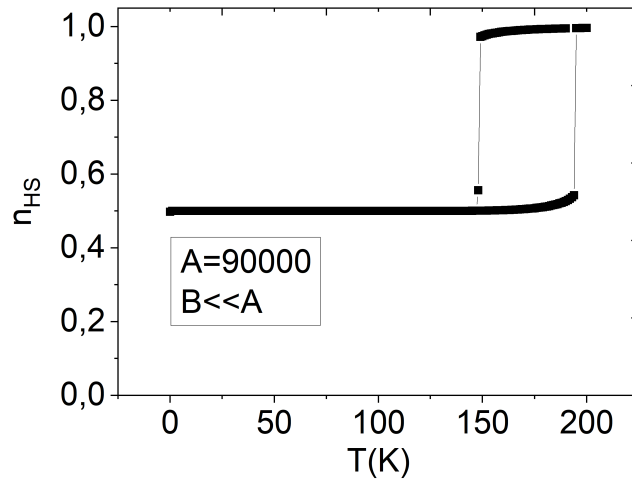
En considérant maintenant des valeurs de la constante élastique A plus grandes que $50000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et en procédant comme expérimentalement en refroidissant le système à partir de la phase HS jusqu'à la phase BS puis inversement, nous avons constaté que la température de transition la plus basse, T_1^- , lors du refroidissement atteint zéro (figure 4.4a), ce qui signifie que l'état intermédiaire métastable survit jusqu'à 0 K. La stabilisation de cet état intermédiaire de type antiferromagnétique ($n_{HS} = 0,5$, $\langle S_i S_j \rangle = -1$ et $\langle S_i S_k \rangle = +1$ sur la figure 4.4b) à basse température est ainsi principalement due à la diminution des fluctuations thermiques lors du refroidissement [24, 25]. D'autre part, l'augmentation de la constante élastique, A , renforce la barrière d'énergie entre les états HS-BS et les états fondamentaux BS, qui à son tour, augmente la durée de vie de l'état intermédiaire métastable [26].

En effet, les fortes constantes élastiques stabilisent les structures de spin et de réseau en augmentant l'énergie élastique de l'état intermédiaire HS-BS empêchant ainsi sa transition vers l'état BS. La figure 4.4a montre clairement une transition du premier ordre de la fraction HS entre l'état HS et l'état ordonné HS-BS intermédiaire à basse température (voir l'organisation spatiale des sites HS, BS de la figure 4.4c).

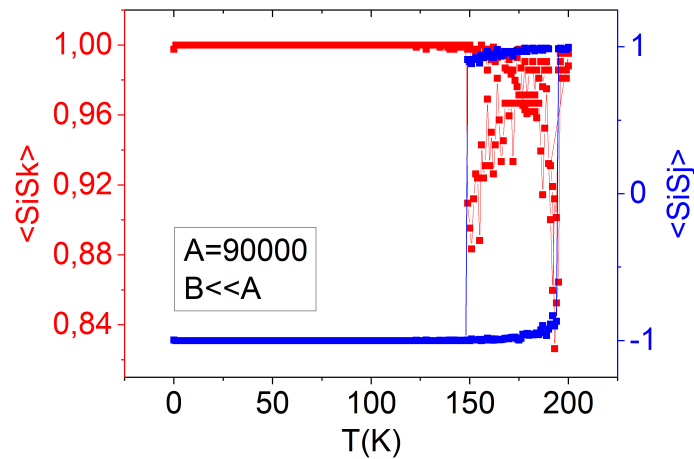
La nature métastable de cet état est mise en évidence dans les figures 4.5a et 4.5b, où nous avons répété le cycle thermique en démarrant les simulations à partir de l'état BS, pour $A = 90000 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$. Là, un état BS clairement caché est apparu, qui reste stable jusqu'à $\sim 60 \text{ K}$, température à laquelle le système passe de l'état BS à l'état intermédiaire HS-BS, conduisant à une transition en deux étapes. Là aussi, l'organisation spatiale des états de spin indique la mise en évidence d'un ordre parfait de type antiferromagnétique dans toute la région du plateau, comme le montre la figure 4.5c. De plus, on constate que la largeur du plateau (figure 4.6) augmente linéairement avec la constante élastique en accord avec l'augmentation de la température de transition et de la largeur de l'hystérésis thermique à haute température.

Il convient de mentionner que cette situation d'existence d'états de spin cachés est en excellent accord avec les résultats expérimentaux [27–30], où généralement l'état BS est atteint en appliquant une pression à partir de l'état intermédiaire [29, 31, 32] ou en l'irradiant généralement avec une lumière rouge à travers un processus inverse d'excitation par la lumière qui induit le piégeage de l'état de spin excité (effet LIESST inverse) [28, 30, 31, 33]. La figure 4.6 illustre la dépendance de la largeur thermique du plateau, (ΔT) , en fonction de la constante élastique $p \nu A$. Ici, on a constaté que la loi $\ln(\Delta T) = \alpha \ln(A - A^*)$, avec $\alpha = 0,41$ (voir la figure insérée de la figure 4.6) reproduit assez bien les résultats, indiquant que lors de l'évolution thermique, la largeur du plateau suit une loi de puissance $\Delta T = (A - A^*)^\alpha$. La forme de la courbe $\Delta T(A)$ et la valeur de l'exposant, α ,

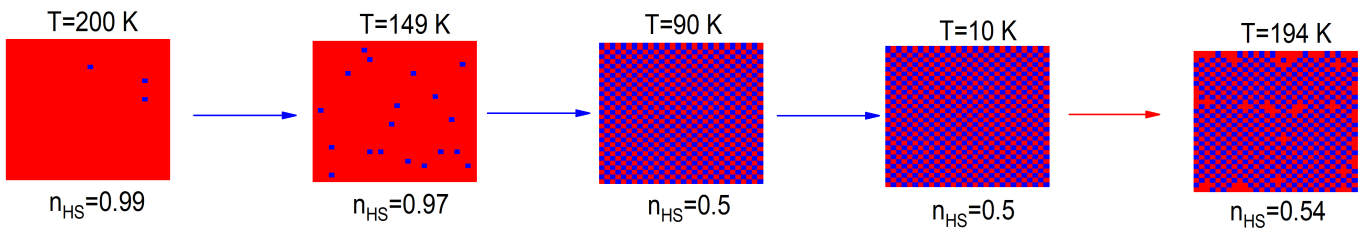
proche de 0,5 , suggèrent l'existence d'un régime critique du second ordre dans le comportement de la largeur thermique du plateau, dont l'étude approfondie de son origine mérite d'être menée dans le cadre d'un travail dédié.



(a)



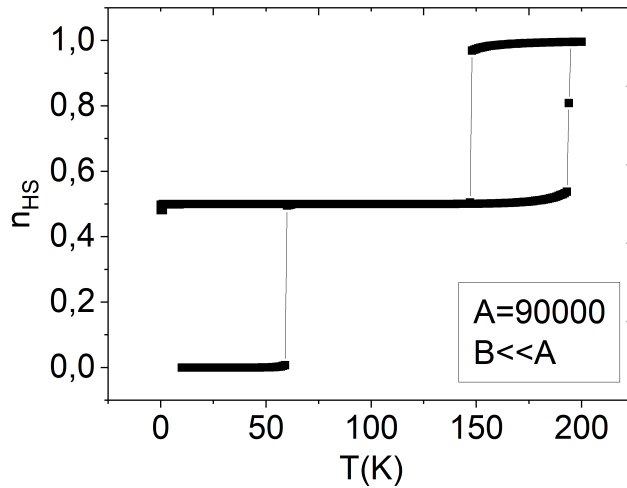
(b)



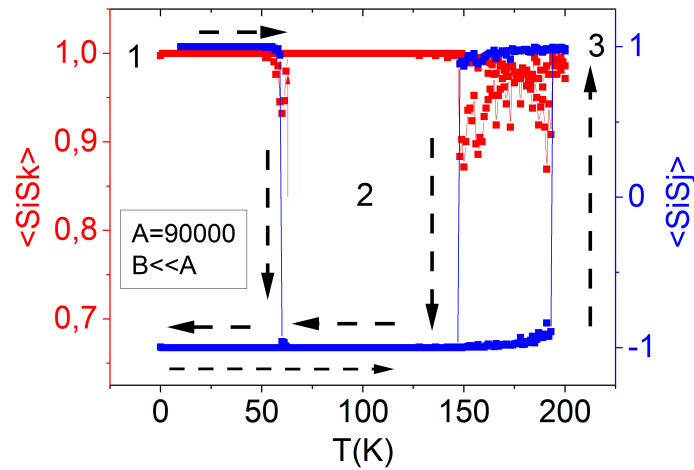
(c)

Figure 4.4 - Dépendance thermique de la (a) fraction HS, n_{HS} et (b) de la moyenne des corrélations spin-spin pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge) pour $A = 9.10^4$ K \times nm $^{-2}$ montrant une transi-

tion de spin incomplète à très basse température avec un plateau intermédiaire métastable à $n_{HS} = 0,5$. Dans ce plateau les sites HS et BS suivent un ordre antiferroélastique. (c) Images instantanées montrant l'organisation spatiale des sites HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) associée aux courbes de transition thermique.



(a)



(b)

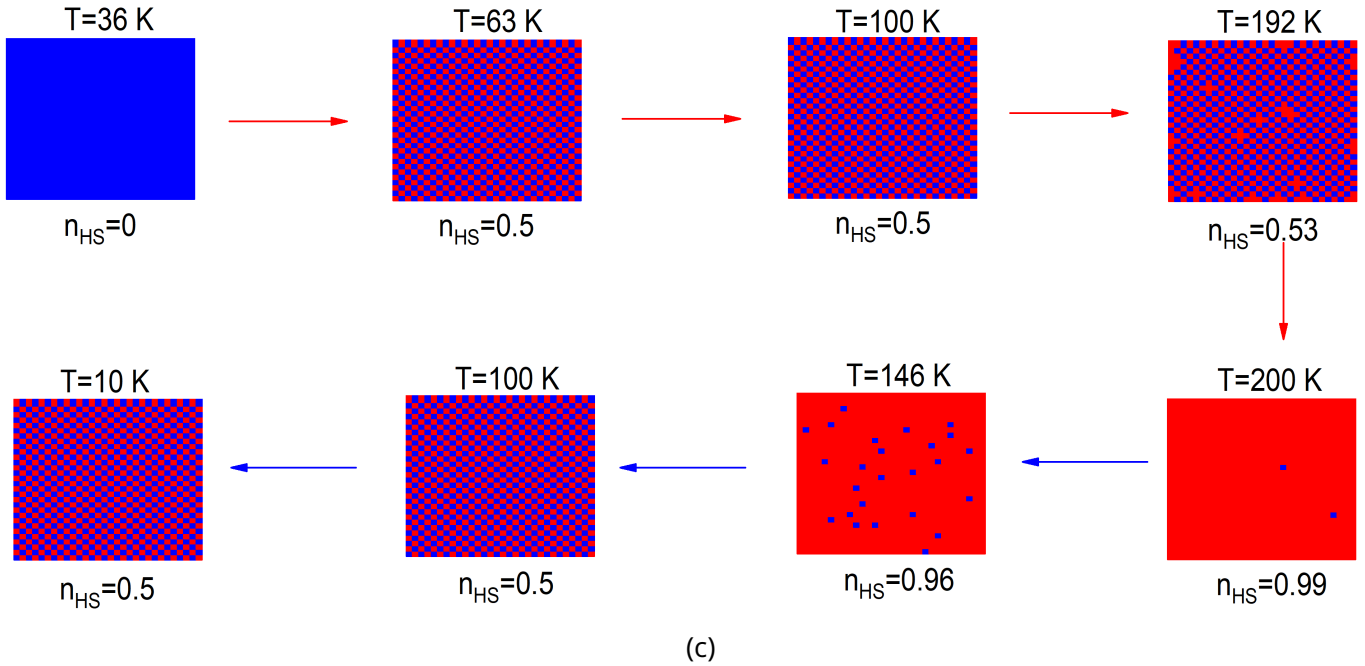


Figure 4.5 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) de la moyenne des corrélations spin-spin pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge) pour $A = 9.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ montrant une transition de spin en deux étapes avec un état BS stable caché. Remarquer dans (a) que l'état BS reste stable jusqu'à $T \sim 60 \text{ K}$ avant de basculer vers le plateau intermédiaire à $n_{HS} = 0,5$. (c) Configuration des états de spin montrant l'organisation spatiale des sites HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) associée aux courbes de transition thermique.

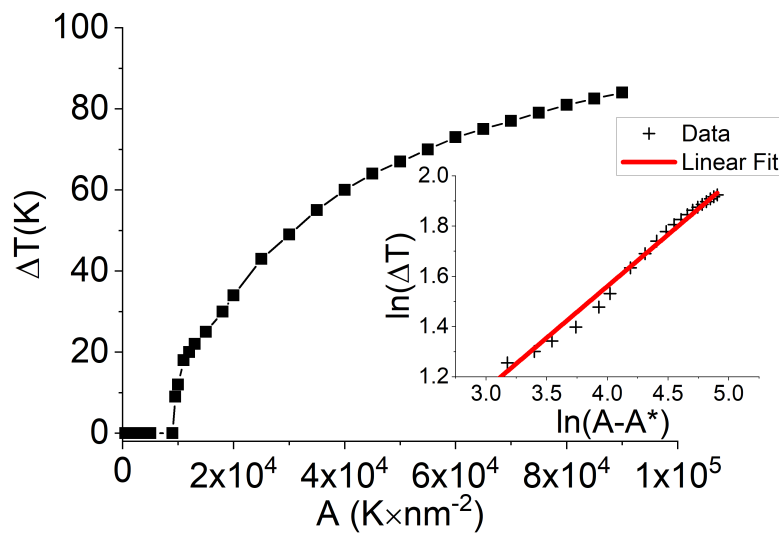


Figure 4.6- Représentation de la dépendance entre la constante élastique proches voisins, A , et la largeur thermique, ΔT , du plateau HS-BS montrant un comportement typique de transition de phase du second ordre. La figure en insert montre l'augmentation quasi-linéaire de la largeur du plateau avec l'interaction élastique suivant la loi de puissance $\Delta T = (A - A^*)^\alpha$, avec $\alpha = 0,41$.

4.3.5 . DIAGRAMME DE PHASE

Les résultats de nos investigations sont résumés dans le diagramme de phase de la figure 4.7, tracé dans l'espace des coordonnées de la température et de la constante élastique A , pour $B = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, où nous avons porté les températures de transition, en fonction de la constante élastique. On retrouve l'existence de plusieurs régions. La première région est obtenue pour $A < 1,3 \cdot 10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ (zone 1) correspondant à des transitions de spin graduelles (continues) entre les états BS et HS dans laquelle la température de transition est indépendante de la constante élastique utilisée. Pour $A = 1,3 \cdot 10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, un point de bifurcation $P_1 (1,3 \cdot 10^4, 90)$ fait son apparition, à partir duquel la branche principale se sépare en deux, donnant ainsi deux branches de transitions graduelles (traits continus) T_1 et T_2 . La branche inférieure et la branche supérieure évoluent respectivement jusqu'aux points critiques $P_2 (22, 0,10^4, 70)$ et $P_3 (4, 0,10^4, 130)$, à partir desquels elles se transforment en transition du premier ordre (lignes pointillées) avec des températures de transition T_1^+ et T_1^- associées à P_2 et T_2^+ et T_2^- , associées à P_3 . En augmentant la constante élastique, A , T_2^+ et T_2^- augmentent ainsi que leur différence $\Delta T = T_2^+ - T_2^-$, qui correspond à la largeur de l'hystérésis thermique correspondant. Au même moment, T_1^+ diminue d'abord puis sature, tandis que T_1^- décroît et s'annule au point $P_4 (5, 5 \cdot 10^4, 0)$.

Donc, en résumé, la région avec $1,3 \cdot 10^4 < A < 5,5 \cdot 10^4$ (zone 2) correspond à la région où l'on a deux transitions de spin séparées de part et d'autre par un plateau intermédiaire. Les deux transitions sont graduelles si, $1,3 \cdot 10^4 < A < 22, 0,10^4$, puis celle située en dessous du plateau (T_1^-) devient du premier ordre alors que l'autre reste graduelle dans l'intervalle $1,3 \cdot 10^4 < A < 4, 0,10^4$. Enfin, dans la région $4, 0,10^4 < A < 5,5 \cdot 10^4$, les deux transitions deviennent du premier ordre. Dans ces régions, les transitions de spin en deux étapes obtenues sont complètes et une auto-organisation de type antiferro apparaît dans les simulations. Dans la région au-delà de $A_c = 5,5 \cdot 10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ (zone 3), en démarrant les simulations MC à partir de l'état HS conduit le système à stabiliser un état intermédiaire (figure 4.4) à basse température car la branche la plus basse de l'hystérésis thermique disparaît. D'autre part, l'état BS devient un état caché, qui peut être révélé à partir du plateau, en utilisant la lumière rouge via un processus appelé effet "LIESST" inverse voir les Réfs. [28, 30, 31, 33, 34] ou en appliquant une pression hydrostatique à partir de l'état intermédiaire [31] forçant le système à passer dans l'état BS.

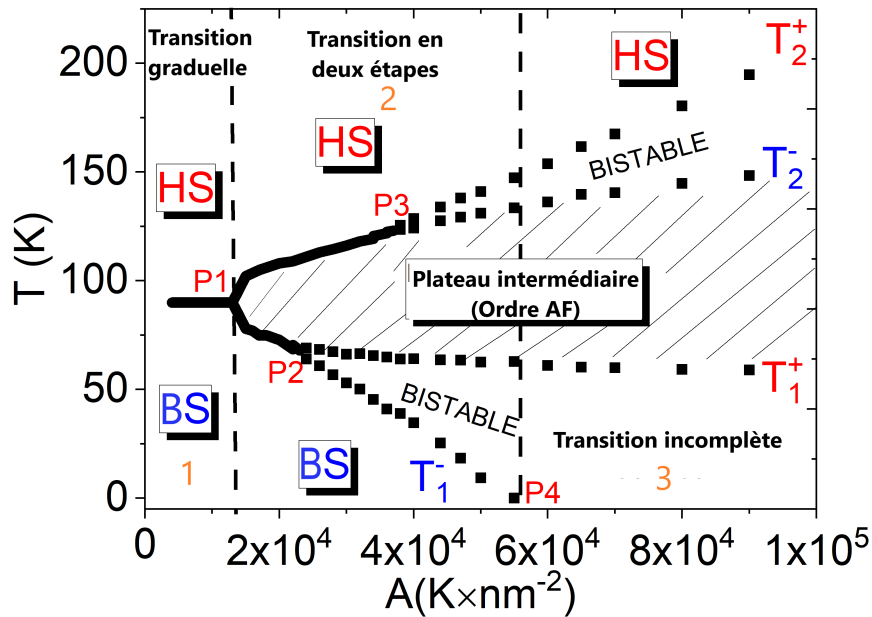


Figure 4.7 – Diagramme de phase température en fonction de la constante élastique p_v , A ($B \ll A$) montrant l'existence de plusieurs régions avec différentes propriétés thermodynamiques du système. Les lignes continues représentent des transitions continues et les symboles carrés pleins correspondent à des transitions de phase du premier ordre. Toutes les valeurs des paramètres sont les mêmes que ceux des figures 4.1-4.6, sauf pour la constante élastique, A . Voir texte pour plus d'explications.

4.4 . FRUSTRATION LE LONG DES DIAGONALES ($B \gg A$)

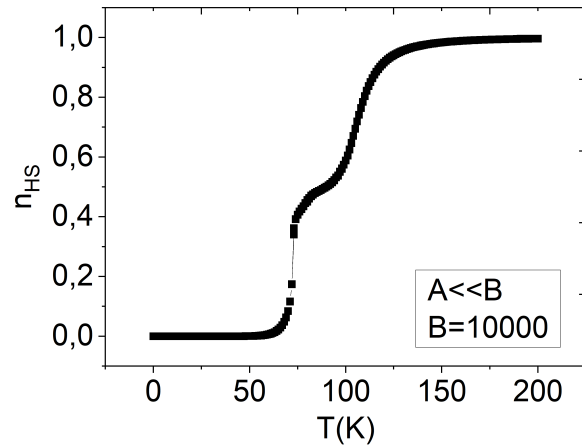
Considérons maintenant le cas, $A \ll B$, où la constante élastique p_v , A ($A = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$), est très faible par rapport à la constante élastique s_v , B . Les interactions à courte portée étant de type antiferro, le comportement du système dépendra essentiellement de la quantité $2B \left(\frac{\delta R}{4}\right)^2$, qui domine la contribution à courte portée. Ainsi, par rapport au cas précédent, les interactions ferroélastiques à longue portée sont désormais en compétition avec les interactions antiferro suivant les diagonales. A cause de cette interaction directionnelle différente, nous nous attendons à observer différents types d'organisations spatiales des états de spin dans le plateau. En effet, dans ce cas particulier, des états intermédiaires ordonnés, avec $n_{HS} = 0,5$, devraient conduire à l'obtention de successions longitudinales de bandes HS et BS. Cependant, du fait de la symétrie carrée du réseau, cette configuration est équivalente à celle d'une alternance horizontale de bandes HS et BS.

4.4.1 . TRANSITION EN DEUX ÉTAPES ET FORMATION DE LABYRINTHES

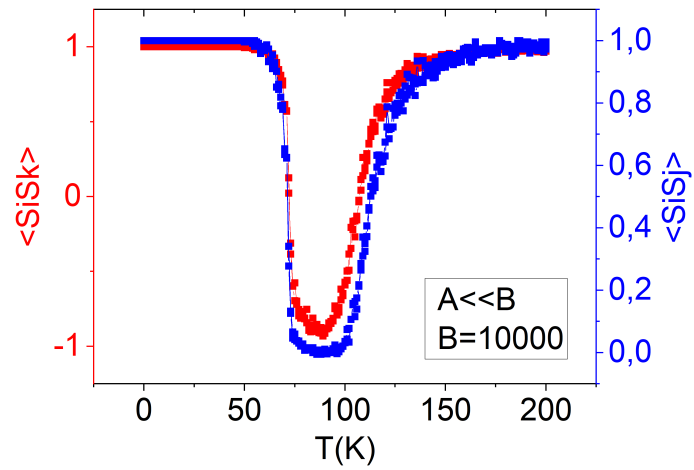
De même que, dans le cas précédent, nous commençons les simulations à partir de l'état HS (tous les spins fixés à $S_i = +1$ et toutes les distances pv sont égales à $R_0^{HH} = 1,2$ nm). Les simulations sont maintenant effectuées pour différentes valeurs du paramètre B . L'évolution de la dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , et celle des corrélations spin-spin sv, $\langle S_i S_k \rangle$ et pv, $\langle S_i S_j \rangle$ ainsi que l'organisation spatiale des états de spins sont résumées dans les figures 4.8a1-4.8c1 pour $B = 10000$ K \times nm $^{-2}$ et dans les figures 4.8a2-4.8c2 pour $B = 20000$ K \times nm $^{-2}$. Des transitions en deux étapes avec un plateau à $n_{HS} = 0,5$ sont obtenues dans les deux cas. Pour $B = 10000$ K \times nm $^{-2}$ (figure 4.8a1), un petit plateau sépare deux transitions de spin graduelles à basse (73 K) et à haute température (108 K). Les minima des courbes $\langle S_i S_k \rangle$ correspondante dans le plateau (figure 4.8b1) donnent au niveau du plateau une valeur qui s'approche presque de -1 , signifiant que le produit des spins selon les diagonales est égal à -1 , ce qui signifie que le système présente un degré d'ordre élevé.

Ces résultats corroborent avec l'organisation spatiale du système représentée sur la figure 4.8c1, montrant qu'à partir de la première transition de HS à l'état intermédiaire à 90 K, les états HS et BS sont d'abord organisés sous la forme de bandes horizontales, qui se transforment en labyrinthes du fait de la coexistence de structures ferroélastiques horizontales et verticales HS et BS à 1D.

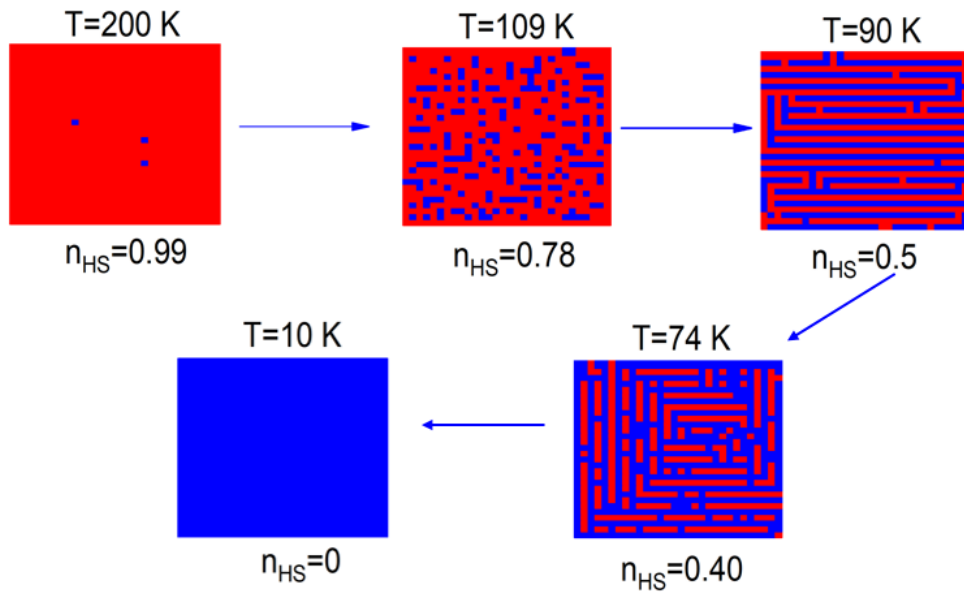
En augmentant B à 20000 K \times nm $^{-2}$, le plateau s'élargit également (figure 4.8a2) et conduit à la présence de deux transitions de spin du premier ordre avec hystérésis à basse température ($T_{eq} = 49$ K) et à haute température ($T_{eq} = 124$ K). Là, le comportement thermique du paramètre de corrélation $\langle S_i S_k \rangle$ (figure 4.8b2) n'est que le reflet de la fraction HS, tandis que l'organisation spatiale des états de spin suit un ordre parfait au niveau du plateau (~ 90 K). En revanche, au delà du plateau, de part et d'autre, des structures complexes apparaissent, constituées d'un mélange d'ordre ferro et antiferro alterné et de structures sous forme de labyrinthes, formées par une alternance de bandes HS et BS de type ferromagnétique le long des directions x ou y avec des parois d'antiphases et un certain désordre. Ces phases apparaissent clairement sur les structures de la figure 4.8c2 montrant l'évolution spatiale de l'organisation des états de spins lors du refroidissement à $T = 120$ et 50 K, et lors du chauffage à $T = 125$ K.



(a1)



(b1)



(c1)

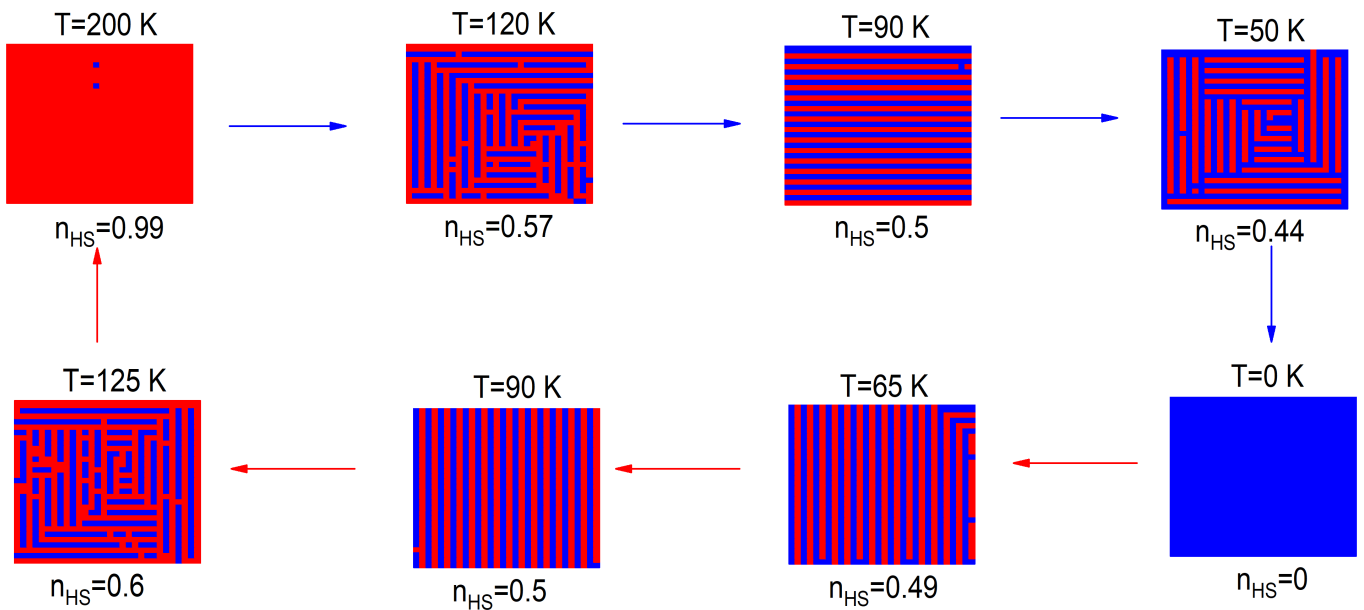
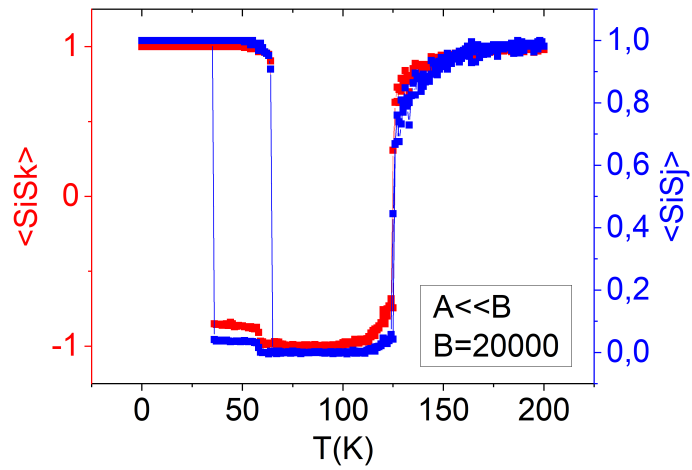
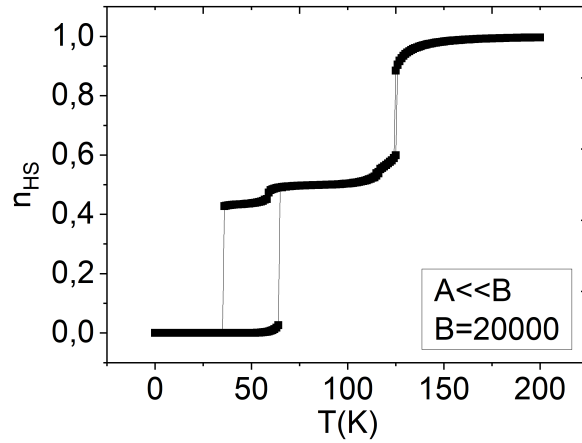
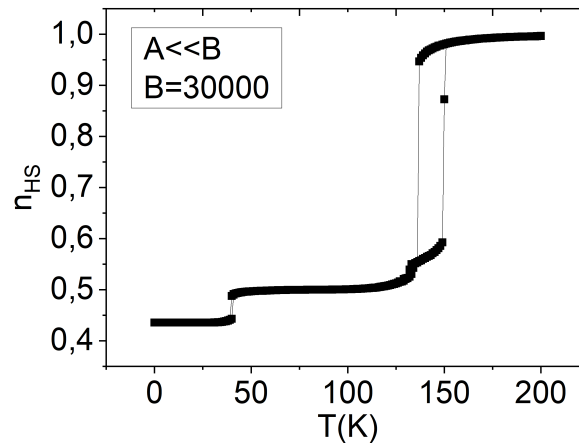


Figure 4.8 – Dépendance thermique (a1)-(a2) de la fraction HS, n_{HS} et (b1)-(b2) de la moyenne des corrélations spin-spin pour les sites pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge) pour différentes valeurs de la constante élastique sv, $B \gg A$, montrant la présence de transitions en deux étapes à $n_{HS} = 0,5$ avec $\langle S_i S_k \rangle = -1$ indiquant une organisation spatiale de type antiferromagnétique à $T = 90$ K. (c1)-(c2) Organisation spatiale des états de spin en bandes HS (rouges), BS (bleus) alternées suivant les directions x et y dans le plateau.

De la même manière que pour le couplage entre pv (figures 4.4 et 4.5), l'augmentation de la constante élastique sv B jusqu'à $B = 3,0 \cdot 10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, entraîne la stabilisation d'un état intermédiaire jusqu'à 0 K, conduisant à des transitions de spin incomplètes, comme cela apparaît dans la figure 4.9. Ici aussi, des auto-organisations complexes mélangent des structures ferroélastiques à 1D le long des directions x et y . D'autre part, le démarrage des simulations à partir de l'état BS permet également de démontrer la présence d'un état BS stable caché dont la température de transition, au chauffage, vers l'état intermédiaire dépend du paramètre B . Ces résultats sont résumés dans la figure 4.10 qui démontre également l'apparition de structures complexes autour des transitions thermiques de l'état BS à l'état intermédiaire et à partir de ce dernier vers l'état HS stable.



(a)

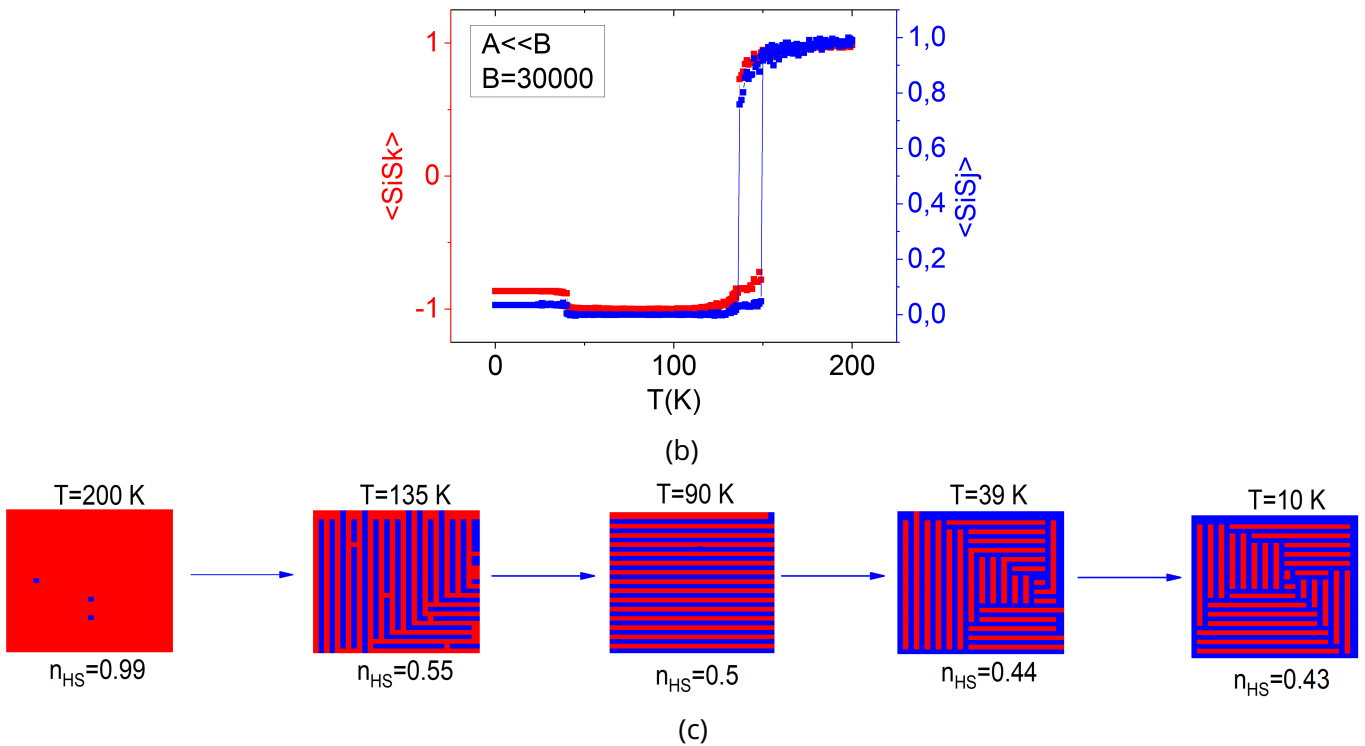
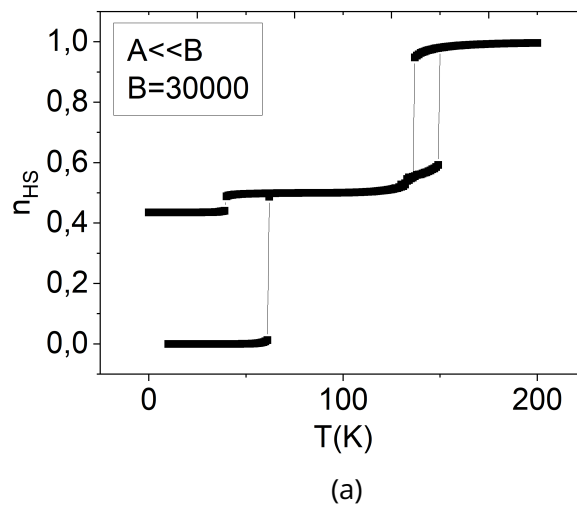


Figure 4.9 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} , montrant une transition de spin incomplète et (b) des corrélations spin-spin respectives pv et sv correspondantes, $\langle S_i S_j \rangle$ et $\langle S_i S_k \rangle$. Dans la région du plateau, on a $\langle S_i S_j \rangle = 0$ (courbe bleue), et $\langle S_i S_k \rangle = -1$ (courbe rouge). (c) Sélection d'images du réseau illustrant l'organisation spatiale des sites HS (motifs rouges) et BS (motifs bleus), lors de la transition thermique.



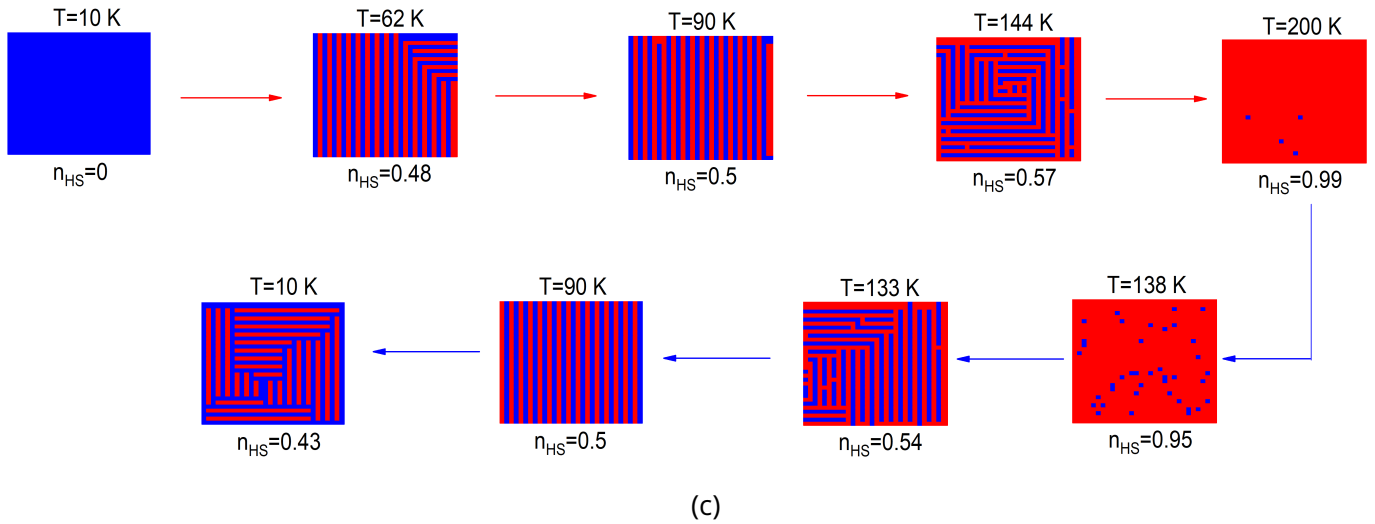
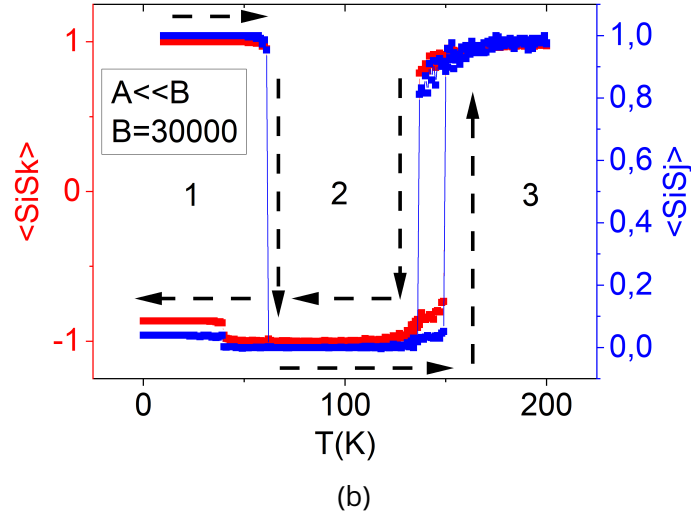
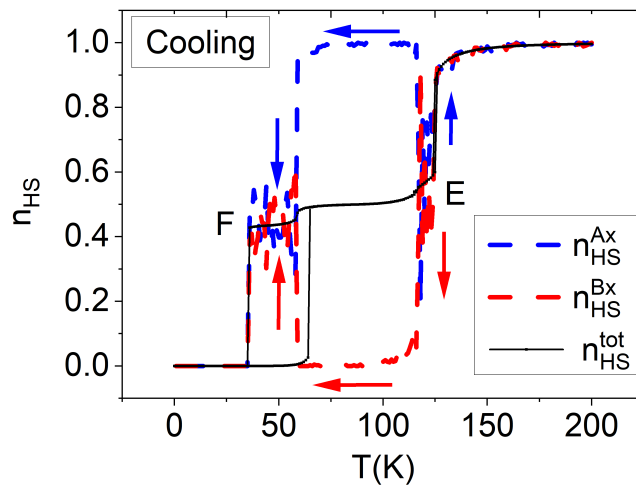


Figure 4.10 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} , montrant une transition de spin en deux étapes et (b) les corrélations spin-spin pv et sv, $\langle S_i S_j \rangle$ et $\langle S_i S_k \rangle$. Dans le plateau, $\langle S_i S_j \rangle = 0$ (courbe bleue), et $\langle S_i S_k \rangle = -1$ (courbe rouge). La phase BS est stable jusqu'à $T = 60$ K. (c) Images du réseau mettant en évidence l'organisation spatiale des sites HS (motifs rouges) et BS (motifs bleus) avec formation de labyrinthes ou de motifs alternés HS et BS à 1D dans le plateau.

4.4.2 . BRISURE DE SYMÉTRIE

En suivant le même raisonnement que pour les figures 4.3a et 4.3b, nous décrivons les bandes (rayures) ferroélastiques alternées parfaites de la figure 4.8c2,

obtenues pour $B = 2.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ et $A = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$. Pour cela, nous avons défini également deux sous-réseaux A et B constitués de bandes horizontales ou verticales (cette configuration est deux fois dégénérée) que nous contrôlons le long des branches de refroidissement et de chauffage de l'hystérésis thermique. Encore une fois, les fractions HS associées de ces deux sous-réseaux sont notées n_{HS}^A et n_{HS}^B , et leur évolution thermique est présentée dans les figures 4.11a et 4.11b en même temps que celle de la fraction HS totale du système qui est donnée à titre de comparaison pour les régimes de refroidissement et de chauffage, respectivement. Ainsi en refroidissant à partir de $T = 200 \text{ K}$, les deux sous-réseaux restent équivalents jusqu'à $T = 125 \text{ K}$, où une brisure de symétrie se produit. Il est intéressant de remarquer que jusqu'à 121 K , le système s'auto-organise sous la forme de bandes HS et BS ramifiées ordonnées le long des directions x et y , conduisant à la formation de labyrinthes. En dessous de 121 K , c'est-à-dire au niveau du plateau, cette structure ramifiée évolue vers un motif parfaitement structuré constitué de bandes HS ordonnées selon la direction x autour de 90 K . En dessous de cette température, l'état BS croît à partir de la surface, comme on le voit à $T = 50 \text{ K}$, pour $n_{HS} = 0,44$ au cours du refroidissement, sur la figure 4.8c2, et à nouveau la structure ramifiée (labyrinthe) HS-BS réapparaît avant de disparaître en dessous de 33 K . Un comportement similaire est également observé lors du chauffage où les motifs ordonnés sont maintenant obtenus le long de la direction y . Les figures 4.11a et 4.11b qui résument ces comportements à travers les dépendances thermiques de la fraction HS des deux sous-réseaux, $n_{HS}^A(T)$ et $n_{HS}^B(T)$, montrent entre 200 et 1 K deux points de bifurcation au cours du refroidissement situés aux points E et F de coordonnées $(126 \text{ K}, 0,94)$ et $(34 \text{ K}, 0)$, et deux points de bifurcation au cours du chauffage situés aux points H et G de coordonnées $(73 \text{ K}, 0,5)$ et $(128 \text{ K}, 0,93)$ confirmant ainsi l'existence d'une brisure de symétrie entre les deux sous-réseaux.



(a)

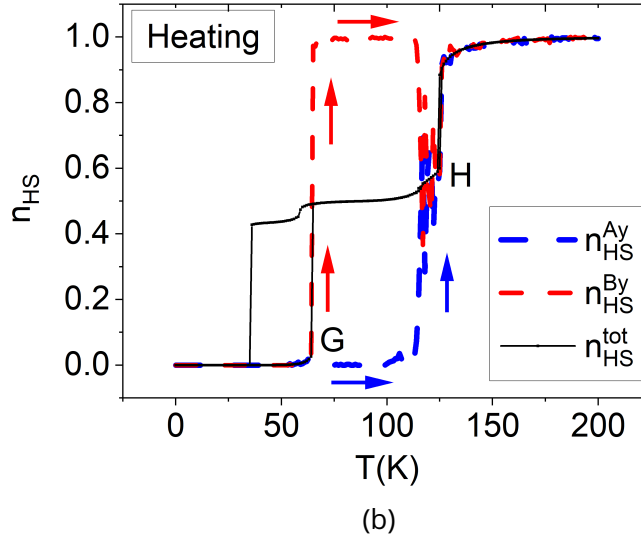


Figure 4.11-Dépendance thermique des fractions HS, n_{HS}^A (courbe pointillée bleue) et n_{HS}^B (courbe pointillée rouge) des deux sous-réseaux, A et B, constitués de bandes alternées dans la région de coexistence du plateau, pendant le refroidissement (a) et le chauffage (b), et la fraction HS totale, n_{HS}^{tot} (courbe continue noire), pour $B = 2.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ et $A = 100 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$. Les bandes alternées se situent le long de la direction x lors du refroidissement et suivant la direction y au cours du chauffage, et sont caractérisées par leur paramètre d'ordre $n_{HS}^{A,m}$ et $n_{HS}^{B,m}$ où $m = x, y$, indique la direction des bandes. De nettes brisures de symétrie apparaissent au point E au refroidissement et au point G au chauffage.

4.4.3 . DIAGRAMME DE PHASE

Le diagramme de phase correspondant au cas présent, $A \ll B$, est présenté dans la figure 4.12. Il montre des tendances très proches de celle de la figure 4.7, avec l'existence de plusieurs régions en fonction de la valeur du paramètre B . On note lorsque (i) $B < 0,75.10^4$ une stabilisation d'une transition continue. Au-delà du point P_1 , dans l'intervalle $0,75.10^4 < B < 1,5.10^4$ (ii), il apparaît deux transitions graduelles consécutives (lignes continues), avec leurs températures de transition correspondantes T_1 et T_2 . Dans cette zone, les configurations de spins sont sous forme de rayures (bandes) ramifiées. Dans l'intervalle $1,5.10^4 < B < 2,5.10^4$, où on a une transition de premier ordre suivie d'une transition continue, la branche inférieure (T_1) se scinde en deux branches au point critique, P_2 de coordonnées $(1,5.10^4, 60 \text{ K})$, formant T_1^+ et T_1^- (zone bistable), correspondant aux températures de transition limites de l'hystérésis thermique. Au point P_4 , la branche T_1^- disparaît. Au-dessus point critique, P_3 de la branche supérieure se

situant aux coordonnées $(2, 5 \cdot 10^4, 125)$ apparaît une deuxième région bistable de l'hystérésis (entre T_2^- et T_2^+). Dans cette région où $3 \cdot 10^4 < B < 5 \cdot 10^4$ (iv), on a une transition du premier ordre incomplète avec des rayures fortement ordonnées.

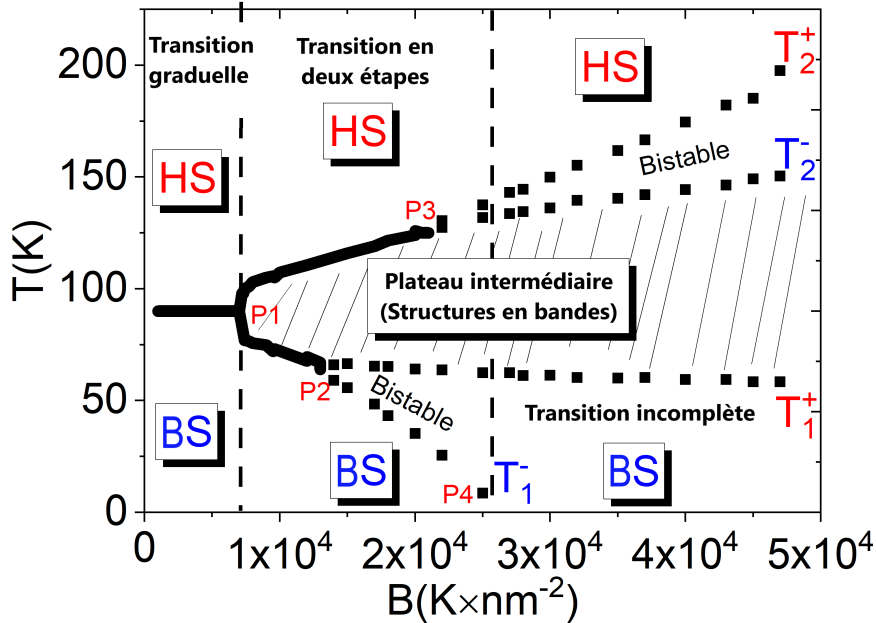


Figure 4.12-Diagramme de phase dans l'espace des coordonnées, température vs constante élastique p_v , ($A \ll B$), montrant des tendances similaires à celle de la figure 4.8, où $B \ll A$. La zone hachurée représente la région de l'existence de plateau avec apparition de bande alterné HS-BS.

4.5 . COMPÉTITION ENTRE LES INTERACTIONS PV ET SV : CAS DES TRANSITIONS MULTIPLES

Pour aller plus loin dans l'analyse des propriétés thermiques de notre système à transition de spin homogène 2D, nous avons étudié également le cas où les interactions antiferroélastiques p_v et s_v à courte portée, $A \left(\frac{\delta R}{4}\right)^2$ et $2B \left(\frac{\delta R}{4}\right)^2$, ont le même ordre de grandeur et sont en compétition avec l'interaction ferroélastique à longue portée émanant de l'énergie du champ ligand $h = \frac{1}{2} (\Delta - k_B T \ln g) - 4m \left(\frac{\delta R}{4}\right)^2 (A + 2B)$ où m est l'aimantation moyenne par site.

Comme on peut facilement le constater, l'existence d'interactions antiferroélastiques p_v et s_v au niveau de l'Hamiltonien provoque déjà de la frustration dans le système 2D puisque les interactions p_v ont tendance à stabiliser des structures en damier, tandis que les interactions s_v stabilisent des structures en bandes (rayures) ferroélastiques à 1D couplées de manière antiferroélastique conduisant à une alter-

nance de bandes HS et BS horizontales ou longitudinales.

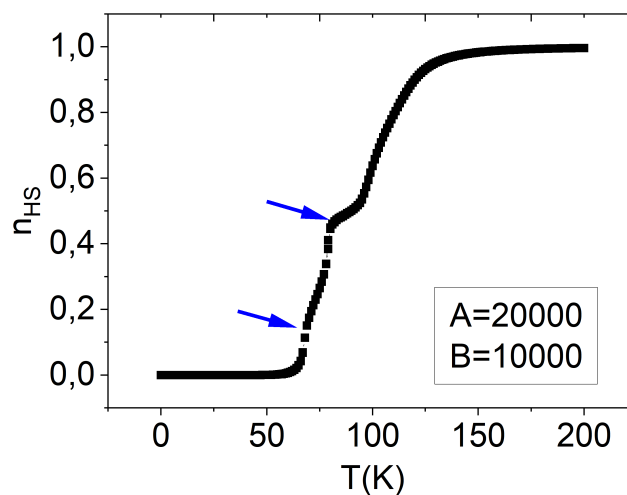
En plus, de ces deux contributions, la présence d'ordre à longue portée ajoute de la complexité au problème. En outre, la compétition entre les trois contributions ci-dessus donne lieu à de nombreux comportements qui sont résumés dans les figures ci-dessous, où les dépendances thermiques de la fraction HS, n_{HS} , et celle des corrélations spin-spin moyennes pv et sv, $\langle S_i S_j \rangle$ et $\langle S_i S_k \rangle$, ainsi que les organisations spatiales des états de spin le long des branches de transition thermique, sont présentées.

Comme précédemment, toutes les simulations MC sont effectuées en partant d'un état HS initial, où tous les spins sont fixés à +1 et toutes les distances à 1, 2 nm.

4.5.1 . CAS $A=2B$

Nous avons d'abord commencé les simulations avec des valeurs relativement faibles des constantes élastiques pv et sv, en prenant $A = 2B = 2.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, afin d'avoir la même contribution énergétique des deux interactions à courte portée.

Les résultats de l'évolution thermique de la fraction HS n_{HS} , et des corrélations spin-spin moyennes pv et sv sont résumées dans les figures 4.13a et 4.13b, qui présentent une transition de spin en trois étapes où toutes les transformations sont graduelles, avec la présence d'un plateau clair autour de $n_{HS} = 0,5$ dans l'intervalle de température 90 – 100 K ($\langle S_i S_k \rangle$ tend vers 1 et $\langle S_i S_j \rangle$ vers 0) et d'une petite irrégularité à $n_{HS} \sim 0,2$ correspondant à $T = 72 \text{ K}$. Les images du réseau associées à l'organisation spatiale des états de spin (figure 4.13c), dans la région du plateau à $n_{HS} = 0,5$ ($T = 90 \text{ K}$), montrent une formation de labyrinthes, liée généralement aux interactions sv dominantes stabilisées par l'ordre élastique à longue portée. En revanche, pour $n_{HS} \sim 0,2$ ($T = 72 \text{ K}$), on observe plutôt une formation d'ordre ferro-antiferro alterné avec la présence de désordre.



(a)

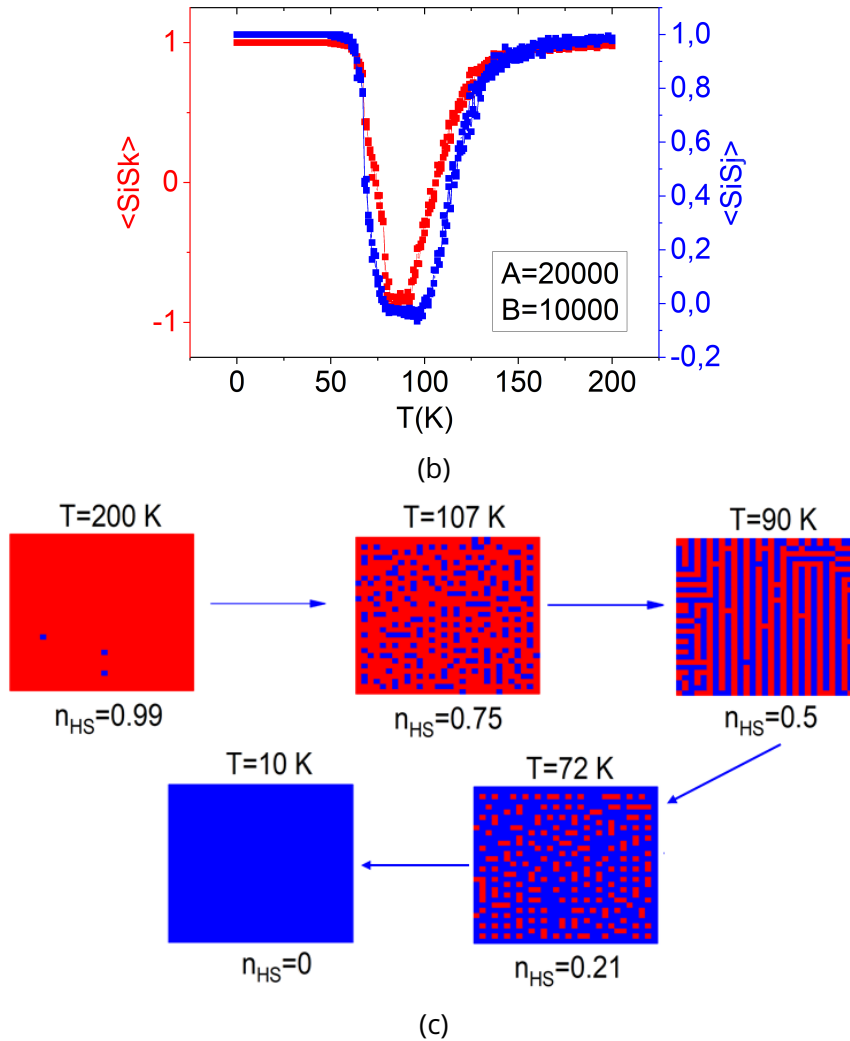


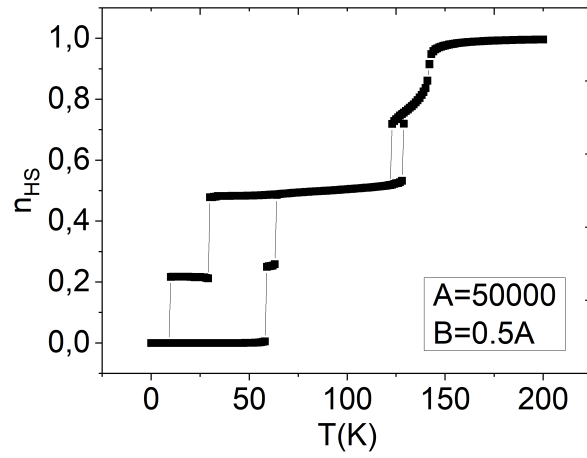
Figure 4.13 – Dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , montrant une transition en trois étapes avec une légère bosse autour de $n_{HS} = 0,2$ et un plateau intermédiaire à $n_{HS} = 0,5$. (b) Dépendance thermique des corrélations spin-spin moyennes associées aux sites pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), (c) évolution spatio-temporelle des sites HS et BS pour différentes températures au cours de la transition de spin. Les structures en labyrinthes sont obtenues à 90 K, au niveau du plateau. Les valeurs des constantes élastiques utilisées pour les simulations sont : $A = 2B = 2.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$. Tous les autres paramètres restent inchangés.

4.5.2 . TRANSITIONS EN TROIS ÉTAPES

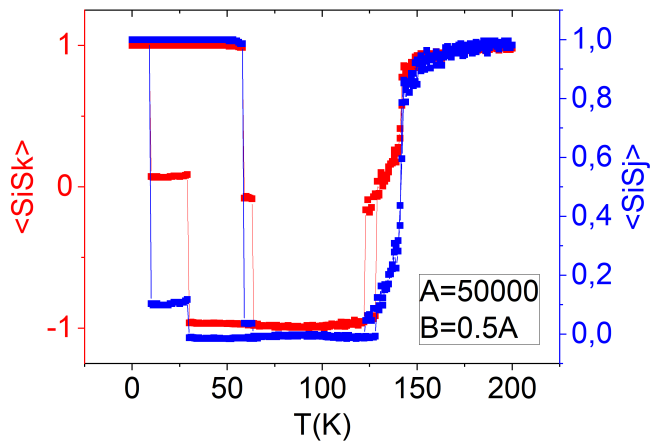
En augmentant les constantes élastiques pv et sv ($A = 5.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$) tout en gardant $A = 2B$, nous obtenons ainsi $J_{pv} = J_{sv}$ [équation (4.2)]. Les résultats des simulations sont résumés sur la figure 4.14. Le comportement faible-

ment trois étapes précédentes de la figure 4.13a est amélioré, avec des plateaux plus grands, et les deux transitions graduelles précédentes deviennent maintenant du premier ordre avec une hystérésis thermique. Globalement, la transformation des états HS en BS s'accompagne de la présence de trois plateaux situés à $n_{HS} \sim \frac{3}{4}$, $n_{HS} \sim \frac{1}{2}$ et $n_{HS} \sim \frac{1}{4}$. Dans ces plateaux, les corrélations spin-spin moyennes pv et sv correspondantes ($\langle S_i S_j \rangle$, $\langle S_i S_k \rangle$), représentées sur la figure 4.14b, sont respectivement égales à $(0, 0)$ pour $n_{HS} = \frac{3}{4}$, $(0, -1)$ pour $n_{HS} = \frac{1}{2}$ et $(0, 0)$ pour $n_{HS} = \frac{1}{4}$. En effet, au cours du chauffage en partant de l'état BS, on rencontre le premier plateau intermédiaire à $n_{HS} = \frac{1}{4}$, qui rappelle la petite bosse apparue sur la branche de refroidissement de la Fig. 4.13a. De plus, l'analyse de la distribution spatiale des états de spin (figure 4.14c) montre que lors de la première transition de l'état HS à l'état intermédiaire (en refroidissement) ($n_{HS} = \frac{3}{4}$), la phase BS émerge en formant une structure en damier de type antiferromagnétique caractérisée par la présence de désordre due aux fluctuations thermiques, car la transition apparaît autour de 129 K. Ainsi les phases BS apparaissent en formant des chaînes incomplètes de type "antiferromagnétique" coexistant avec des chaînes HS de type "ferromagnétique" distribuées le long des directions x et y avec la présence de défauts d'antiphase. En revanche, dans le deuxième plateau, situé à $n_{HS} = \frac{1}{2}$ (voir image à $T = 90$ K), on note la présence d'une auto-organisation spatiale avec des structures en bandes HS coexistant avec des bandes BS bien ordonnées, orientées suivant la direction x au chauffage ou suivant la direction y au refroidissement. Par conséquent, on peut dire qu'au cours du chauffage, le système a tendance à stabiliser une organisation ferroélastique des états de spin le long de la direction x et antiferroélastique le long de la direction y , tandis qu'au refroidissement, il privilégie une organisation ferroélastique des états de spin le long de la direction y et antiferroélastique le long la direction x , même si aucune anisotropie au niveau des interactions n'a été introduite dans l'Hamiltonien. Il est intéressant de noter, ce type d'auto-organisation spatiale sous forme de bandes alternées HS/BS ferroélastiques suivant la direction x ou la direction y est clairement le résultat d'une optimisation à l'échelle macroscopique d'un profil d'interactions compétitives ayant lieu à l'échelle microscopique. On peut donc véritablement parler d'un effet d'émergence au sens des structures dissipatives observées dans les modèles de Turing [35].

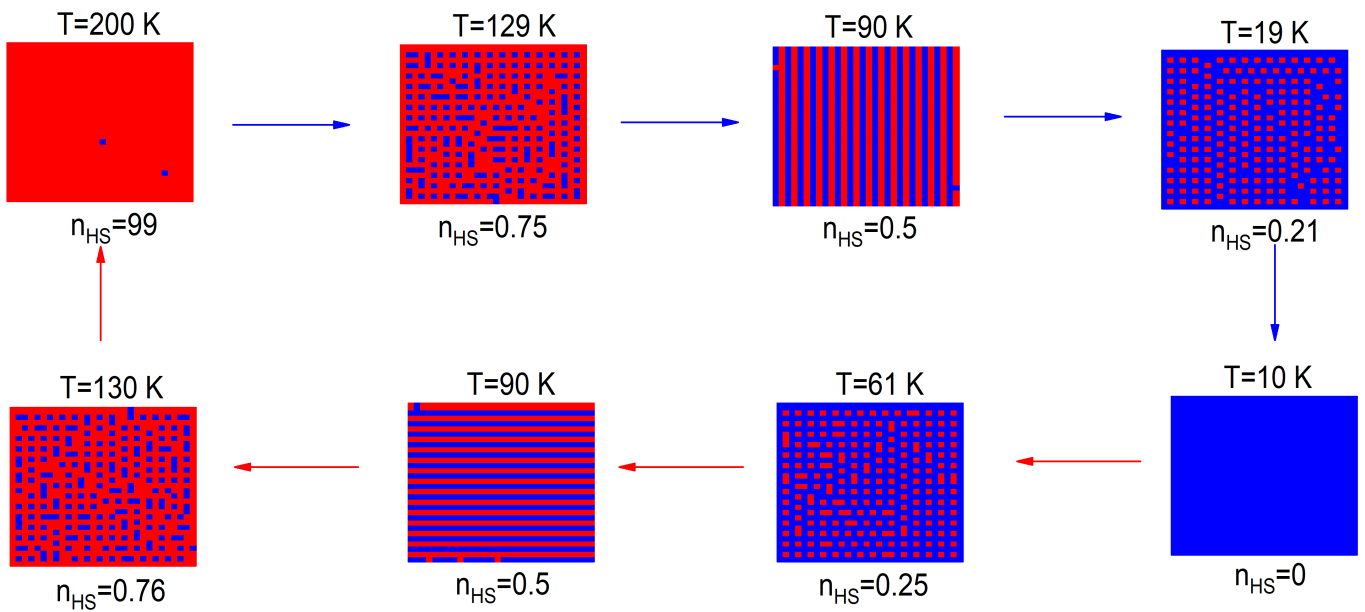
Au chauffage, le premier palier atteint à $n_{HS} = 0,25$ montre à 61 K, une organisation différente de celle obtenue à 90 K au cours du refroidissement. En effet, ici le système s'auto-organise en alternant, suivant les directions y et x , des chaînes BS et HS-BS ordonnées. Il est facile de vérifier que cet état ordonné conduit à la fraction HS, $n_{HS} = \frac{\frac{N}{2} \times \frac{N}{2}}{N^2} = \frac{1}{4}$. A 90 K, (figure 4.14c) l'organisation spatiale des états de spins est faite de bandes HS et BS alternées de type ferromagnétique similaires à celles obtenues à 90 K au cours du refroidissement. Il en est de même dans le plateau à 130 K, où l'on retrouve la même structure en refroidissement à 129 K.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.14 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) des corrélations spin-spin moyennes pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), montrant des transitions en trois étapes composées de deux transitions du premier ordre et d'une transition graduelle. (c) Evolution spatio-temporelle montrant l'organisation spatiale des états de spin au niveau du plateau. Une auto-organisation claire des états HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) à $n_{HS} = 0,8, 0,5$ et $0,25$ apparaît dans les plateaux au cours du chauffage et au cours du refroidissement. Les valeurs des paramètres de simulations sont les mêmes que celles des figures 4.13a-4.13c sauf pour les constantes élastiques pv, $A = 5.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et sv, $B = 0,5 \times A$.

4.5.3 . TRANSITION EN QUATRE ÉTAPES

Enfin, les dernières simulations de cette étude concernent le cas où $A \neq 2B$ induisant ainsi une différence de contributions énergétiques entre les interactions à courte portée pv et sv. Pour cela, on a considéré d'abord, le cas $A = 6.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$ et on a pris $B = 0,23A$. Encore une fois, les simulations sont effectuées en partant de l'état HS, puis on refroidit le système en utilisant la même procédure MC décrite précédemment.

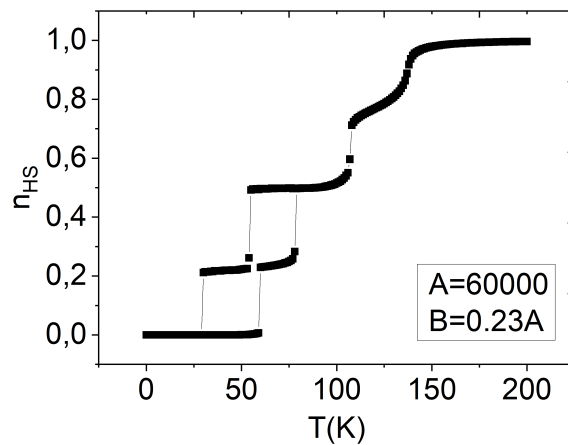
Les résultats obtenus (résumés dans la figure 4.15) montrent une transition thermique de l'état HS vers l'état BS plus complexe avec une transformation en quatre étapes où toutes les transitions sont du premier ordre. En comparant les largeurs des plateaux intermédiaires avec celles obtenues précédemment à $n_{HS} = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$, on constate que ces dernières sont nettement plus marquées. Lorsqu'on part de l'état HS, comme représenté sur les figures 4.15a et 4.15b, un premier plateau apparaît à $n_{HS} \sim 0,8$ avec une organisation des états de spin (Fig. 4.15c) faite de bandes HS alternées avec des clusters de bandes antiferro HS-BS, qui apparaissent à la fois suivant les directions x et y à cause des effets entropiques. Cela conduit à l'apparition de parois d'antiphase, en particulier au centre du réseau.

Le deuxième plateau est atteint lors du refroidissement à 87 K. Là, $n_{HS} = \frac{1}{2}$, et l'auto-organisation se fait à travers une structure HS et BS en damier avec un peu de désordre dû à l'existence de défauts d'antiphase HS constitués de deux sites HS pv, qui ont tendance à s'organiser en bandes ferro-élastique à 1D, comme le montre clairement l'image correspondante à $T = 87 \text{ K}$ (figure 4.15c). En abaissant la température, le système atteint le troisième plateau à $n_{HS} = \frac{1}{4}$. L'organisation spatiale des états de spin est faite de bandes alternées BS et de bandes antiferro HS-BS qui apparaissent à la fois dans les directions x et y avec des défauts d'antiphase déjà apparus à 121 K (image correspondante à 39 K).

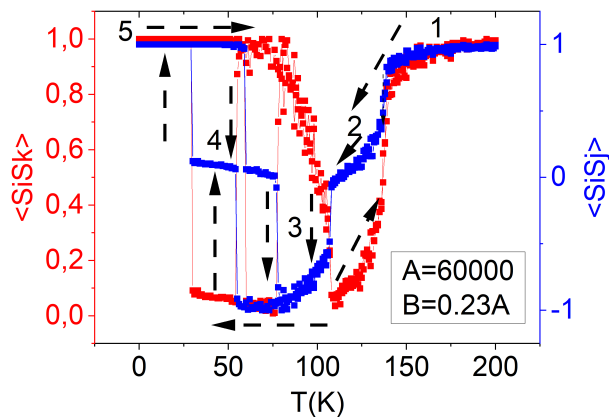
Au cours du chauffage, la fraction HS se convertit de 0 à $n_{HS} = \frac{1}{4}$ à 64 K, correspondant à l'apparition du plateau. La distribution spatiale des états de spin dans cette phase intermédiaire est présentée dans la configuration donnée à $T = 64 \text{ K}$ (figure 4.15c). On voit aisément que cette auto-organisation apparaît comme un

miroir de celle stabilisée au cours du chauffage à 115 K, où les bandes ferro HS deviennent maintenant BS. Ces remarques s'appliquent également aux deux autres plateaux, où l'existence de défauts d'antiphase ferro apparaît également.

En diminuant la valeur de la constante élastique A et en augmentant un peu le rapport B/A , de façon à avoir $A = 5.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et $B = 0,28 \times A$, il ressort des simulations MC que des transitions en plusieurs étapes (figure 4.16a) mélangeant des transitions graduelles et du premier ordre [18]. Dans ce cas, les dépendances thermiques des corrélations spin-spin moyennes $\langle s_i s_k \rangle$ et $\langle s_i s_j \rangle$ (figure 4.16b) présentent un comportement complexe, qui peut être compris en examinant l'organisation spatiale du système au cours de la transition thermique. Une remarque importante porte ici sur l'émergence de structures alternées HS, BS ferro à 1D ($T = 90 \text{ K}$, $n_{HS} = 1/2$) qu'on a caractérisées précédemment comme l'expression de la présence d'interactions antiferro $\langle s_i s_j \rangle$ (figure 4.16c). La réapparition de ces motifs est difficile à prévoir puisque le rapport B/A est plus grand que sur la figure 4.15a, bien qu'on ait diminué la valeur de la constante élastique A .



(a)



(b)

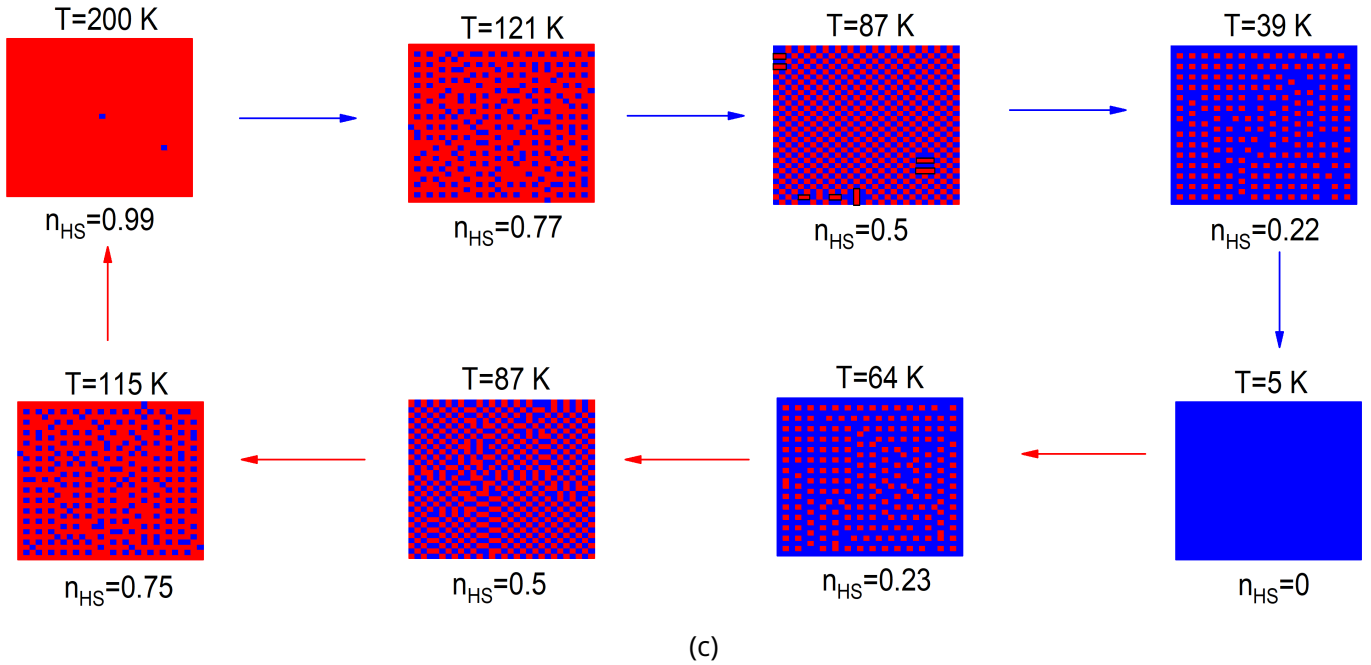
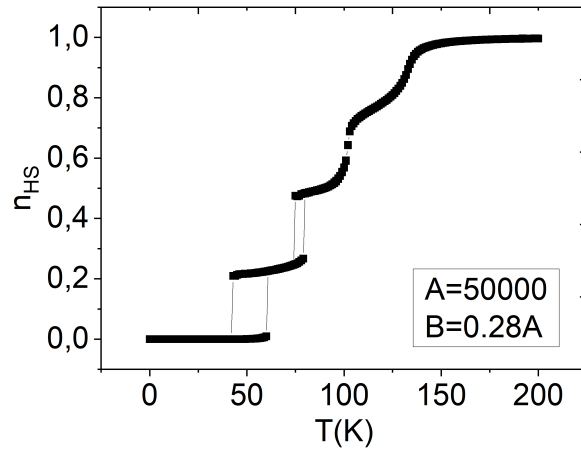
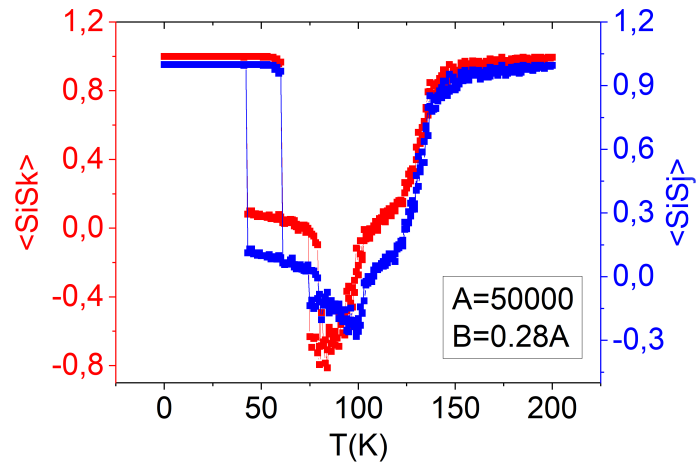


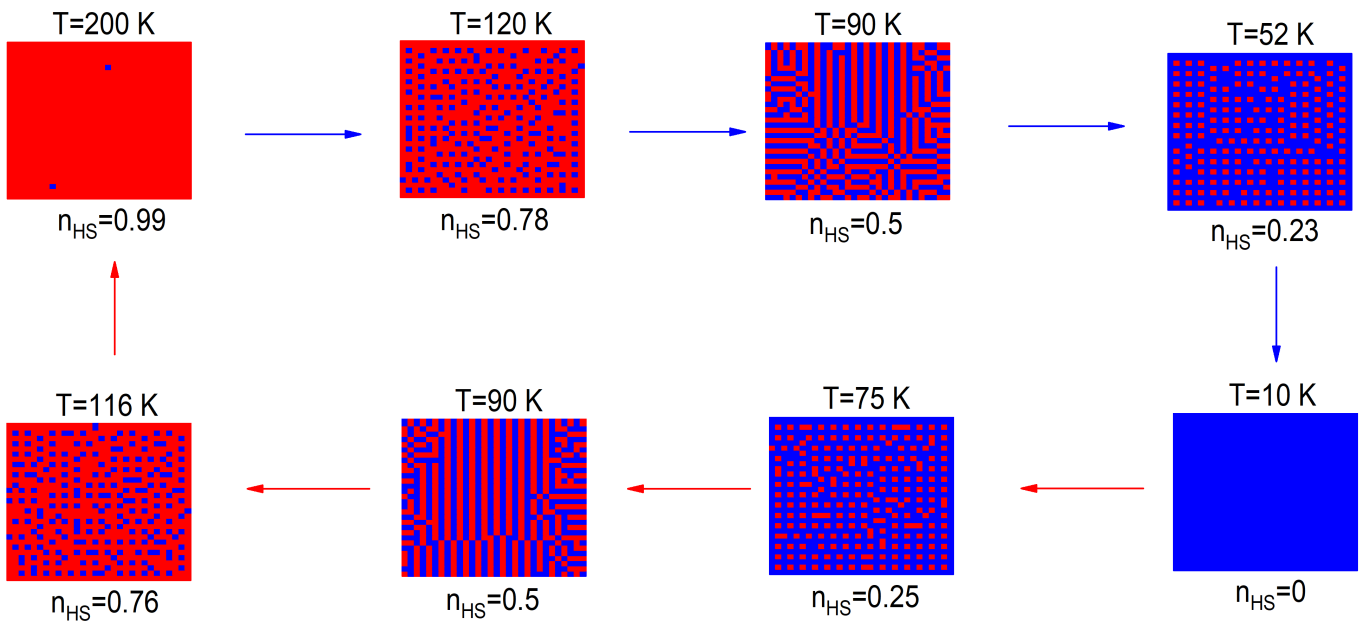
Figure 4.15-Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) des corrélations spin-spin moyennes $p_v, \langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et $s_v, \langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), montrant des transitions en quatre étapes composées d'une transition graduelle et de trois transitions du premier ordre au chauffage et au refroidissement. (c) Evolution spatio-temporelle montrant l'organisation spatiale des états de spin au niveau des plateaux. Une auto-organisation claire des états HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) à $n_{HS} = 0, 8, 0, 5$ et $0, 25$ apparaît dans les plateaux au cours du chauffage et au cours du refroidissement. Les valeurs des paramètres de simulations sont les mêmes que celles des figures 4.13a-4.13c à l'exception des constantes élastiques $p_v, A = 6.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et $s_v, B = 0, 23 \times A$.



(a)



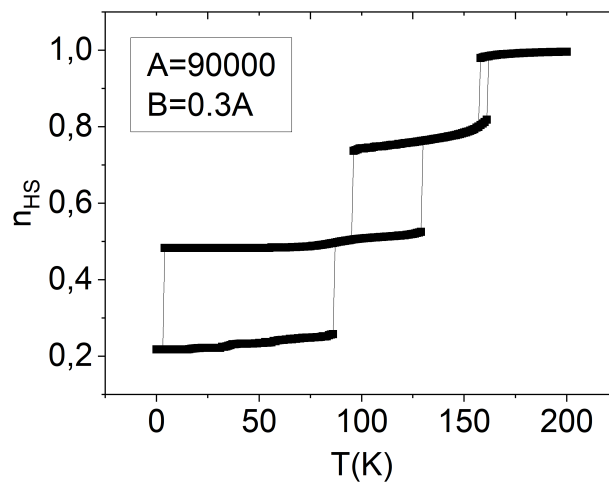
(b)



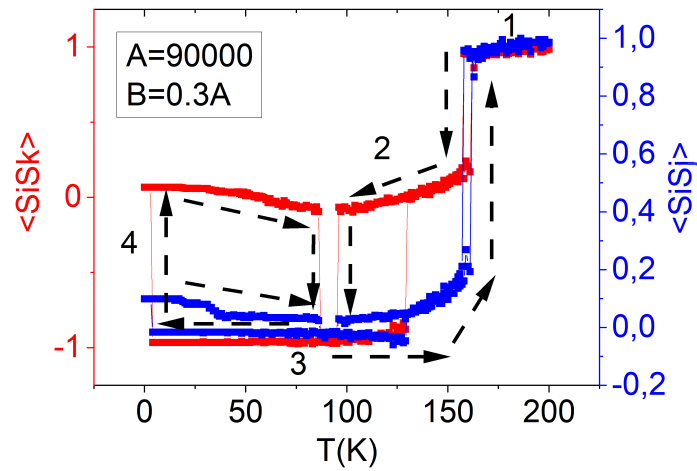
(c)
193

Figure 4.16 – Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) des corrélations spin-spin moyennes pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), montrant des transitions en quatre étapes composées de deux transitions graduelles et de deux transitions du premier ordre au chauffage et au refroidissement. (c) Evolution spatio-temporelle montrant l'organisation spatiale des états de spin au niveau des plateaux. Une auto-organisation claire des états HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) à $n_{HS} = 0,8, 0,5$ et $0,25$ apparaît dans les plateaux au cours du chauffage et au cours du refroidissement. Les valeurs des paramètres de simulations sont les mêmes que celles des figures 4.13a-4.13c à l'exception des constantes élastiques pv, $A = 5.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et sv, $B = 0,28 \times A$.

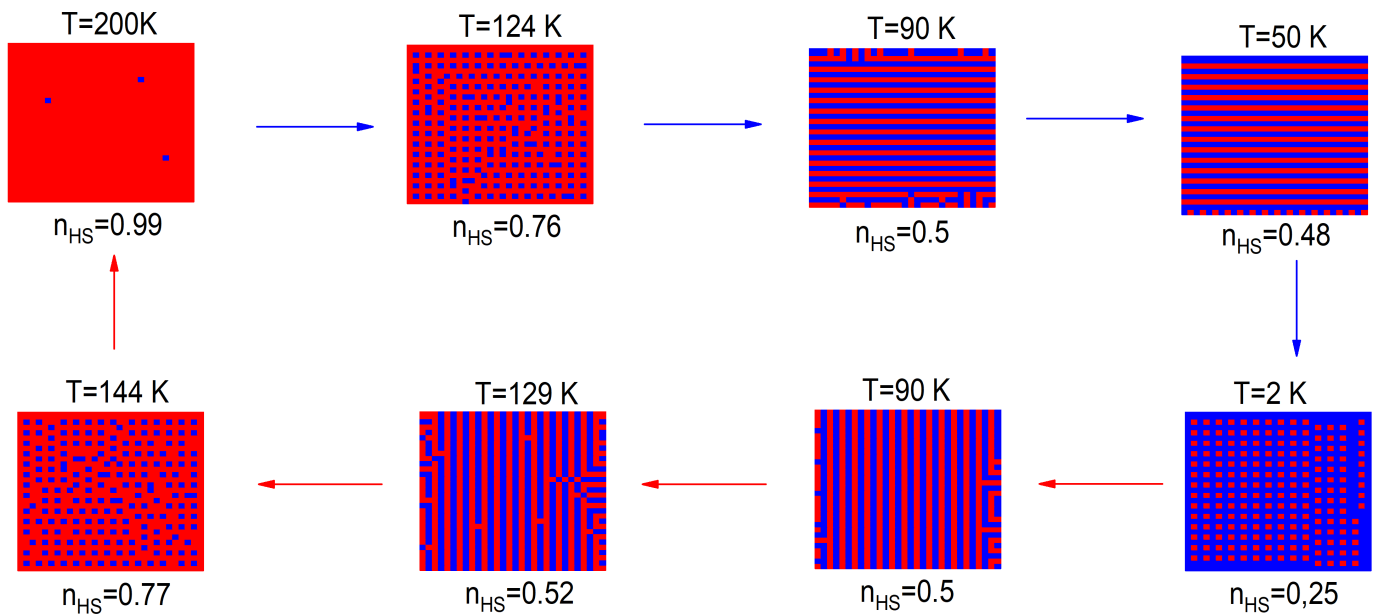
En continuant à augmenter les constantes élastiques pv et sv, une transition de phase incomplète est trouvée lors du refroidissement à partir de l'état HS (figure 4.17a). La fraction haut spin atteint la valeur de $n_{HS} = 0,25$ à basse température. Comparé à la figure 4.16a, l'augmentation de la constante élastique suivant la diagonale entraîne l'augmentation de l'ordre au niveau du plateau, comme indiqué par la corrélation spin-spin moyenne (figure 4.17b) et les images du réseau (figure 4.17c). En particulier, à $T = 90$ et 50 K correspondant au deuxième plateau ($n_{HS} = 0,5$), des bandes horizontales HS et BS bien organisées et régulières, mais incomplètes, alternent avec la présence de bandes verticales partant principalement des bords qui rentrent en compétition avec la configuration précédente, provoque le glissement des chaînes entre elles ("gliding"). D'autre part, l'organisation des états de spin à 2 K , bien que similaire à celle à 75 K au cours du chauffage de la figure 4.16c, montre un niveau d'ordre plus élevé avec une alternance des chaînes ferro et antiferro suivant les deux directions du réseau.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.17 - Dépendance thermique (a) de la fraction HS, n_{HS} et (b) des corrélations spin-spin moyennes pv, $\langle S_i S_j \rangle$ (courbe bleue) et sv, $\langle S_i S_k \rangle$ (courbe rouge), montrant des transitions de spin à trois étapes incomplètes composées de trois transitions du premier ordre consécutives accompagnées d'hystérésis et avec une fraction HS résiduelle à basse température égale à $n_{HS} = 0,25$. (c) Evolution spatio-temporelle montrant l'organisation spatiale des états de spin au niveau des plateaux. Une auto-organisation claire des états HS (carrés rouges) et BS (carrés bleus) à $n_{HS} = 0,75, 0,5$ et $0,25$ apparaît dans les plateaux au cours du chauffage et au cours du refroidissement. Les valeurs des paramètres de simulations sont les mêmes que celles des figures 4.13a-4.13c à l'exception des constantes élastiques pv, $A = 9.10^4 \text{ K} \times \text{nm}^{-2}$, et sv, $B = 0,3 \times A$.

4.6 . CONCLUSION

En résumé, nous avons étudié les propriétés thermiques et spatio-temporelles d'un système spin-réseau 2D à l'aide d'un modèle électroélastique homogène. Nous avons montré que l'approche consistant à considérer dans le modèle électroélastique initial les constantes élastiques indépendantes des états de spin, et utiliser l'approximation du paramètre de réseau homogène, simplifie considérablement le traitement du modèle. En effet, la relaxation mécanique devient analytique et le modèle original se transforme naturellement en un modèle de type Ising avec des interactions ferroélastiques et antiferroélastiques proches et seconds voisins, combinées à une interaction à longue portée de type champ moyen. D'une certaine manière, ce traitement homogène permet d'expliquer l'origine physique du modèle habituel de type Ising utilisé pour décrire les propriétés thermiques des matériaux à TS. De plus, ce traitement a permis d'identifier l'origine élastique des interactions à courte portée ainsi que celle du couplage à longue portée. Ainsi, la contribution à longue portée a tendance à stabiliser les états ferroélastiques ordonnés HS ou BS, alors que la contribution à courte portée pv et sv conduit à des structures antiferroélastiques suivant les directions x et y , et suivant les diagonales, respectivement. Il est intéressant de noter que la coexistence d'interactions de type ferro à longue portée et antiferro à courte portée (pv et sv) en compétition génère une frustration élastique intrinsèque dans le réseau, entraînant l'impossibilité de réaliser simultanément un ordre antiferroélastique suivant les directions pv et sv. Cette frustration crée une compétition énergétique entre les énergies élastiques suivant x et y d'une part et suivant les diagonales d'autre part. Les paramètres pertinents pour contrôler ces énergies en compétition sont les constantes élastiques pv et celles suivant les diagonales (sv), dont la variation a conduit à l'obtention d'une riche variété de comportements thermiques de la fraction haut spin, tels que les transitions à deux et à plusieurs étapes (trois et quatre étapes) avec des auto-organisations complexes des états de spin au niveau des plateaux. Parmi celles-ci, des organisations en motifs de type damier et des motifs de type bandes (rayures) ont été obtenus. Ces derniers peuvent être constitués de bandes HS (ou BS) de type ferro alternées ou des bandes (HS ou BS) de type ferro alternées avec des chaînes de type antiferro. Il est intéressant de comparer la présente démarche avec celle qui a été suivie dans le premier modèle développé par l'équipe pour expliquer la frustration élastique dans les matériaux à TS [27, 36], et qui a permis de produire des transitions en plusieurs étapes en utilisant un concept différent. En effet, si dans ce précédent traitement un paramètre de frustration extrinsèque a été introduite pour moduler les paramètres du réseau. Dans le cas présent aucune frustration n'a été introduite à la main. Celle-ci est intrinsèque (inhérente) au modèle, et elle est modulée par les constantes élastiques des proches et seconds voisins.

Bibliographie

- [1] M. Ndiaye, N. E. I. Belmouri, J. Linares, and K. Boukheddaden, "Elastic origin of the unsymmetrical thermal hysteresis in spin crossover materials : Evidence of symmetry breaking," *Symmetry*, vol. 13, no. 5, 2021.
- [2] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, "Electro-elastic modelling of the two-step high-spin to low-spin relaxation with transient self-organized spin states in 2D spin crossover solids," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 1, p. 014004, 2020.
- [3] P. D. Lévy, J.-C. S., "Vortex Lines in Three-Dimensional Magnetic Nanodots by Langevin Simulation," in *Magnetic Structures of 2D and 3D Nanoparticles*. Jenny Stanford Publishing, 2016.
- [4] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi, "Molecular spin crossover phenomenon : recent achievements and prospects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 3313–3335, 2011.
- [5] 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.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [7] 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.
- [8] B. Weber, W. Bauer, and J. Obel, "An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 52, pp. 10 098–10 101, 2008.
- [9] K. Dankhoff, C. Lochenie, and B. Weber, "Iron(II) spin crossover complexes with 4,4'-dipyridylethyne-crystal structures and spin crossover with hysteresis," *Molecules*, vol. 25, no. 3, 2020.

- [10] Y. M. Klein, N. F. Sciortino, F. Ragon, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, and S. M. Neville, "Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D Hofmann-type coordination polymer," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 3838–3840, 2014.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, and P. Gütllich, "On the nature of the plateau in two-step dinuclear spin-crossover complexes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, no. 5, pp. 1291–1298, 2004.
- [15] 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.
- [16] W. Liu, Y.-Y. Peng, S.-G. Wu, Y.-C. Chen, M. N. Hoque, Z.-P. Ni, X.-M. Chen, and M.-L. Tong, "Guest-switchable multi-step spin transitions in an amine-functionalized metal–organic framework," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 47, pp. 14 982–14 986, 2017.
- [17] 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, 2019.
- [18] J. Cruddas, G. Ruzzi, and B. J. Powell, "Spin-state smectics in spin crossover materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 18, p. 185102, 2021.
- [19] N. Ortega-Villar, M. Munoz, and J. Real, "Symmetry Breaking in Iron(II) Spin-Crossover Molecular Crystals," *Magnetochemistry*, vol. 2, no. 1, p. 16, 2016.
- [20] E. Trzop, D. Zhang, L. Pineiro-Lopez, F. J. Valverde-Munoz, M. Carmen Munoz, L. Palatinus, L. Guerin, H. Cailleau, J. A. Real, and E. Collet, "First step

- towards a devil's staircase in spin-crossover materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 30, pp. 8675–8679, 2016.
- [21] D. I. Khomskii and U. Löw, "Superstructures at low spin–high spin transitions," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 184401, May 2004.
- [22] J. Wajnflasz and R. Pick, "Transitions low spin-high spin dans les complexes de Fe^{2+} ," *Journal de Physique Colloques*, vol. 32, no. C1, pp. C1–91–C1–92, 1971.
- [23] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-induced electronic changes in compounds of iron," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, 1972.
- [24] T. D. Roberts, C. M. Pask, I. Capel Berdiell, F. Tuna, and M. A. Halcrow, "Exploring the influence of counterions on a hysteretic spin-transition in isomorphous iron(II) complex salts," *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, pp. 16 353–16 362, 2022.
- [25] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, and B. Weber, "1D iron(II) spin crossover coordination polymers with 3,3'-azopyridine - kinetic trapping effects and spin transition above room temperature," *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 5389–5395, 2015.
- [26] H. Fourati, M. Ndiaye, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S. Pillet, and K. Boukheddaden, "Light-induced thermal hysteresis and high-spin low-spin domain formation evidenced by optical microscopy in a spin-crossover single crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 174436, 2022.
- [27] 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.
- [28] M. M. Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, and S. Triki, "Hidden hysteretic behavior of a paramagnetic iron(II) network revealed by light irradiation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, no. 3-4, pp. 305–313, 2018.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] P. Gütllich, V. Ksenofontov, and A. B. Gaspar, "Pressure effect studies on spin crossover systems," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17, pp. 1811–1829, 2005.
- [32] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, "Pressure-induced multi-step and self-organized spin states in an electro-elastic model for spin-crossover solids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, pp. 12 870–12 889, 2022.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.

CHAPITRE 5

HYSTÉRÉSIS THERMIQUE INDUITE PAR LA LUMIÈRE ET FORMATION DE DOMAINES HS ET BS MIS EN ÉVIDENCE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DANS UN MONOCRISTAL À TRANSITION DE SPIN

Adapté de l'article "H. Fourati, M. Ndiaye, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S. Pillet, K. Boukheddaden, Light-Induced Thermal Hysteresis and High-Spin Low-Spin Domain Formation Evidenced by Optical Microscopy in a Spin-Crossover Single Crystal. *Journal of Physical Review B* 105, 174436 (2022)"

5.1 . INTRODUCTION

À l'état solide, les matériaux à TS peuvent basculer entre deux états de spin HS et BS sous l'effet de diverses perturbations extérieures telles que la température, la pression, la lumière [1–5], etc. La transition de spin s'accompagne d'une variation importante de propriétés physiques (aimantation, couleur, volume, etc.) qui peuvent être suivies par plusieurs techniques telles que la spectroscopie Mössbauer, la diffraction des rayons X, l'absorption optique, la spectroscopie Raman et infrarouge, la microscopie optique (MO), la calorimétrie [6–21], etc. La littérature des matériaux à TS est très riche et montre plusieurs types de comportements thermiques de la fraction HS, n_{HS} , qui constitue le paramètre d'ordre décrivant la transition de spin. À partir de cette littérature, on peut classer les matériaux à TS selon leurs comportements thermiques qui permettent d'identifier (i) les matériaux à TS non coopératifs, c'est-à-dire le cas où la fraction HS évolue progressivement avec la température suivant une distribution de Boltzmann [22, 23], (ii) les systèmes fortement coopératifs, présentant une transition du premier ordre accompagnée d'une large hystérèse thermique [24–26], et (iii) d'autres subissant des transitions incomplètes ou en plusieurs étapes, où la dépendance thermique de la fraction HS passe par des plateaux [27–30]. Il est important de noter que dans le cas des transitions de spin incomplètes [16], le plateau intermédiaire piégé à basse température, contenant un mélange ou une structure ordonnée de phase HS et BS, pourrait être le résultat d'un piégeage cinétique lors du processus de refroidissement [31]. En revanche, dans le cas des transitions multi-étapes, à l'exception du cas trivial de la présence de sites intrinsèques de fer inéquivalents dans le réseau

[16], il peut être le résultat d'interactions élastiques antagonistes compétitives produisant une frustration élastique [32] dans le système, conduisant à l'émergence de plateaux à la transition avec des états de spin spatialement auto-organisés. Le chapitre 4 de la thèse a été en partie consacré à cette problématique.

Du point de vue théorique, de nombreux modèles sont utilisés pour décrire le phénomène de transition de spin, parmi lesquels les modèles microscopiques [33–35] tels que le modèle électroélastique qui prend en compte les déformations du réseau accompagnant la transition de spin [36]. En effet, la commutation des états de spin crée des déformations locales qui se propagent dans tout le réseau du fait à la fois de leur interférence et de leur réflexion à la surface libre du système. Ceci est à l'origine des interactions élastiques à longue portée. Une visualisation complète des processus de TS dans diverses conditions de température et d'irradiation optique a été fournie par des études de microscopie optique (MO) [37]. En particulier, les études en MO réalisées sur les monocristaux à TS bistables, qui ont démontré que la variation brusque du volume global à la transition, provoque une dégradation irréversible des cristaux à l'échelle macroscopique [12]. En revanche, pour les monocristaux robustes impliquant la moitié de la transition de spin, par exemple, ou d'autres systèmes dans lesquels des variations anisotropes des paramètres du réseau ont lieu à la transition, il a été révélé une nucléation sous forme d'un seul domaine au cours de la dynamique spatio-temporelle de la transition entre les états HS et BS [14–17, 38, 39]. Une caractéristique importante des matériaux à TS concerne leur bistabilité photo-induite, qui permet une nouvelle voie de conversion entre les états de spin HS et BS, un phénomène qui est basé sur l'effet de piégeage de l'état de spin excité induit par la lumière (LIESST=light-induced excited spin state trapping). Ce processus moléculaire unique confère aux matériaux solides de nouvelles propriétés hors équilibre qui sont encore à l'étude jusqu'à présent, bien que les premières études sur l'effet LIESST aient été rapportées par Decurtins et al. [40, 41] en 1984 sur le complexe à TS $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Comme il est maintenant bien admis, l'effet LIESST direct consiste en la commutation des molécules BS à très basse température par irradiation généralement de lumière verte à travers un processus Franck-Condon qui se traduit par la population de l'état HS après une relaxation non adiabatique et non radiative des états excités à haute énergie [42, 43] (voir chapitre 1 pour les détails).

Depuis cette découverte, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées dans le domaine des phénomènes photo-induits, ouvrant la voie à la découverte de nouvelles transitions de phase hors d'équilibre, telles que l'effet LITH (light-induced thermal hysteresis), qui consiste à faire émerger une hystérésis thermique à basse température entre les états BS et HS sous irradiation permanente. Cet effet a été observé concomitamment dans les groupes de Bordeaux [44] et de Versailles [45]. Dans la Réf. [45], cet effet a été modélisé et expliqué comme résultant de la compétition entre un processus linéaire aléatoire de photoexcitation moléculaire unique qui peuple les états HS et une relaxation coopérative non

linéaire thermiquement activée, impliquant des barrières d'énergie macroscopiques qui dépendent de manière non linéaire de la fraction HS.

Dans ce contexte, les études expérimentales récentes sur les monocristaux $[\text{Fe}(2\text{-pytz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]].3\text{H}_2\text{O}$ ont montré une transition de spin incomplète entre l'état haut spin (HS) à haute température et l'état intermédiaire HS-BS, où les phases HS et BS coexistent, du fait de l'existence d'une frustration élastique à l'échelle moléculaire due vraisemblablement à la rigidité du système Fe/Pd combinée à des effets cinétiques [46]. A basse température (10 K), grâce à une irradiation dans le proche infrarouge provoquant l'effet LIESST inverse [47], ce système a révélé une commutation efficace de l'état intermédiaire HS-BS vers l'état BS photo-induit de pratiquement 100% [46]. La transition thermique à partir de cet état photo-induit a montré l'existence d'une hystérésis cachée. Des études sous lumière et dans l'obscurité ont permis de démontrer la stabilité de cet état BS caché qui n'est accessible que par la lumière ou sous pression [46, 48, 49].

Dans le présent travail théorique, basé sur ces observations expérimentales, nous avons modélisé ces comportements à l'aide d'une version adaptée du modèle électroélastique incluant les effets photo-induits. Le modèle est résolu par la technique Monte Carlo (MC) dont les taux de transition ont été adaptés pour tenir compte de l'effet de l'excitation lumineuse. En accord avec les études expérimentales de microscopie optique et de photomagnétisme, sur le $[\text{Fe}(2\text{-pytz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]].3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), nous avons pu reproduire l'effet LIESST inverse entre les états intermédiaires HS-BS et BS-BS par simulation MC, révélant ainsi une transformation homogène pour le processus de l'effet LIESST inverse et une transformation sous forme de domaine pour l'effet LITH. Globalement, l'équilibre thermique et l'hystérésis thermique induite par la lumière sont reproduits, en bon accord qualitatif avec les données expérimentales [46].

5.2 . PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET STRUCTURALES DU $[\text{Fe}(2\text{-pytz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]].3\text{H}_2\text{O}$

Les monocristaux $[\text{Fe}(2\text{-pytz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]].3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) sont préparés par diffusion lente, voir la Réf. [16]. L'unité asymétrique du composé (**1**) contient deux ions Fe(II) indépendants, Fe_1 et Fe_2 , situés sur deux positions spéciales (un centre d'inversion pour Fe_1 et un axe double pour Fe_2), un anion $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, deux molécules de 2-pytrz agissant comme ligands terminaux et trois molécules d'eau correspondant au solvant, toutes situées dans des positions générales. Les deux centres métalliques (Fe_1 et Fe_2) sont alternativement liés par les anions $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, agissant avec un mode de coordination tétraponté pour former des couches de coordination neutres bidimensionnelles (2D) de formule chimique $[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$. Ces derniers s'empilent dans la direction $[1\ 0\ -1]$ pour former un réseau cristallin tridimensionnel (3D). Le détail de la synthèse chimique, et les descriptions structurales peuvent être trouvées dans la réf. [16] pour le composé (**1**)

et dans la Réf. [50] pour le complexe isostructural $[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont l'anion $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ est remplacé par $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Les mesures de susceptibilité magnétique ($\chi_M T$) réalisées sur le composé $[\text{Fe}(2\text{-pytz})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans la gamme de température de 2 à 300 K sont données dans la figure 5.1. Au cours du refroidissement de l'état HS ($\chi_M T = 3,22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) vers l'état BS, la susceptibilité magnétique, $\chi_M T$, reste presque constante jusqu'à environ $T = 160 \text{ K}$, à partir de laquelle elle diminue brusquement jusqu'à $1,80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, indiquant la présence d'une transition de phase du premier ordre de l'état HS vers l'état BS incomplète et abrupte. En dessous de 160 K, le produit $\chi_M T$ reste quasiment constant avec une fraction résiduelle d'environ 57% d'ions Fe(II) dans la configuration HS. Cette valeur de $\chi_M T$ est légèrement supérieure à la moitié de la valeur à haute température $3,22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à cause de la présence d'une fraction paramagnétique d'environ 7%, probablement issue d'un petit résidu paramagnétique ou d'une phase partiellement déshydratée [50]. A très basse température, la fraction HS des ions Fe(II) montre un effet habituel appelé le "zero-field splitting" (ZFS) c'est-à-dire un éclatement des niveaux magnétiques de l'état HS ($S = 2, m_s = \pm 2, \pm 1, 0$), due à un terme d'anisotropie de type DS_z^2 , conduisant à une baisse de la susceptibilité $\chi_M T$ jusqu'à $1,25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Au cours du chauffage une légère hystérésis thermique de largeur 3,5 K est mise en évidence autour de $T_{1/2} = 161,5 \text{ K}$ (voir figure en insert de la figure 5.1a), pour une vitesse de balayage de température de $0,4 \text{ K min}^{-1}$ [16].

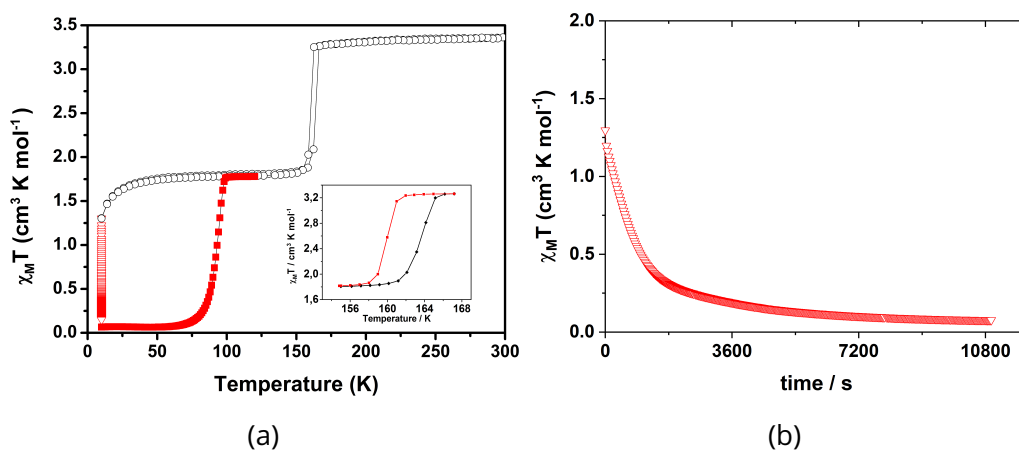


Figure 5.1 – Évolution thermique du produit $\chi_M T$ de la haute température à la basse température dans l'obscurité (○) et sous irradiation lumineuse rouge (▽) ($\lambda = 830 \text{ nm}$, $P = 6 \text{ mW}$) à $T = 10 \text{ K}$, le (■) est la relaxation thermique dans l'obscurité avec une vitesse de chauffage de $0,4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. La figure en insert représente un agrandissement du cycle d'hystérésis thermique indiquant des températures de transition de 160 K et 163,5 K, respectivement pour le refroidissement et le chauffage [15, 46].

A 10 K, l'irradiation dans l'état HS-BS dans le proche IR ($\lambda = 830$ nm, $P = 6$ mW) pendant 60 min (figure 5.1a) induit une diminution de $\chi_M T$ de 1,25 à presque 0 cm³ K mol⁻¹, indiquant une conversion des espèces HS résiduelles par effet LIESST inverse. La dépendance temporelle du signal magnétique durant le processus de l'effet LIESST inverse est résumée sur la figure 5.1b. Là, on voit que la valeur de $\chi_M T$ diminue très lentement au cours du temps avec la présence d'une longue queue, attribuée au double effet du photo-chauffage et de l'absorption de la lumière à l'intérieur de l'échantillon (sous forme de poudre) qui ralentit le processus de photo-excitation. Au cours du chauffage à partir de cet état BS photoexcité, $\chi_M T$ augmente pour recouvrer la valeur de l'état intermédiaire à $T = 85$ K (voir figure 5.1a). La stabilité de cet état photo-excité a été vérifiée par une étude détaillée sur le composé analogue Fe(2py-trz)[Pt(CN)₄] dans Réf. [50].

5.3 . MODÉLISATION ÉLECTRO-ÉLASTIQUE

Pour modéliser la transition de spin incomplète avec une phase HS-BS intermédiaire (avec un motif ordonné constitué des états HS et BS) et l'effet LIESST inverse décrit dans la section précédente pour le cristal **1**, nous avons utilisé le modèle électroélastique habituel 2D [36, 51] décrit dans le chapitre 1, que nous avons étendu à un système 2D constitué de deux types d'atomes de Fe non-équivalents formant ainsi deux sous-réseaux inéquivalents, notés L_1 et L_2 , représenté par la figure 5.2. Dans ce modèle, chaque molécule à TS représentant un site du réseau est 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. Comme précédemment, pour tenir compte du changement de volume moléculaire lors de la transition de spin, toutes les interactions entre les sites proches voisins (sv) et seconds voisins (sv) sont décrites à travers un réseau de ressorts dont les constantes élastiques et les distances à l'équilibre dépendent des états de spin des sites en interaction. L'Hamiltonien total du système 2D constitué de deux sous-réseaux est donné par [51]

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i \in L1} \frac{(\Delta_{L1} - k_B T \ln g) S_i}{2} + \sum_{i \in L2} \frac{(\Delta_{L2} - k_B T \ln g) S_i}{2} \\
 & + \frac{A}{2} \sum_{i \in L1, j \in L2} \left[r_{ij} - R_0 \left(S_i^{L1}, S_j^{L2} \right) \right]^2 \\
 & + \frac{B}{2} \sum_{\{i,k\} \in L1} \left[r_{ik} - R'_0 \left(S_i^{L1}, S_k^{L1} \right) \right]^2 \\
 & + \frac{B}{2} \sum_{\{i,k\} \in L2} \left[r_{ik} - R'_0 \left(S_i^{L2}, S_k^{L2} \right) \right]^2 .
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

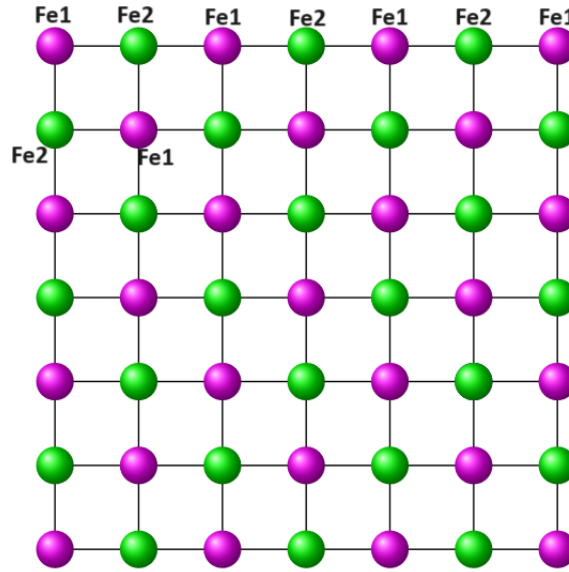


Figure 5.2 – Représentation schématique du réseau élastique constitué de deux sites de Fe(II) inéquivalents. Le Fe_1 appartient au sous-réseau L_1 (●) et le Fe_2 au sous-réseau L_2 (●).

Les deux premiers termes de l'équation (5.1) sont les différences d'énergie séparant les états BS et HS des centres isolés appartenant aux sous réseaux L_1 et L_2 . Ils contiennent la contribution énergétique Δ_{L_1} ou Δ_{L_2} résultant de la différence des énergies des champs de ligands dans les états HS et BS, et la contribution entropique $k_B \ln g$ résultant du rapport de dégénérescences électro-vibrationnelles $g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$, entre les états HS et BS, supposées identique pour les sites L_1 et L_2 . Le troisième terme de l'hamiltonien (5.1) est la contribution de l'énergie élastique entre les sites proches voisins (pv) qui appartiennent aux sous-réseaux L_1 et L_2 . Les quatrième et cinquième termes correspondent aux énergies élastiques des sites seconds voisins (sv) qui impliquent les sites suivant les diagonales appartenant naturellement au même sous-réseau à cause de la structure en damier du réseau. $R_0(S_i, S_j)$, où $S(= S^{L_1}$ ou $S^{L_2})$ est la longueur de liaison pv à l'équilibre séparant les nœuds i et j selon le type de liaison ; $R_0(+1, +1) = R_0^{HH}$, $R_0(-1, -1) = R_0^{LL}$, et $R_0(+1, -1) = R_0(-1, +1) = R_0^{HL}$, où R_0^{HH} , R_0^{LL} , et R_0^{HL} sont respectivement les distances à l'équilibre entre les sites pv HS-HS, BS-BS et HS-BS. Ainsi, par souci de simplicité, nous considérons que les distances à l'équilibre entre deux sites HS-HS, HS-BS ou BS-BS sont les mêmes pour les sous-réseaux L_1 et L_2 . En effet, quel que soit le sous-réseau considéré, l'expression de $R_0(S_i, S_j)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$R_0(S_i, S_j) = R_0^{HL} + \frac{\delta_R}{4} (S_i + S_j) \quad (5.2)$$

où $\delta_R = R_0^{HH} - R_0^{LL}$ est le désaccord de maille entre les phases HS et BS. Pour

simplifier davantage le modèle, on suppose que les distances à l'équilibre des sites sv , $R'_0(S_i, S_k)$ sont égales aux distances à l'équilibre des sites pv multipliée par $\sqrt{2}$, $R'_0(S_i, S_k) = \sqrt{2}R_0(S_i, S_k)$ sur le réseau carré.

5.4 . MÉTHODE DE RÉOLUTION ET CHOIX DE LA DYNAMIQUE

L'Hamiltonien (5.1) ne peut pas être résolu analytiquement en raison de sa structure complexe qui mélange les degrés de liberté de spin et de réseau, bien qu'une méthode de type champ moyen [51] ait été récemment développée pour le cas d'un système à un sous-réseau, basée sur un traitement homogène de la longueur de liaison du réseau, pour accélérer les simulations. Cette dernière a fait l'objet du chapitre 4. Son extension au cas à deux sous-réseaux se heurte à de sérieux problèmes, qui en font un problème en soi. Par conséquent, le présent Hamiltonien sera résolu par des simulations Monte Carlo, réalisées à la fois sur les variables de réseau et d'état de spin.

L'étude des propriétés thermodynamiques du modèle électroélastique à deux sous-réseaux (5.1) à 2D est réalisée sur un réseau carré de taille $N \times N = 30 \times 30$, avec des conditions aux limites libres. Chaque site interagit avec ses proches et ses seconds voisins à travers respectivement les constantes élastiques A et B et ressent l'énergie locale du champ de ligand ΔL_1 ou ΔL_2 selon le sous-réseau auquel il appartient. Les simulations sont alternativement exécutées sur les variables de spin et de position en suivant une procédure en deux étapes que nous avons déjà largement exposé.

On rappelle tout de même les grandes étapes de la simulation. L'algorithme stochastique s'effectue de la manière suivante : pour un site (i) choisi au hasard, de spin $S_i = \pm 1$ et de position r_i , une nouvelle valeur de spin S'_i (telle que $S_i \rightarrow S'_i = -S_i$) est fixée sans changer la position. Ce changement de spin est accepté ou rejeté par le critère habituel de Metropolis. Quel que soit le résultat (acceptation ou rejet), l'ensemble du réseau est relaxé mécaniquement par un léger mouvement des nœuds (choisis au hasard) avec une quantité $\delta u = 0,03$ (dans toutes les directions : $u = x, y$) qui est beaucoup plus petite que la distance entre les états de spin ($R_0^{LL} = 1,0$). La relaxation du réseau est également effectuée selon la technique Monte Carlo à configuration de spin fixe. La procédure de relaxation du réseau est répétée une fois pour chaque retournement de spin. Ensuite, un site de spin différent sera sélectionné au hasard et ainsi de suite. Une fois que tous les nœuds du réseau sont visités pour le changement de spin, nous définissons une telle étape comme le premier pas de Monte Carlo et noté "MCS (Monte Carlo Step)". Ici, les grandeurs physiques recherchées sont calculées en régime permanent avec $N_S = 10^4$ pas de MC par site pour la dynamique de retournement de spin. Et pour chaque essai de retournement de spin, tous les déplacements élémentaires des sites à TS sont effectués (on a 1 cycle Monte Carlo). Pour atteindre l'équilibre

thermique dans la dynamique de retournement de spin, environ $N_E = 10^4$ pas MC par site sont considérés puis soustraits de la procédure de calcul de la moyenne. Trois à cinq essais indépendants sont effectués sur chaque processus MC pour les études de propriétés thermiques, en vue d'obtenir de données moins fluctuantes. L'aimantation fictive du réseau est calculée comme suit :

$$m = \langle S \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i. \quad (5.3)$$

Ce dernier est lié à la fraction HS, n_{HS} , par la simple relation

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle S \rangle}{2} = \frac{1 + m}{2}. \quad (5.4)$$

5.5 . EFFET DE LA FRUSTRATION ET TRANSITION DE SPIN INCOMPLÈTE

Dans cette section, les propriétés thermiques du système sont déterminées, sans introduire de frustration dans le système, en refroidissant d'abord le système à partir de l'état HS à 200 K jusqu'à 1 K, puis en chauffant jusqu'à 200 K, avec des incréments de 1 K. Les valeurs des paramètres du modèle utilisées sont les suivantes : $\Delta_{L_1} = 200$ K et $\Delta_{L_2} = 450$ K pour les énergies de champ de ligand des sites L_1 et L_2 , $g = 150$ ($\ln g = 5$) pour le rapport de dégénérescence conduisant à une température de transition concernant le cas d'interactions élastiques faibles ou de sous-réseaux indépendants, $T_{eq}^{L_1,0} = \frac{\Delta_{L_1}}{k_B \ln g} = 40$ K et $T_{eq}^{L_2,0} = \frac{\Delta_{L_2}}{k_B \ln g} = 90$ K. Les valeurs des distances à l'équilibre entre les sites pv sont prises égales à $R_0^{HH} = 1,2$ nm entre deux sites HS, $R_0^{LL} = 1,0$ nm entre deux sites BS et $R_0^{HL} = \frac{R_0^{HH} + R_0^{LL}}{2} = 1,1$ nm entre les sites HS et BS.

5.5.1 . EFFET DES CONSTANTES ÉLASTIQUES

La valeur des constantes élastiques pv est variée dans cette section pour mettre en exergue son effet sur les propriétés thermiques. Dans cette petite étude, celle des sites sv $B = 10^3$ K.nm⁻² est gardée fixe. Lorsque, les interactions élastiques sont négligeables comparées aux énergies du champ des ligands, un plateau d'une largeur $\Delta T^0 = T_{eq}^{L_2,0} - T_{eq}^{L_1,0} \simeq 50$ K apparaît naturellement du fait de l'inéquivalence des sites L_1 et L_2 , comme on peut le voir sur la courbe noire de la figure 5.3. En d'autres termes, la stabilisation du plateau est inhérente au modèle et n'a donc rien de surprenant.

En augmentant les interactions élastiques (la constante élastique pv A) dans le système, on observe que la température de transition $T_{eq}^{L_1}$ se déplace vers les hautes températures, tandis que $T_{eq}^{L_2}$ se déplace vers les basses températures, ce qui entraîne la contraction de la largeur du plateau. En réalité, le comportement est plus subtil : le plateau est plus stable pour des valeurs de A plus élevée. En

effet, la dérivée ($\frac{\partial n_{HS}}{\partial T}$) dans la zone du plateau se rapproche de zéro quand A augmente. De plus pour $A = 10^4$ et $2 \cdot 10^4$ (courbes bleue et rouge), des cycles d'hystérésis apparaissent au niveau des deux transitions et en réalité le plateau devient plus large.

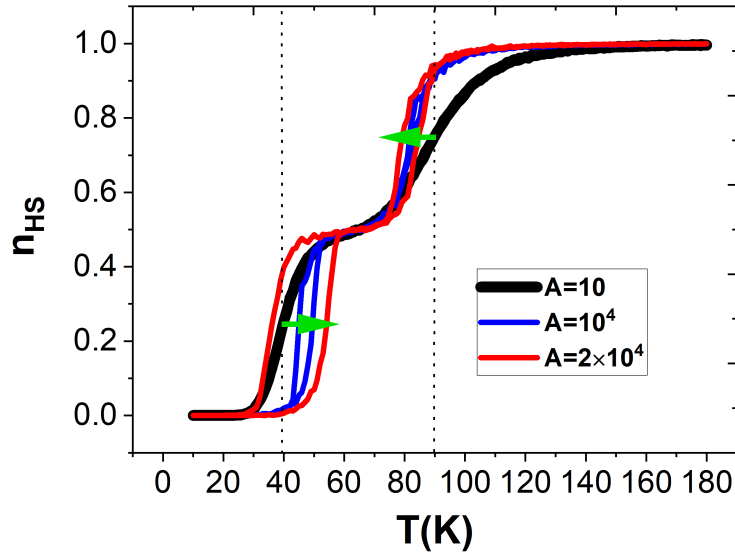


Figure 5.3 – Dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , pour des constantes élastiques faibles (courbe noire) et fortes (courbe rouge) montrant une stabilisation du plateau et un déplacement des températures de transition T_{eq}^{L1} et T_{eq}^{L2} , indiquée par les flèches vertes. Les valeurs des paramètres utilisés sont $A = 10^4$ K nm⁻² (courbe bleue), $A = 2 \times 10^4$ K nm⁻² (courbe rouge), et $A = 10$ K nm⁻² (courbe noire), $B = 10^3$ K nm⁻², et $\Delta_{L1} = 200$ K, $\Delta_{L2} = 450$ K, $\ln g = 5$ pour toutes les courbes.

5.5.2 . TRANSITION INCOMPLÈTE INDUITE PAR LA FRUSTRATION ÉLASTIQUE

Pour reproduire la transition de spin incomplète observée expérimentalement, un autre ingrédient est nécessaire. Il s'agit de la frustration élastique qui est ici introduite dans la phase intermédiaire le long des sites diagonaux sv. Pour cela, nous suivons l'idée introduite dans les réf. [52, 53] basée sur l'incorporation d'une frustration géométrique entre les sites sv HS-BS et BS-BS alors que les configurations HS-HS sont exemptes de toute frustration élastique. La frustration élastique est introduite ici dans les distances sv à l'équilibre qui s'écrivent maintenant comme suit :

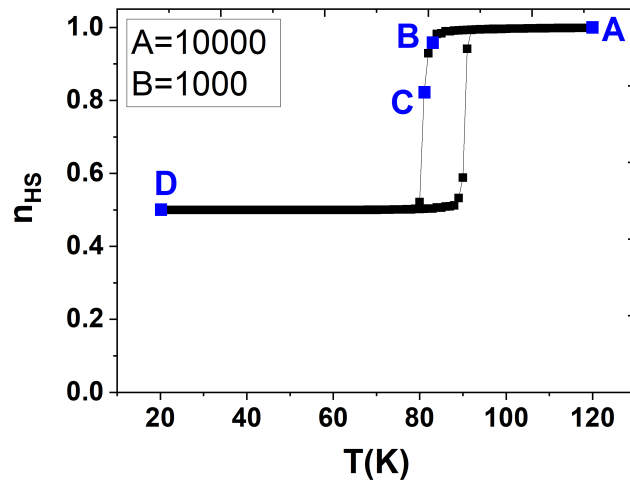
$$\begin{aligned}
 d_{sv}(S_i = 1, S_k = 1) &= \sqrt{2}R_0^{HH}, \\
 d_{sv}(S_i = \pm 1, S_k = \mp 1) &= \sqrt{2} \left[R_0^{HL} + \xi \delta R_0 \right], \\
 d_{sv}(S_i = -1, S_k = -1) &= \sqrt{2} \left[R_0^{LL} + \frac{1}{2} \xi \delta R_0 \right],
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

où, ξ est le taux de frustration élastique. Il est important de remarquer ici que les distances pv à l'équilibre sont toujours données par les expressions de l'équation (5.2), ce qui signifie que $R_{pv}^{HH} = R_0^{HH}$, $R_{pv}^{HL} = R_0^{HL}$ et $R_{pv}^{LL} = R_0^{LL}$, créant de fait un antagonisme entre les distances à l'équilibre pv et sv. Comme indiqué dans l'équation (5.5), la configuration HS-BS est plus frustrée que la configuration BS-BS. La stabilisation du plateau intermédiaire à $n_{HS} = 0,5$ dans ce système coopératif est rendue possible grâce aux effets conjugués de la frustration élastique et de la disparition des fluctuations thermiques à basse température. D'autre part, l'augmentation de la constante élastique A augmente la barrière d'énergie entre les états intermédiaires (HS-BS) et l'état fondamental (BS) empêchant alors la conversion thermique entre ces deux derniers.

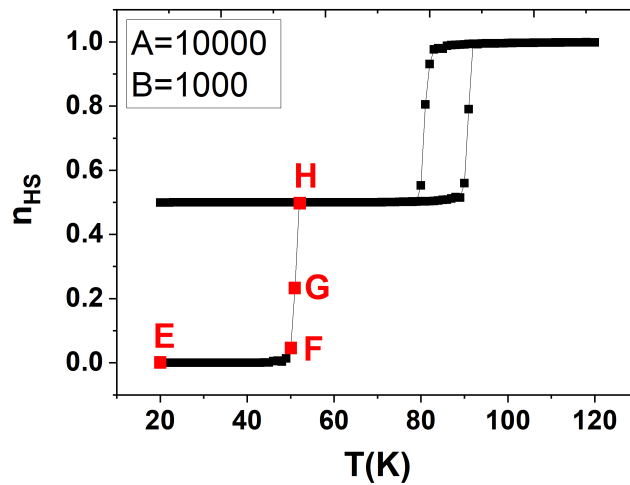
La figure 5.4a montre clairement que la fraction HS effectue une transition du premier ordre entre l'état HS et la phase intermédiaire HS-BS ordonnée autour de $T = 80$ K. La nature métastable de cette dernière phase est mise en évidence sur la figure 5.4b, où nous avons effectué les simulations MC en partant de l'état BS, pour $A = 10^4$ K nm⁻². Ici, un état BS caché stable jusqu'à $T = 50$ K, est mise en évidence. Au delà de 50 K, le système bascule vers l'état intermédiaire HS-BS, puis plus tard vers l'état HS à $T = 90$ K conduisant ainsi à une double transition.

5.5.3 . ORGANISATION SPATIALE DES ÉTATS DE SPIN

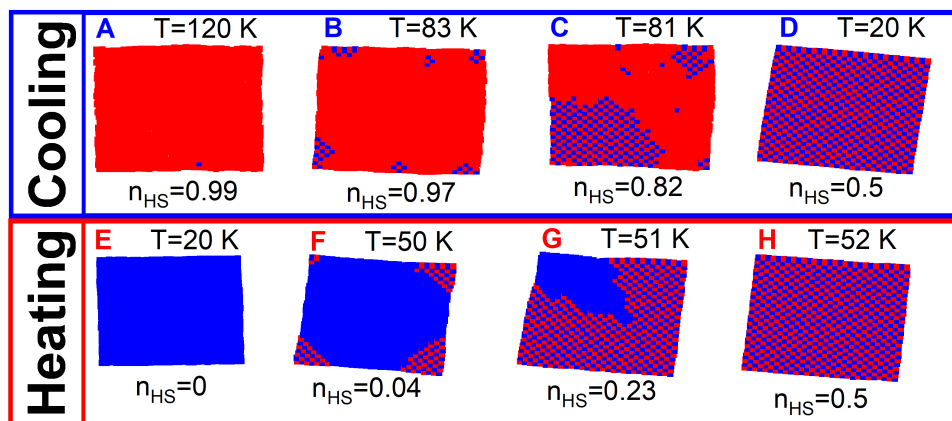
Les images de l'organisation spatiale des états de spin dans le réseau lors du processus de refroidissement de la figure 5.4a sont représentées par les points A-D de la figure 5.4c. Celle-ci fait clairement apparaître le caractère premier ordre de cette transition, à travers la nucléation de domaines macroscopiques de l'état intermédiaire partant de tous les coins et se propageant vers le centre du réseau. Cette transformation s'accompagne également de la distorsion et de la contraction du réseau, qui a pour configuration spatiale, celle de l'état ordonné antiferro (D). Lors du chauffage à partir de l'état BS (E-H), un comportement similaire de croissance de domaine macroscopique, caractéristique d'une transition du premier ordre, se produit entre l'état BS et l'état intermédiaire HS-BS dans un premier temps, suivi d'une seconde transition entre les états HS-BS et HS avec le même mécanisme excepté que cette fois-ci le volume du réseau se dilate au cours de la transformation.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.4 – Dépendance thermique de la fraction HS, n_{HS} , pour les simulations MC à partir de (a) l'état HS, montrant une transition de spin

semi-hystérétique avec un grand plateau; (b) pour une simulation à partir de l'état BS montrant une transition en double étape avec la présence d'un état BS stable caché qui reste stable jusqu'à $T \sim 50$ K. (c) Sélection d'images instantanées montrant le comportement spatiotemporel des sites HS et BS, associée aux courbes de transition thermique pour les points A, B, C, D au cours du refroidissement pour (a) et E, F, G, H au cours du chauffage pour (b) montrant des domaines macroscopiques se développant à partir des coins et l'auto-organisation des états de spin. Les carrés bleus et rouges correspondent respectivement aux sites BS et HS. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles de la figure 5.3, à l'exception de $A = 10^4$ K nm⁻² et $B = 10^3$ K nm⁻².

5.6 . INTRODUCTION DE LA LUMIÈRE DANS LA SIMULATION MC

Nous analysons ici l'effet de la lumière sur le plateau de la figure 5.4. En particulier, nous nous concentrerons sur le cas de l'effet LIESST inverse afin de comprendre l'effet de la lumière sur l'organisation du plateau ordonné dans l'état antiferro, et sa commutation induite par la lumière dans l'état BS. L'objectif ici est de compléter la démarche théorique en y incluant les processus photo-induits et ce après avoir trouvé auparavant le meilleur paramètre du modèle reproduisant qualitativement le comportement expérimental. Nous avons ainsi introduit le processus de photoexcitation dans la procédure Monte Carlo [54–57] par le biais d'une modification du bilan détaillé. Il est important de noter ici que cette procédure est beaucoup plus simple que celle qui consiste à introduire un terme d'interaction entre l'état de spin et le champ électromagnétique dans l'Hamiltonien (5.1). Le taux de transition total doit contenir deux termes, un lié à la transition de spin induite thermiquement et un second tenant compte de la contribution de la lumière. Comme les deux processus ne sont pas corrélés, on peut écrire

$$W^{\text{tot}}(S_i \rightarrow -S_i) = W^{\text{therm}}(S_i \rightarrow -S_i) + W^{\text{opt}}(S_i \rightarrow -S_i), \quad (5.6)$$

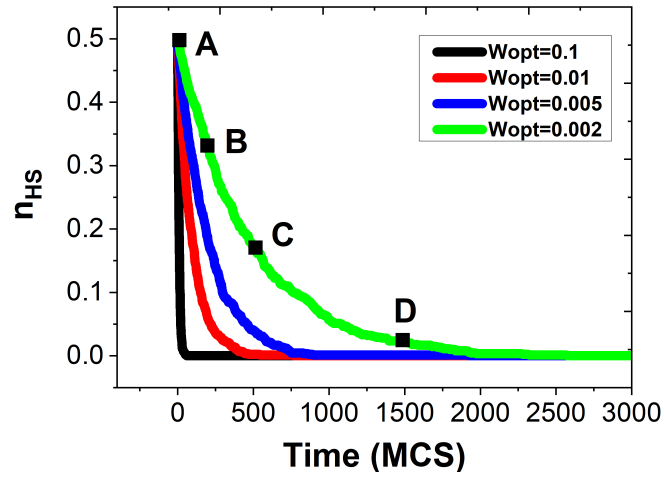
où $W^{\text{therm}}(S_i \rightarrow -S_i)$ est le taux transition habituel de Metropolis, dont l'expression est donnée par $W(S_i \rightarrow -S_i) = \min\{1, \exp\beta(-E(-S_i) + E(S_i))\}$. La probabilité de transition optique $W^{\text{opt}}(S_i \rightarrow -S_i)$ est écrite de manière telle qu'elle soit égale à zéro pour un état de spin $S_i = -1$ (i.e., pour les sites BS) et non nulle pour les sites HS. En supposant que la conversion des sites HS suit un comportement exponentiel avec l'excitation lumineuse, alors on a

$$W^{\text{opt}}(S_i \rightarrow -S_i) = \sigma(1 - S_i), \quad (5.7)$$

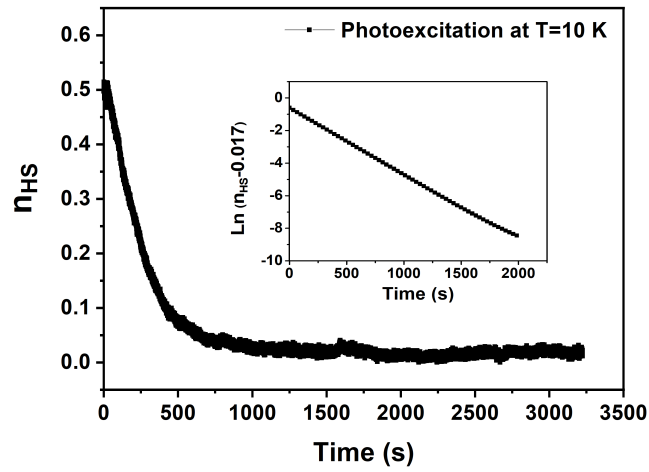
où σ correspond au rendement quantique moyen du processus de photoexcitation de HS vers BS, qui dépend de l'absorption d'un photon par une molécule, de l'intensité de la lumière et des paramètres de la transition Franck-Condon [58], dont le facteur d'embranchement. Cette quantité définit la probabilité effective ou le rendement par unité de temps de commutation optique HS \rightarrow BS lorsque la molécule est sous irradiation lumineuse.

5.7 . SIMULATION DE LA PHOTOEXCITATION HS \rightarrow BS

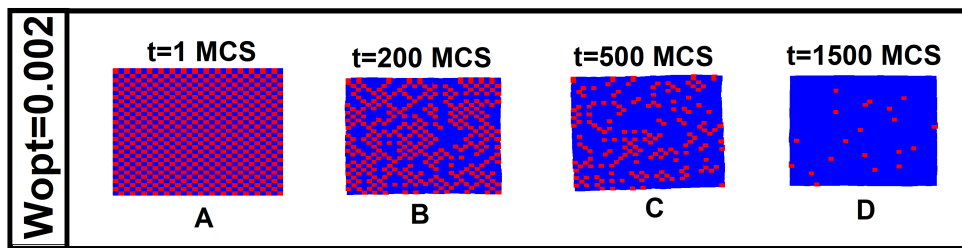
Pour reproduire le LIEST inverse obtenu expérimentalement [46], où l'état BS-BS stable caché est généré à partir de l'état HS-BS intermédiaire. On suit la même procédure utilisée dans [46] où nous préparons initialement le système dans la configuration intermédiaire de type antiferromagnétique à la température $T = 10$ K. La photoexcitation à partir de cet état est étudiée pour différentes intensités lumineuses, comme illustré dans la figure 5.5a obtenue par simulation MC, qui montre que pour une valeur faible de l'intensité ($W^{opt} = 0,002$), la commutation complète du système dans l'état BS pur a lieu après 2000 MCS. L'augmentation de la valeur de l'intensité abaisse le temps de conversion comme prévu. On remarque que le comportement de toutes les courbes suit un comportement exponentiel qui dénote un processus de transformation non coopératif ou aléatoire. En effet, les configurations spatiales des spins dans le réseau, "snapshots" B et C, de la figure 5.5c1 montrent clairement que le processus de transformation est totalement aléatoire, ce qui signifie que les sites se transforment indépendamment les uns des autres. Ces résultats de simulation MC sont en bon accord qualitatif avec ceux obtenus expérimentalement (figure 5.5b) par microscopie optique à $T = 10$ K montrant que l'évolution temporelle de la fraction HS, n_{HS} suit une loi exponentielle. On peut constater sur la figure 5.5b que le monocristal met environ 15 min pour atteindre l'état BS-BS à partir de l'état intermédiaire HS-BS, en suivant un comportement exponentiel unique, typique du caractère non coopératif de cette transition. Cela signifie que la fraction BS, $n_{BS} = 1 - n_{HS}$, suit la loi d'évolution simple $\frac{dn_{BS}}{dt} = \sigma I \times n_{BS}$, où I est l'intensité de l'irradiation lumineuse et σ est un coefficient tenant compte du rendement quantique du processus et de l'absorption de lumière à travers l'échantillon. Ici, σ est supposé indépendant de n_{BS} , et le processus est considéré comme étant isotherme. Pour confirmer cette tendance, nous vérifions que le logarithme de n_{HS} montre un comportement linéaire avec le temps (voir l'encadré de la figure 5.5b), où la pente correspond à l'inverse du temps nécessaire pour transformer le système de HS-BS à BS-BS évalué ici à 15 min. Ce temps de commutation est assez court par rapport à celui obtenu pour les études photomagnétiques qui est évalué à 30 min [50]. Enfin dans la figure 5.5c2 obtenue par MO, nous avons sélectionné quelques captures d'images du monocristal durant le processus de photoexcitation montrant une transformation homogène sans la présence d'une interface définie.



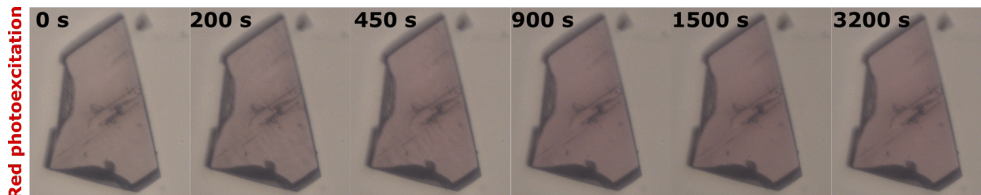
(a)



(b)



(c1)



(c2)

Figure 5.5 – (a) Dépendance temporelle (MCS) de la fraction HS au cours du processus LIESST inverse des états HS-BS à BS-BS à 10 K, pour différentes valeurs de W^{opt} obtenue par simulation MC, montrant la dépendance de la vitesse de transformation sur l'intensité lumineuse. (b) Dépendance temporelle de la fraction HS au cours du processus LIESST inverse entre les états HS-BS et BS-BS, obtenue par MO sur le composé **1**. La longueur d'onde d'excitation utilisée est $\lambda = 790$ nm, l'intensité de la puissance employée est $P = 0,11$ mW et la température était de $T = 10$ K. (c1) Captures d'images instantanées par simulation MC de l'état du réseau au cours du processus de photoexcitation pour $W^{opt} = 0,002$ montrant une transformation aléatoire du processus. (c2) Captures d'images de MO du monocristal **1** à différents moments du processus de photoexcitation montrant le caractère homogène de la phototransformation.

5.8 . CYCLE LITH

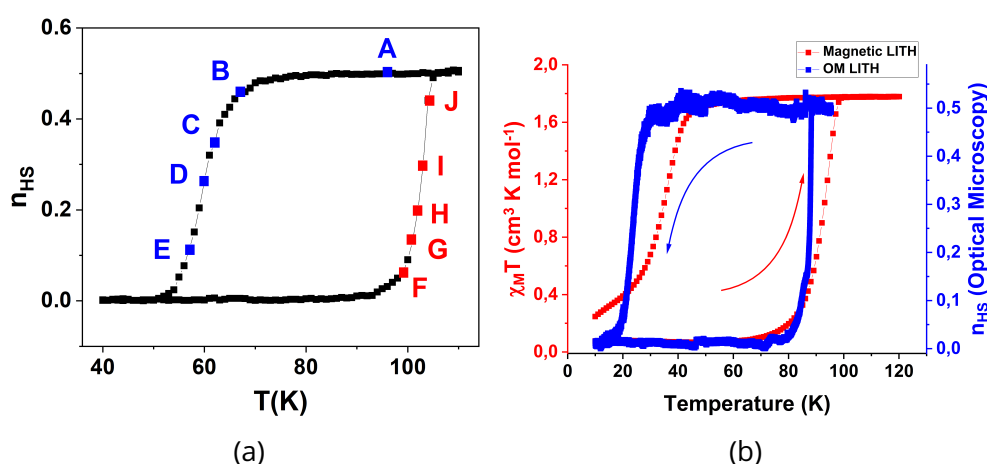
Pour reproduire théoriquement l'effet LITH inverse qui consiste en une compétition entre la lumière et la température, observé expérimentalement sur le composé **1**, on prépare d'abord le système dans l'état intermédiaire antiferro (HS-BS) à $T = 110$ K, ensuite, on le refroidit jusqu'à $T = 40$ K, et le réchauffe sous irradiation lumineuse jusqu'à $T = 110$ K, en utilisant les probabilités de transition modifiées de l'équation 5.7. Les résultats obtenus par ces simulations sont représentés sur la figure 5.6a qui montre l'apparition d'un cycle d'hystérésis thermique induit par la lumière en bon accord qualitatif avec les données expérimentales (photo-magnétisme et microscopie optique) de la figure 5.6b.

Du point de vue fondamental, cette hystérésis exprime la présence d'une bistabilité résultant de la compétition entre le processus de photo-commutation non coopératif qui favorise l'émergence de l'état BS et la relaxation thermique coopérative qui favorise le passage de l'état BS-BS stable à l'état HS-BS intermédiaire. En effet, au cours du refroidissement à partir de l'état intermédiaire HS-BS, la lumière et la température agissent dans le même sens en stabilisant l'état BS, tandis qu'en chauffant à partir de l'état BS, la température stabilise l'état intermédiaire et la lumière tente de maintenir le système dans l'état BS. L'hystérésis est alors induite par les effets antagonistes de la lumière et de la température qui se traduisent par une instabilité de la fraction HS dans une certaine région de température, en l'occurrence ici 100 K pour la simulation MC.

Pour avoir plus de détails sur le processus de transformation du système sous l'effet de la lumière, nous présentons sur la figure 5.6c1 quelques sélections d'images instantanées montrant l'organisation spatiale de l'état de spin obtenue par simulation MC que nous comparons avec celle obtenue par MO pour le composé **1**.

Au cours du refroidissement, à partir de l'état intermédiaire, on observe une transformation presque homogène [images (A-E) de la figure 5.6c1] qui est assez similaire à celle du processus de photoexcitation. Là les domaines BS qui apparaissent un peu partout dans le réseau y compris au centre, confirment ainsi le caractère non coopératif de cette transition (processus hors-équilibre) qui a lieu au environ de 60 K dans un large intervalle de température (~ 20 K entre les points B et E). Par contre, au cours du chauffage à partir de l'état BS-BS, la transformation est plus abrupte et ne s'effectue qu'en quelques pas de température (moins de 5 K entre les points F et J) entre l'état BS-BS et l'état intermédiaire HS-BS (images E et F de la figure 5.6c1). Sur ces images, les domaines macroscopiques HS-BS apparaissent à partir des coins et se propagent vers le centre du réseau, mettant en évidence la forte signature de l'apparition d'une véritable transition du premier ordre au cours du chauffage entre deux états thermodynamiques stables. Toutefois, ces résultats démontrent la stabilité de l'état BS-BS puis l'existence d'un état caché à basse température accessible par photo-excitation.

Les résultats de la simulation MC, présentés ci-haut (figure 5.6c1), sont assez similaires à ceux obtenus par MO au cours du refroidissement (images 90 – 10 K de la figure 5.6c2) où on observe le caractère homogène de la transition (processus hors-équilibre) et au cours du chauffage (images 10 – 95 K de la figure 5.6c2) où l'on distingue la présence d'une interface séparant les phases HS-BS et BS-BS qui se propage au cours de la transformation montrant ainsi le caractère premier ordre de la transition. En outre, les études cristallographiques réalisées sur le composé homologue [50] $[\text{Fe}(2\text{-pytrz})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (où Pd est remplacé par Pt) ont permis d'identifier que la forte métastabilité de l'état intermédiaire HS-BS provient de l'existence d'une forte frustration élastique provoquant des interactions antiferroélastiques au sein des couches $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$, à travers les ponts rigides NC-Pt-CN reliant les sites Fe(II) inéquivalents.



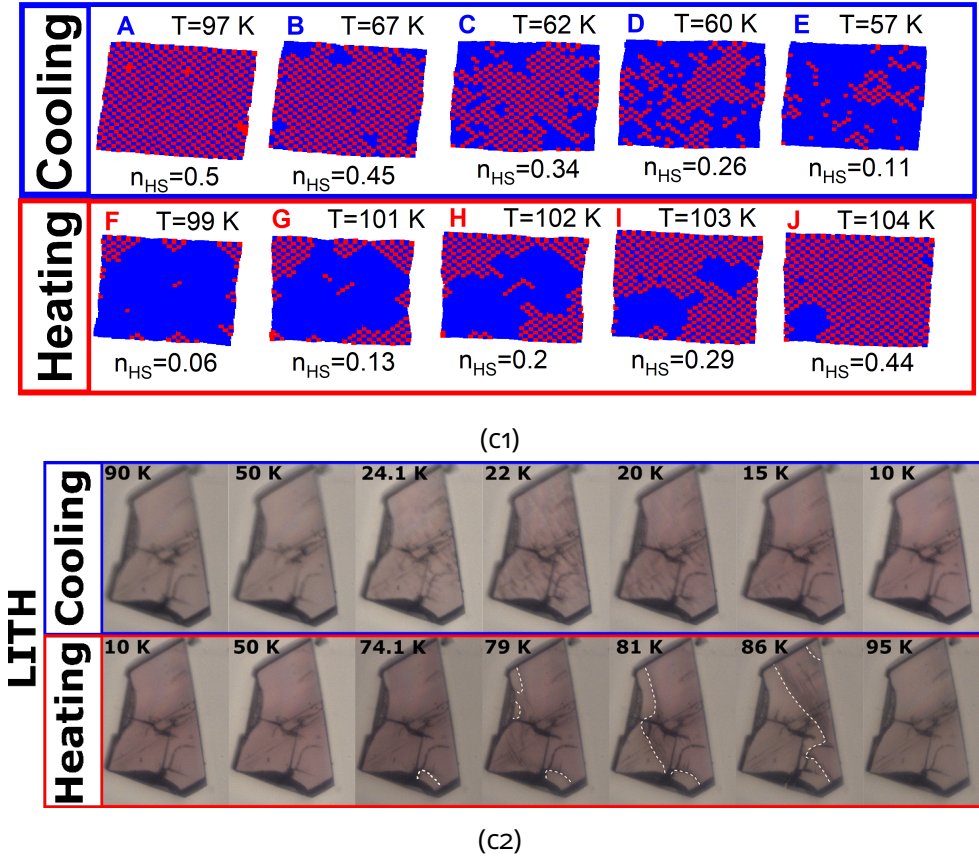


Figure 5.6 – (a) Effet LITH inverse de la fraction HS, n_{HS} , obtenue par simulations MC sous irradiation permanente pour $W^{opt} = 2 \times 10^{-3}$ (u.a) (les autres paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 5.4a). Les simulations sont faites en refroidissant le système à partir de la configuration antiferromagnétique métastable à $n_{HS} = 0,5$ à $T = 110$ K jusqu'à 40 K puis en le chauffant jusqu'à la température initiale. Les points rouges et bleus correspondent aux sites HS et BS. (b) Dépendance en fonction de la température des réponses magnétiques (courbe rouge) et de MO (courbe bleue) du composé **1** pendant le processus LITH entre les états HS-BS et BS-BS sur les processus de refroidissement et de chauffage, montrés respectivement par les flèches bleues et rouges. Pour la MO : la longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 790$ nm, l'intensité de puissance est $P = 0,11$ mW et la vitesse de température est $r = 0,5$ min^{-1} . Pour l'expérience magnétique : la longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 830$ nm, l'intensité de puissance est $P = 6$ mW et la vitesse de température est $r = 0,4$ K min^{-1} . (c1) et (c2) Configuration spatiale des spins au cours du processus de refroidissement et de chauffage par simulation MC et par MO du monocrystal **1**, montrant une transformation homogène au refroidissement (pas de domaines) et une croissance de domaines au chauffage. Les lignes blanches en pointillé au cours du chauffage (MO) indiquent l'interface frontale entre les phases HS-BS et BS-BS.

5.9 . CONCLUSION

Pour reproduire théoriquement les observations expérimentales du monocristal $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous irradiation lumineuse (effets LIESST et LITH inverses), nous avons effectué des simulations MC sur un réseau carré 2D en utilisant une version adaptée du modèle électroélastique tenant compte de l'existence de deux sites non équivalents dans le réseau cristallin, ayant deux champs de ligands différents. Les constantes élastiques ont été prises indépendantes des états de spin et égales pour les deux types de sites. Le modèle est d'abord résolu pour étudier les comportements thermiques de la fraction HS et du paramètre de réseau moyen en variant la valeur de la constante élastique p_v . Des transitions en deux étapes ont été trouvées, mais le plateau au cours de la transition varie peu avec l'augmentation de la constante élastique. Ainsi, une frustration élastique introduisant des paramètres de maille p_v et s_v du réseau antagonistes dans les états BS et HS-BS a permis de reproduire une transition de spin incomplète avec un plateau à $n_{HS} = 0,5$ et un état BS-BS caché. De la même manière que pour les investigations expérimentales, nous avons introduit l'effet de la lumière dans la procédure MC par une modification des taux de transition Metropolis. Cela a permis d'étudier l'effet LIESST inverse entre l'état intermédiaire HS-BS et l'état BS-BS par simulation MC, qui a mis en évidence une transformation homogène. En revanche, l'examen minutieux du cycle LITH inverse a révélé le caractère du premier ordre de la transition de l'état BS-BS à l'état HS-BS et donc la stabilité de l'état BS-BS à basse température.

Bibliographie

- [1] P. Gütllich and H. Goodwin, "Spin crossover - An overall perspective," in *Spin crossover in transition metal compounds I*, ser. Topics in Current Chemistry, 2004, vol. 233, pp. 1–47.
- [2] P. Gütllich, A. Hauser, and H. Spiering, "Thermal and optical switching of iron(II) complexes," *Angewandte Chemie-International Edition in english*, vol. 33, p. 2024, 1994.
- [3] E. König, "Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes," in *Complex Chemistry*, ser. Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg : Springer, 1991, pp. 51–152.
- [4] I. Maurin, M. Itoi, J. M. Cain, D. R. Talham, T. Gacoin, K. Boukheddaden, and J.-P. Itié, "High-pressure behavior of heteroepitaxial core-shell particles made of prussian blue analogs," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 23, p. 235106, 2021.
- [5] J. Jęftic and A. Hauser, "Pressure study of the thermal spin transition and the high-spin→low-spin relaxation in the $r\bar{3}$ and $p\bar{1}$ crystallographic phases of $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ single crystals ($x = 0.1, 0.32, \text{ and } 1$; ptz = 1-n-propyltetrazole)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 49, pp. 10 262–10 270, 1997.
- [6] S. Pillet, J. Hubsch, and C. Lecomte, "Single crystal diffraction analysis of the thermal spin conversion in $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$: evidence for spin-like domain formation," *Eur. Phys. J. B*, vol. 38, p. 541, 2004.
- [7] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Magnetic and mössbauer investigation of the photomagnetic prussian blue analogue $\text{Na}_{0.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74} \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$: Cooperative relaxation of the thermally quenched state," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 8251, 2005.
- [8] F. Varret, C. Chong, A. , and K. Boukheddaden, "Light-induced phase separation (LIPS) in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover single crystals : Experimental data revisited through optical microscope investigation," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 148, p. 012036, 2009.

- [9] 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, p. 29, 2011.
- [10] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jeftic, 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, p. 4055, 2008.
- [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 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, p. 1975, 2010.
- [12] 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, p. 094442, 2011.
- [13] 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.
- [14] 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, p. 7669, 2014.
- [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 $[Fe(2-pytrz)_2Pt(CN)_4].3H_2O$: Experiment and Theory," *Crystals*, vol. 9, no. 1, p. 46, 2019.
- [17] M. Sy, R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, "Spatiotemporal 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, pp. 20 952–20 962, 2018.

- [18] 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, p. 425.
- [19] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, and A. Bousseksou, "Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in a spin crossover complex," *Chemical Physics Letters*, vol. 499, p. 94, 2010.
- [20] J. Sanchez Costa, "Macroscopic methods : Magnetic, optical, and calorimetric techniques," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 12, p. 1121, 2018.
- [21] K. Ridier, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, "Hysteresis, nucleation and growth phenomena in spin-crossover solids," *Solid State Sciences*, vol. 74, p. A1, 2017.
- [22] N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, and J. A. Real, "Spin crossover bistability in three mutually perpendicular interpenetrated (4,4) nets," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, no. 23, pp. 5390–5393, 2000.
- [23] S. Lakhroufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, N. Daro, and P. Guionneau, "Structural movies of the gradual spin-crossover in a molecular complex at various physical scales," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 28 307–28 315, 2016.
- [24] K. Boukheddaden and M. Sy, "Direct optical microscopy observation of photo-induced effects and thermal relaxation in a spin crossover single crystal," *Current Inorganic Chemistry*, vol. 6, pp. 40–48, 2016.
- [25] K. Dankhoff, C. Lochenie, and B. Weber, "Iron(II) spin crossover complexes with 4,4'-dipyridylethyne-crystal structures and spin crossover with hysteresis," *Molecules*, vol. 25, no. 3, 2020.
- [26] B. Weber, W. Bauer, and J. Obel, "An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 52, pp. 10 098–10 101, 2008.
- [27] K. Nishi, S. Arata, N. Matsumoto, S. Iijima, Y. Sunatsuki, H. Ishida, and M. Kojima, "One-dimensional spin-crossover iron(II) complexes bridged by intermolecular imidazole-pyridine NH...N hydrogen bonds, [Fe(HLMe)₃]X₂ (HLMe=(2-methylimidazol-4-yl-methylideneamino-2-ethylpyridine; X =PF₆, ClO₄, BF₄)," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, p. 1517, 2010.
- [28] M. Koike, K. Murakami, T. Fujinami, K. Nishi, N. Matsumoto, and Y. Sunatsuki, "Syntheses, three types of hydrogen-bonded assembly structures,

- and magnetic properties of $[\text{Fe}^{III}(\text{Him})_2(\text{hopen})]\cdot\text{solvent}$ (Him=imidazole, hapen=N,N-bis(2-hydroxyacetophenylidene)ethylenediamine, $\text{Y}=\text{BPh}_4^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , ClO_4^- , and BF_4^-)," *Inorganica Chimica Acta*, pp. 185–192, 2013.
- [29] W. Liu, Y.-Y. Peng, S.-G. Wu, Y.-C. Chen, M. N. Hoque, Z.-P. Ni, X.-M. Chen, and M.-L. Tong, "Guest-switchable multi-step spin transitions in an amine-functionalized metal-organic framework," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 47, pp. 14 982–14 986, 2017.
- [30] Y. M. Klein, N. F. Sciortino, F. Ragon, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, and S. M. Neville, "Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D Hofmann-type coordination polymer," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 3838–3840, 2014.
- [31] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, and B. Weber, "1D iron(II) spin crossover coordination polymers with 3,3'-azopyridine-kinetic trapping effects and spin transition above room temperature," *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 5389–5395, 2015.
- [32] M. Paez-Espejo, M. Sy, F. Varret, and K. Boukheddaden, "Quantitative macroscopic treatment of the spatiotemporal properties of spin crossover solids based on a reaction diffusion equation," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 024306, 2014.
- [33] J. Wajnflasz and R. Pick, "Transition low spin high spin dans les complexes de Fe^{2+} ," *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 32, p. C1, 1971.
- [34] A.-I. Popa, L. Stoleriu, and C. Enachescu, "Tutorial on the elastic theory of spin crossover materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, p. 131101, 2021.
- [35] W. Nicolazzi, S. Pillet, and C. Lecomte, "Photoinduced phase separation in spin-crossover materials : Numerical simulation of a dynamic photocrystallographic experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 132102, 2009.
- [36] M. Ndiaye and K. Boukheddaden, "Electro-elastic modelling of the two-step high-spin to low-spin relaxation with transient self-organized spin states in 2D spin crossover solids," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 1, p. 014004, 2020.
- [37] M. Sy, D. Garrot, A. Slimani, M. Paez-Espejo, F. Varret, and K. Boukheddaden, "Reversible control by light of the high-spin low-spin elastic interface inside the bistable region of a robust spin-transition single crystal," *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 55, p. 1755, 2016.

- [38] 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, p. 11700, 2017.
- [39] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, "Velocity of the high-spin low-spin interface inside the thermal hysteresis loop of a spin-crossover crystal, via photothermal control of the interface motion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 087208, 2013.
- [40] 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, pp. 1–4, 1984.
- [41] S. Decurtins, P. Gütllich, 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, pp. 2174–2178, 1985.
- [42] 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, pp. 2741–2748, 1991.
- [43] K. Boukheddaden and M. Sy, "Direct optical microscopy observation of photo-induced effects and thermal relaxation in a spin crossover single crystal," *Current Inorganic Chemistry*, vol. 6, pp. 40–48, 2016.
- [44] 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, p. 4432, 1998.
- [45] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jętcic, J. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, 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*, vol. 6, p. 183, 1998.
- [46] H. Fourati, M. Ndiaye, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S. Pillet, and K. Boukheddaden, "Light-induced thermal hysteresis and high-spin low-spin domain formation evidenced by optical microscopy in a spin-crossover single crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 174436, 2022.

- [47] T. Buchen, P. Gütllich, K. H. Sugiyarto, and H. A. Goodwin, "High-spin \rightarrow low-spin relaxation in $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ after LIESST and thermal spin-state trapping-dynamics of spin transition versus dynamics of phase transition," *Chemistry - A European Journal*, vol. 2, no. 9, pp. 1134–1138, 1996.
- [48] M. M. Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, and S. Triki, "Hidden hysteretic behavior of a paramagnetic iron(II) network revealed by light irradiation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, no. 3-4, pp. 305–313, 2018.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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, p. 153901, 2021.
- [52] M. Paez-Espejo, M. Sy, and K. Boukheddaden, "Elastic frustration causing two-step and multistep transitions in spin-crossover solids : Emergence of complex antiferroelastic structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, p. 3202, 2016.
- [53] M. Paez-Espejo, M. Sy, and K. Boukheddaden, "Unprecedented bistability in spin-crossover solids based on the retroaction of the high spin low-spin interface with the crystal bending," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, pp. 11 954–11 964, 2018.
- [54] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, "Dynamical model for spin-crossover solids. I. relaxation effects in the mean-field approach," *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 14796, 2000.
- [55] A. Slimani and K. Boukheddaden, "An electro-elastic theory for the mechanically-assisted photo-induced spin transition in core-shell spin-crossover nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, p. 28583, 2018.

- [56] 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, p. 5814, 2018.
- [57] 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," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 224107, 2017.
- [58] 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, p. 194706, 2013.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Depuis de nombreuses années les matériaux à transition de spin sont étudiés non seulement pour leurs propriétés physiques remarquables mais également pour leurs potentielles utilisations dans diverses applications technologiques comme le stockage de l'information à haute densité, la détection de température, de pression, et de gaz, dans l'actuation moléculaire, la réfrigération magnétique, la spintronique etc. La possibilité de combiner la transition de spin à d'autres propriétés physiques et chimiques (transfert de charges, photoluminescence, fluorescence, porosité, cristal liquide, gel, etc) permet d'entrevoir de nouveaux dispositifs multifonctionnels.

Les complexes à transition de spin présentent un panorama de comportements thermodynamiques tels que des transitions graduelles, des transitions du premier ordre avec hystérésis, des transitions de spin incomplètes ainsi que des transitions multi-étapes constituées de deux, trois, ou plusieurs étapes et se caractérisent par leur bistabilité à l'échelle moléculaire et macroscopique qui les rendent spécifiques et intéressants sur le plan fondamental et du point de vue des futures applications.

À l'état moléculaire, les composés à base de Fe(II) se présentent sous la forme de deux états de spin : l'état haut spin (HS) paramagnétique, stable à haute température et l'état bas spin (BS) diamagnétique, stable à basse température. À l'échelle macroscopique, la commutation entre HS et BS peut être réalisée par la température, la lumière, la pression, le champ électrique ou magnétique, ou par la modification de la composition moléculaire etc, et s'accompagne d'un changement de couleur et d'une importante variation du volume moléculaire (due à la variation des longueurs de liaisons Fer-Azote), liés aux propriétés optiques et élastiques.

Le phénomène de la transition de spin est étudié par de nombreuses techniques expérimentales parmi lesquelles la microscopie optique qui a permis les premières observations spatiotemporelles de cette propriété sur des monocristaux — qui ont permis de révéler sa profonde nature élastique — et la corrélation entre les propriétés électroniques et structurales de la transition de spin, mettant ainsi en évidence toute sa nature vibronique.

Du point de vue théorique, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire les différents comportements des solides à transition de spin. Tous ces modèles ont pointé l'importance des interactions intermoléculaires dans la description des mécanismes physiques qui sous-tendent le comportement global des matériaux moléculaires à transition de spin. Le benchmarking de ces modèles montre que cela va d'approches très simples en terme de solutions régulières jusqu'à des modèles élastiques complexes faisant intervenir l'interaction entre l'état de spin et le changement de volume moléculaire, en passant par des modèles de type Ising, qui constituent les véritables premiers modèles microscopiques proposés

pour décrire ce phénomène.

Pour comprendre les mécanismes sous-jacents aux différents comportements des matériaux moléculaires à TS, et l'influence des interactions élastiques sur l'auto-organisation des états de spin au cours de la transition thermique, nous avons utilisé le modèle électro-élastique, dans sa version la plus générale, constitué d'une partie électronique qui prend en compte le champ de ligand et une partie élastique qui inclut les interactions intermoléculaires. La particularité de ce modèle est qu'il combine à la fois les degrés de liberté de spin et des positions, et permet de prendre en compte les déformations élastiques qui accompagnent le changement de volume lors de la transition de spin des solides à TS coopératifs. La résolution de l'Hamiltonien électro-élastique par simulations Monte Carlo (sur les spins et sur le réseau) basée sur l'algorithme de Métropolis est très coûteuse en temps de calculs. Dans la pratique, l'utilisation de ce modèle est limitée à des réseaux de petite taille car le coût en temps de simulation devient rapidement prohibitif lorsque la taille des échantillons à simuler augmente. Toutefois ce modèle a permis de reproduire de nombreux résultats expérimentaux parmi lesquels les transitions de spin avec une hystérésis asymétrique attribuée à l'existence d'une frustration élastique discriminante dans le réseau qui intervient au cours de la transition de spin. Des effets cinétiques, influencés par la force des interactions élastiques, conduisant à des états de spin piégés sont également mis évidence avec ce modèle.

Pour réduire le temps d'exécution de la procédure MC, une approche de type champ moyen du modèle électro-élastique basée sur un Hamiltonien homogène qui dissocie les échelles de temps de spin et d'espace, permettant de résoudre analytiquement la partie élastique, a été mise en œuvre. Dans cette approche la déformation se déploie sur tout le réseau cristallin, donc avec des interactions à longue portée. Ce modèle a permis d'accélérer les calculs de presque 50 fois. Ceci, nous a permis entre autres, de montrer que les systèmes à transition de spin considérés mettent en jeu une compétition entre interactions ferroélastiques à longue portée et antiferroélastiques à courte portée.

Ces interactions antagonistes sont à l'origine de phénomènes de frustration du réseau, qui génèrent des structures de spin auto-organisées complexes en cours de transition. Des états intermédiaires organisés antiferromagnétiquement ont été révélés et qui présentent des structures microscopiques en damier ou en bandes, selon la direction prédominante des interactions rappelant les structures dissipatives de Turing. Les états intermédiaires peuvent dans certaines circonstances survivre jusqu'à 10 K. Le diagramme de phase, qui répertorie un grand nombre d'états du système, présente une bifurcation, signature bien connue des systèmes dynamiques complexes.

En outre, la mise en compétition des interactions longitudinales, transversales et diagonales entre proches voisins, ajoutant de la frustration à la frustration, donne lieu à l'observation de phénomènes mêlant désordre, fluctuations et complexité conduisant à l'apparition de multiples plateaux à la transition, de réseaux d'îlots,

de labyrinthes. Les états du système sont alors extrêmement variés et hautement dégénérés.

Le caractère général du modèle électro-élastique a permis son extension aux effets de pression isotrope et axiale, permettant ainsi la simulation de différents comportements thermiques conventionnels et non-conventionnels en accord avec les résultats expérimentaux. Ces comportements, associés à la compétition des interactions élastiques à longue et courte portée, et à la différence de compressibilité des états de base mis en jeu, s'accompagnent d'une augmentation linéaire de la température de transition en fonction de la pression suivant la loi de Clausius-Clayperon, directement liée à l'augmentation de l'énergie du champ de ligand renormalisé par les effets de pression.

La physique des systèmes hors-équilibre a également été étudiée avec le modèle électro-élastique en intégrant l'effet de la lumière dans les taux de transition de l'algorithme de Métropolis, permettant ainsi de reproduire les effets LIESST inverse et LITH observés expérimentalement dans le composé $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

De fait, le modèle électroélastique permet de reproduire la plupart des comportements expérimentaux et son extension pour prendre en compte les effets de la différence de réponses entre la surface et le cœur du réseau sous l'effet de la pression (gradient de pression) pourraient enrichir ce panorama. Des investigations sur les systèmes à 3D sont également nécessaires pour construire des modèles plus réalistes. Des effets d'anisotropie de compressibilité suivant les deux diagonales du réseau ou l'introduction d'effets non-linéaires sur la dépendance en pression des compressibilités pour tenir compte de possibles effets anharmoniques dans le réseau, peuvent donner d'autres types de comportements sous pression.

Par ailleurs, le traitement homogène ouvre la voie à plusieurs extensions, parmi lesquelles la dépendance en spin des constantes élastiques, l'utilisation d'interactions élastiques anisotropes ainsi que l'utilisation de ce modèle pour développer des modèles élastiques sous pression pour les matériaux à TS. Par rapport au modèle électroélastique général, le modèle homogène présente l'avantage de la simplicité de traitement, puisque la procédure MC n'est appliquée que sur les états de spin. Enfin, il convient de noter que le nombre de structures auto-organisées peut fortement augmenter si la gamme des interactions élastiques est augmentée. Dans la présente étude, seules les interactions élastiques des proches voisins et des seconds voisins sont prises en compte, tandis que l'on peut augmenter cette plage jusqu'aux troisièmes voisins et plus. Une telle extension augmentera le taux de frustration dans le réseau, et fera ressortir des structures et des plateaux plus complexes au cours de la transition. Le cas limite étant celui où l'on considère les interactions directionnelles entre tous les sites du réseau.

Ces travaux ouvrent la voie à l'exploration de nouvelles phases de la matière dans les matériaux moléculaires, où des interactions à plus longue portée pourraient faire émerger des structures de plus en plus complexes ainsi que des phénomènes non-linéaires insoupçonnés, telles que des structures dissipatives ou des comporte-

ments autocatalytiques, en plus de la recherche de lois d'échelle pour les systèmes en taille finie et de l'étude des réseaux à transition de spin polynucléaires (dimères, trimères, tétramères) présentant une forte dégénérescence électronique, des cavités dont leur influence peut conduire également à d'autres types de structurations comparées aux systèmes à transition de spin mononucléaires. La compréhension de ces phénomènes permettra, à terme, la réalisation de nouveaux dispositifs miniaturisés à l'extrême, tels que des mémoires à haute densité.

PUBLICATIONS

2023

- [1] **M. Ndiaye**, K. Boukheddaden, Elastic modeling of the spin transition in 1d chain of coupled trinuclear spin-crossover molecules, *Physical Review B*, 2023, in revision
- [2] C. Cazelles, **M. Ndiaye**, P-R. Dahoo, J. Linares, K. Boukheddaden. Surface-Bulk 2D Spin-Crossover Nanoparticles within Ising-like Model Solved by Using Entropic Sampling Technique. *Magnetochemistry* 9(3), 61 (2023).
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9030061>
- [3] L. Sun, N. E-l. Belmouri, **M. Ndiaye**, K. Robeyns, A. Rotaru, K. Boukheddaden, and Y. Garcia, Thermal-Driven Guest-Induced Spin Crossover Behavior in 3D Fe(II) Based Porous Coordination Polymers. *Crystal Growth Design*, 23, 5, 3402–3411 (2023).
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01538>

2022

- [4] **M. Ndiaye**, K. Boukheddaden, Pressure-induced multi-step and self-organized spin states in an electro-elastic model for spin-crossover solids. *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics* 24, 12870-12889, (2022).
<https://doi.org/10.1039/D2CP01285E>
- [5] H. Fourati, **M. Ndiaye**, M. Sy, S. Triki, G. Chastanet, S.Pillet, K. Boukheddaden, Light-Induced Thermal Hysteresis and High-Spin Low-Spin Domain Formation Evidenced by Optical Microscopy in a Spin-Crossover Single Crystal. *Physical Review B* 105, 174436 (2022).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174436>
- [6] L. Sun, **M. Ndiaye**, N. E-l. Belmouri, K. Robeyns, A. Rotaru, K. Boukheddaden, and Y. Garcia, Spin Crossover Coordination Polymers with Pyridine-Like Modification through Selective Guest Molecules. *Crystal Growth Design* 22, 12, 7555–7563 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01081>

2021

- [7] **M. Ndiaye**, Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, 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 129, 153901 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0045689>

[8] **M. Ndiaye**, N.E.I. Belmouri, J. Linares, K. Boukheddaden, Elastic Origin of the Unsymmetrical Thermal Hysteresis in Spin Crossover Materials : Evidence of Symmetry Breaking. Symmetry 13, 828 (2021).
<https://doi.org/10.3390/sym13050828>

[9] T.D. Oke, **M. Ndiaye**, F. Hontinfinde, K. Boukheddaden. Magnetic-field induced multi-step transitions in ferromagnetic spin-crossover solids within the BEG model. Eur. Phys. J. B 94, 38 (2021).
<https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-020-00027-1>

[10] C. Cazelles, J. Linares, **M. Ndiaye**, P-R. Dahoo, K. Boukheddaden. Hexagonal-Shaped Spin Crossover Nanoparticles Studied by Ising-Like Model Solved by Local Mean Field Approximation. Magnetochemistry 7, no. 5 : 69 (2021).
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050069>

2020

[11] **M. Ndiaye**, K. Boukheddaden, Electro-elastic Modelling of the Two-Step High-Spin to Low-Spin Relaxation with Transient Self-Organized Spin States in 2D Spin Crossover Solids. Journal of the Physical Society of Japan 89, 014004 (2020).
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.014004>



symmetry

an Open Access Journal by MDPI



CERTIFICATE OF PUBLICATION

EDITOR'S CHOICE ARTICLES

Certificate of publication for the article titled:

Elastic Origin of the Unsymmetrical Thermal Hysteresis in Spin Crossover Materials:
Evidence of Symmetry Breaking

Authored by:

Mamadou Ndiaye; Nour El Islam Belmouri; Jorge Linares; Kamel Boukheddaden

Published in:

Symmetry 2021, Volume 13, Issue 5, 828



Basel, July 2022