



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole doctorale E.M.M.A

THÈSE

Soutenue publiquement le 27 novembre 2008
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I
(Spécialité : Physique Chimie de la Matière et des Matériaux)

par
William Nicolazzi

**Modélisation des processus à l'équilibre et hors équilibre de
matériaux à transition de spin : application à la simulation
des diagrammes de diffraction des rayons X.**

Composition du jury

PRÉSIDENT	Andreas Hauser	Professeur. Département de chimie physique. Université de Genève.
RAPPORTEURS	Kamel Boukheddaden	Professeur. GEMAC, Université de Versailles.
	Azzedine Bousseksou	Directeur de recherche CNRS. LCC, Toulouse.
EXAMINATEURS	Loïc Turban	Professeur. LPM, UHP Nancy I.
	Dominik Schaniel	Chercheur. Université de Cologne.
DIRECTEURS DE THÈSE	Claude Lecomte	Professeur. LCM3B, UHP Nancy I.
	Sébastien Pillet	Chargé de recherche CNRS. LCM3B, UHP Nancy I.

**Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et
Biologiques, UMR CNRS 7036.**

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, UMR CNRS 7036, avec le soutien financier du Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Je souhaite ici remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail et qui m'ont soutenu pendant ces trois années.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Claude Lecomte, Directeur du LCM3B, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son Laboratoire et en co-dirigeant cette thèse. Je tiens à le remercier pour son soutien dans les moments difficiles et les conseils qu'il m'a apportés à travers son expérience et sa rigueur scientifique, mais également pour sa disponibilité et son enthousiasme.

Je remercie Monsieur Sébastien Pillet, chargé de recherche au LCM3B, pour m'avoir donné une vision de la physique qui m'était jusqu'alors inconnue. Sa rigueur, son efficacité, sa disponibilité sont pour beaucoup dans l'aboutissement de ce travail. Sa grande motivation et son enthousiasme pour les sciences m'ont été d'une aide précieuse tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont également au Professeur Kamel Boukheddaden, du Groupe Matière Condensée (GEMAC) de l'Université de Versailles, pour avoir accepté de juger ce travail et pour les différentes discussions fertiles que nous avons eu au cours de mon doctorat et qui m'ont permis de progresser rapidement.

Je remercie également Monsieur Azzedine Bousseksou, directeur de recherche au laboratoire de chimie de coordination (LCC) de Toulouse, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma gratitude au professeur Loïc Turban, du laboratoire de physique des Matériaux (LPM) de l'université de Nancy, ainsi qu'à Monsieur Dominik Schaniel, chercheur à l'université de Cologne, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie le professeur Andreas Hauser, du département de chimie physique de l'université de Genève, de me faire l'immense honneur de participer à ce jury de thèse et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Christophe Chatelain, maître de conférence au Laboratoire de Physique des Matériaux, Université H. Poincaré, Nancy 1, pour m'avoir initié à la programmation et aux méthodes numériques Monte Carlo durant mon stage de DEA et pour les discussions que nous avons eu pendant mes trois années de thèse.

La place est maintenant aux remerciements plus personnels. Je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai rencontré au LCM3B au cours de ces trois années qui m'ont permis de travailler dans un climat serein et agréable. Le "rôdage" intensif effectué dans presque tous les bureaux du laboratoire ainsi que les litres de café que j'ingurgitais tous les jours m'ont été d'un très grand secours.

De peur d'oublier involontairement certaines personnes, je voudrais remercier tous mes amis et proches qui m'ont soutenu pendant ces trois années qui n'ont pas toujours été faciles pour moi. Un grand merci pour avoir supporté mes nombreux sauts d'humeur ainsi que mes colères régulières !

Je terminerai en remerciant mes parents qui ont toujours été présents, qui m'ont soutenu et encouragé pendant toutes mes années universitaires. Ils ont contribué à leur manière à ce travail.

Table des matières

Introduction	1
1 Propriétés et modèles des transitions de spin	5
1.1 Les composés à transition de spin : molécule isolée	5
1.1.1 Première approche.	5
1.1.2 Les deux états moléculaires.	6
1.1.3 Approche thermodynamique.	9
1.2 Les composés à transition de spin : la molécule à l'état solide.	11
1.2.1 L'approche du milieu élastique homogène.	11
1.2.2 Aspects thermodynamiques	14
1.2.3 Transition de référence : la transition de spin thermo-induite. . .	15
1.3 Processus hors équilibre.	19
1.3.1 Transition de spin photo-induite : l'effet LIESST.	19
1.3.2 Relaxation thermique.	19
1.3.3 Equilibres dynamiques.	21
1.4 Mécanisme de conversion : introduction à la notion de domaines de spin	22
1.4.1 Transformation homogène	24
1.4.2 Transformation hétérogène : séparation de phases cristallogra- phique	25
1.4.3 Comparaisons transition homogène-hétérogène.	25
1.5 Les modèles pour les composés à transition de spin.	27
1.5.1 Introduction.	27
1.5.2 Les modèles macroscopiques-mésoscopiques.	27
1.5.3 Les modèles microscopiques : les modèles de type Ising.	34
1.5.4 Les modèles microscopiques élastiques.	42
1.6 Problématiques et objectifs du travail.	44
2 Introduction du modèle anharmonique	47
2.1 Présentation de l'hamiltonien.	47
2.1.1 Modèle à deux niveaux et introduction des degrés de liberté de réseau.	47
2.1.2 Hamiltonien du terme d'interaction.	48
2.1.3 Hamiltonien total. Interprétation des différents termes.	51

2.2	Etude des propriétés à l'équilibre sur un système 2D par simulation Monte Carlo.	52
2.2.1	Détails des simulations - Choix de la dynamique.	52
2.2.2	Comportement à l'équilibre.	55
2.2.3	Propriétés du modèle.	65
2.3	Résolution analytique du modèle anharmonique dans le cas d'une chaîne de spin.	69
2.3.1	Traitement du modèle anharmonique à 1D dans l'approximation des faibles distorsions.	69
2.3.2	Potentiel harmonique dont la forme dépend des distances d'équilibre inter-sites.	75
2.3.3	Cas du potentiel élastique anharmonique.	78
2.3.4	Evolution de la fraction HS n_{HS} et de la fraction de paires HS-BS n_{HB}	82
2.4	Conclusions	83
3	Le modèle anharmonique dynamique	86
3.1	Introduction	86
3.2	Dynamique hors de l'équilibre	86
3.2.1	Equation maîtresse à deux variables	86
3.2.2	Importance du choix de la dynamique	88
3.2.3	Détails des calculs numériques des moyennes thermodynamiques. Introduction des fonctions de corrélations spatiales	91
3.2.4	Temps caractéristiques intra- et intermoléculaires	92
3.3	Relaxation thermique du modèle anharmonique	94
3.3.1	Influence de J_2 sur la relaxation thermique	94
3.3.2	Matériau faiblement coopératif	100
3.3.3	Matériau fortement coopératif	105
3.4	Photoexcitation	110
3.4.1	Introduction du processus optique dans la dynamique	110
3.4.2	Matériau faiblement coopératif	111
3.4.3	Matériau fortement coopératif	113
3.4.4	Effet seuil avec le modèle anharmonique dynamique	117
3.5	Conclusions et perspectives : équilibre dynamique LITH	118
4	Modélisation des clichés de diffraction	122
4.1	Introduction : la mise en conditions expérimentales de diffraction	122
4.2	Calcul numérique de l'intensité diffractée $I(h, k, l)$	123
4.2.1	Présentation du programme <i>DISCUS</i>	123
4.2.2	La transformée de Fourier pour le calcul de l'intensité diffractée	124
4.2.3	Test de la transformée de fourier sur un système modèle	128
4.3	Interprétation des mesures de diffraction dans les composés à transition de spin	131

4.3.1	Méthode générale pour la reproduction des mesures de diffraction à partir du modèle anharmonique.	131
4.3.2	Transition thermique à l'équilibre	134
4.3.3	Relaxation thermique	141
4.3.4	Photoexcitation	148
4.4	Conclusions : notion de domaines de spin	154
Conclusions générales et perspectives		156
A les simulations Monte Carlo		160
A.1	Introduction	160
A.2	Introduction de l'estimateur- échantillonnage de l'espace des phases . .	161
A.2.1	L'estimateur des moyennes thermodynamique	161
A.2.2	Echantillonnage aléatoire ("random sampling")	161
A.2.3	Echantillonnage d'importance ou pondéré ("importance sampling")	161
A.3	Chaîne de Markov	162
A.3.1	Equation maîtresse	162
A.3.2	Ergodicité-critère de balance détaillée	162
A.4	dynamiques Monte Carlo	164
A.5	Moyenne thermique à l'équilibre thermodynamique	165
A.5.1	Moyenne temporelle-moyenne d'ensemble	165
A.5.2	Incertitudes numériques	165

Introduction

Ces dernières décennies ont vu apparaître, avec le développement des réseaux internet et plus généralement l'avènement de la télécommunication dans les relations sociales, la nécessité de réduire la taille des composants électroniques. Par exemple, les matériaux utilisés pour le stockage d'information deviennent de plus en plus petits avec des capacités de plus en plus importantes. Cette tendance s'atténue au fil des années car l'élaboration de composants électroniques plus petits et plus performants devient de plus en plus difficile et chère au fur et à mesure que l'on approche de l'échelle nanométrique. Une issue à l'approche actuelle basée sur la réduction des matériaux, constitués de silicium (approche top-down), est l'utilisation de molécules ou de clusters moléculaires (approche bottom-up) pour reproduire les fonctions des différents composants que constituent les circuits intégrés (diodes, transistors, fils nanométriques...) : c'est l'électronique moléculaire [1].

Certains matériaux moléculaires ont également un avenir prometteur dans la construction de dispositifs permettant le stockage d'information. Dans ce contexte, les matériaux à transition de spin ont un fort potentiel [2]. En effet, ces composés peuvent transiter d'un état moléculaire à un autre sous l'action de paramètres extérieurs contrôlables, tels que la température, la pression... La découverte de la possibilité de provoquer ce changement d'état à l'aide d'une irradiation lumineuse a augmenté l'intérêt porté à ces matériaux pour de futures applications industrielles (interrupteurs optiques...). Ce changement d'état s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que l'état magnétique, le volume ou le spectre d'absorption UV-visible. Cette dernière particularité lui confère des applications dans des dispositifs d'affichage ou de détection de gaz. Les molécules à transition des spins prometteuses pour la création de dispositifs de stockage d'information devront présenter des qualités précises, comme par exemple le phénomène de bistabilité, i.e. une transition abrupte avec hystérésis, si possible à des températures proches de l'ambiante et une infatigabilité aux changements répétitifs de l'état moléculaire (longue durée de vie du dispositif). L'élaboration de tels objets passe tout d'abord par la compréhension maîtrisée du phénomène. En effet, les caractéristiques de la transition de spin dépendent non seulement du comportement de la molécule, mais aussi de son environnement à l'état cristallin. Il a été montré que les interactions intermoléculaires, via le réseau cristallin, jouaient un rôle prépondérant dans l'apparition du phénomène de bistabilité. C'est pourquoi, des études systématiques des propriétés magnétiques et structurales ont été réalisées afin de tenter d'identifier les facteurs optimaux pour la synthèse de systèmes

dont les caractéristiques pourraient être prévues par avance.

Les investigations expérimentales fondamentales ont été couplées et complétées par des approches théoriques dont le but est, à terme, de prévoir à l'aide de modèles simples, le comportement thermodynamique des matériaux à transition de spin. La modélisation met en évidence les facteurs physiques pertinents dans la compréhension des différents phénomènes. De nombreux modèles microscopiques et macroscopiques ont ainsi été élaborés. L'un des plus célèbres est le modèle de type Ising, qui a été très largement étudié analytiquement et numériquement. Ce modèle reproduit avec succès la plupart des comportements thermodynamiques observés dans ces composés en dégageant d'une manière simple les traits essentiels à l'existence de la bistabilité.

Ces dernières années, un intérêt particulier a été attaché à la compréhension des transitions de spin par mesures expérimentales de diffraction des rayons X ou neutrons. En particulier, des phénomènes de séparation de phase thermo- ou photo-induits ont été mis en évidence. Les mesures de diffraction sont ainsi devenues un élément indispensable dans la compréhension des mécanismes d'interactions intermoléculaires. La formation de clusters de molécules voisines dans le même état de spin, liée à l'existence du phénomène de bistabilité tant recherché, n'a pu être observée qu'indirectement par ces mesures de diffraction, rendant très imprécise et parfois inappropriée la terminologie employée pour dénommer ces clusters, appelés très généralement "domaines de spin". La modélisation des propriétés structurales réalisées par mesures de diffraction n'a été actuellement que peu abordée.

L'objectif de ce travail consiste à modéliser et à interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de mesures de diffraction et de réconcilier ces résultats avec ceux obtenus par d'autres approches expérimentales (magnétiques, optiques...).

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le chapitre 1 est consacré aux rappels très généraux et non exhaustifs des propriétés moléculaires et des différents phénomènes observés dans les composés à transition de spin ainsi qu'à l'état de l'art des différents modèles théoriques élaborés pour reproduire ces résultats. Ces rappels permettront de dégager la problématique de ce travail.

Le chapitre 2 introduit le nouveau modèle microscopique qui doit répondre à la problématique. Une étude de ses propriétés à l'équilibre thermodynamique est réalisée numériquement et analytiquement. Les caractéristiques de ce modèle sont comparées aux autres modèles introduits dans le chapitre précédent.

Le chapitre 3 est dédié à l'étude exclusivement numérique des phénomènes hors de l'équilibre thermodynamique de ce modèle, pointant du doigt les nouveautés qu'il peut apporter à la compréhension de la relaxation thermique et de l'important processus de photoexcitation. Des conjectures, impossibles à prédire avec d'autres modèles, sont réalisées concernant la modélisation des mesures de diffraction.

Le dernier chapitre donne la réponse à la problématique en utilisant ce nouveau modèle

microscopique couplé à un programme permettant de modéliser les clichés de diffraction. Nous y reprenons les phénomènes à l'équilibre et les cinétiques hors de l'équilibre thermodynamique en nous plaçant numériquement dans les conditions expérimentales de la diffraction. Dans la conclusion nous discutons la notion et la terminologie des "domaines de spin".

Une conclusion reprend les principaux résultats de ce manuscrit et les réponses à la problématique en donnant des perspectives de recherche dans la continuité de ce travail.

Chapitre 1

Propriétés et modèles des transitions de spin.

1.1 Les composés à transition de spin : molécule isolée

1.1.1 Première approche.

La transition de spin a été observée pour la première fois en 1931 par Cambi sur des tridithiocarbonates de fer (III) [3] où un comportement magnétique anormal avec la température fut remarqué. Il fallut attendre le milieu des années 50 pour que la notion d'équilibre de spin soit évoquée [4] et que son explication sur des composés tétracoordonnés du nickel(III) soit donnée par un faible écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet [5], le passage d'un état moléculaire à un autre pouvant être provoqué par la température en respectant la statistique de Boltzmann. A la même époque, Orgel [6] avait soupçonné que ce faible écart était dû à la compétition entre le champ de ligand et l'énergie d'appariement électronique. En 1964, l'évolution avec la température du moment magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à l'état solide atteste de l'existence d'une transition anormalement plus abrupte à l'état condensé [7].

L'étude des propriétés de commutation d'un solide moléculaire devrait passer tout d'abord par la connaissance de l'entité moléculaire qui la compose en déterminant son spectre en énergie à température nulle. Les composés à transition de spin sont constitués d'un cation central métallique de transition complexé par des ligands constituant des édifices électroniques importants. La détermination du spectre en énergie nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est à dire la diagonalisation de l'hamiltonien qui tient compte de l'ensemble des interactions entre les différentes charges (noyaux et électrons) contenues dans la molécule. La résolution brutale d'un tel hamiltonien (analytique ou numérique), qui permettrait la détermination des niveaux énergétiques et des fonctions d'onde antisymétriques à plusieurs électrons, relève de l'utopie.

Toutefois, des simplifications et approximations peuvent être faites pour comprendre le comportement de transition de spin. Par exemple, la théorie du champ de ligand basée sur les recouvrements entre orbitales atomiques du cation métallique central et des orbitales moléculaires des ligands complexant permet d'expliquer l'existence de transition de spin.

1.1.2 Les deux états moléculaires.

Structure électronique du cation métallique de transition

On choisit de prendre l'ion Fe(II) pour expliquer le phénomène ; la configuration électronique correspondant à l'ion isolé est $[\text{Ar}]3d^64s^0$ dans l'approximation mono-électronique. La complexation du cation par six ligands, formant une cage octaédrique, abaisse la symétrie du métal de transition. Cette perte de symétrie conduit à une levée partielle des dégénérescences des orbitales 3d en niveaux t_{2g} triplement dégénérés correspondant aux orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} qui sont plus favorables énergétiquement que les niveaux e_g doublement dégénérés, dont les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} subissent des répulsions électroniques plus importantes dues à leurs proximités avec les orbitales électroniques des ligands. La différence énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g , noté dans la suite Δ , et appelée champ cristallin vaut $10Dq$. Dq est le paramètre de force du champ $Dq \propto \mu/R^6$, où μ correspond au moment dipolaire des ligands et R à la distance métal-ligand [8]. La force du champ de ligand dépend essentiellement de la symétrie (ici octaédrique) et de la nature des ligands impliqués dans le complexe. Trois cas de figure peuvent se présenter si on compare l'énergie du champ de ligand Δ avec l'énergie d'appariement des électrons Π au sein des orbitales 3d du métal.

- Si $\Delta \gg \Pi$, les orbitales antiliantes étant trop hautes en énergie, les 6 électrons de valence du Fe(II) se placent dans les niveaux de plus basse énergie t_{2g} , violant ainsi la règle de Hund. Dans cette configuration électronique, la valeur du moment de spin total du Fe(II) est minimale ($S = 0$), le complexe moléculaire est toujours dans l'état Bas Spin (BS) quelque soit la contrainte extérieure. C'est le cas par exemple pour l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

- Dans le cas inverse, lorsque $\Delta \ll \Pi$, les électrons occupent un maximum d'orbitales t_{2g} et e_g , respectant la règle de Hund et donnant un moment de spin total maximal ($S = 2$). La molécule se trouve alors dans l'état Haut Spin (HS). L'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reste par exemple dans l'état HS sur tout le domaine de température visité, de 10K à la température ambiante.

- Dans le cas intermédiaire $\Delta \approx \Pi$, la molécule peut passer d'une configuration électronique à une autre sous l'action d'une contrainte extérieure : c'est le domaine d'existence des composés à transition de spin (Fig. 1.1)

Cette zone intermédiaire ($\Delta \approx \Pi$) est très étroite, comme on peut le voir sur le

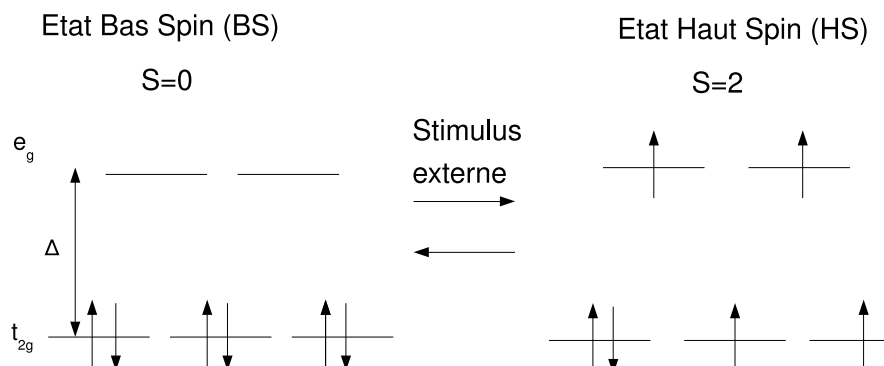


FIG. 1.1 – Représentation schématique du phénomène de transition de spin pour l'ion Fe(II) dans un champ de ligand octaédrique parfait.

diagramme de Tanabé-Sugano (Fig. 1.2) qui représente l'énergie des termes spectroscopiques correspondant aux niveaux fondamentaux et excités en fonction de l'intensité du champ de ligand. On remarque aisément que le niveau moléculaire HS, noté sur le diagramme 5T_2 , est favorisé pour des champs de ligand faibles alors que le terme 1A_1 correspondant au niveau BS est stabilisé pour des champs forts. La zone de champ intermédiaire Δ_{crit} se trouvant proche du point d'intersection des deux états 5T_2 et 1A_1 , est un domaine en énergie très faible, ce qui explique la faible quantité de composé moléculaire qui exhibe une transition de spin, et le fait qu'une légère modification de la nature des ligands entraîne une modification complète des propriétés magnétiques [9, 10]. Des composés à transition de spin ont également été observés pour d'autres cations métalliques de transition de configuration électronique $3d^n$ avec $n = 4, \dots, 8$ comme par exemple les ions Fe(III) [11], Cr(II) [12], Mn(II) [13], Co(II) [14], Mn(III) [15], Co(III) [16], mais les complexes de Fe(II) restent certainement les plus étudiés à ce jour du fait du nombre importants de propriétés et de comportements différents qui ont été observés expérimentalement [17].

Diagramme de configuration : les vibrations intra moléculaires.

Le peuplement différent des électrons sur les niveaux e_g et t_{2g} en fonction de l'état de spin a des répercussions importantes sur les distances de coordination Fe-N et par conséquent, sur le volume de la molécule [19]. En effet, la molécule dans l'état HS possède des distances Fe-N qui sont, en moyenne, plus importantes que dans l'état BS, dû à un peuplement partiel des orbitales anti-liantes e_g qui repoussent les orbitales

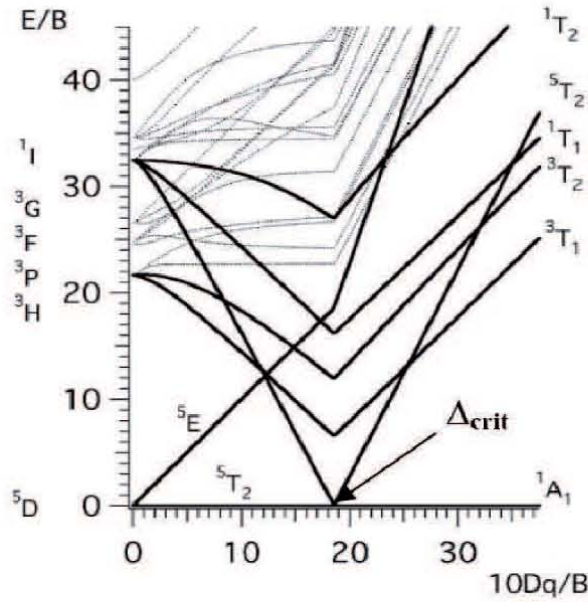


FIG. 1.2 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^6 en environnement octaédrique parfait (O_h)[18]. La zone étroite de coexistence des deux états moléculaires est indiquée par Δ_{crit} .

des ligands de la sphère de coordination octaédrique. Inversement dans l'état BS, les électrons peuplent majoritairement les niveaux liants t_{2g} . Ceci a pour effet de favoriser le transfert d'électron vers le ligand renforçant ainsi la rétrodonation métal-ligand. Les orbitales vacantes e_g sont en parallèle disponibles pour une liaison de type donation σ . Il en résulte un caractère plus covalent de la liaison Fe-N dans l'état BS. La différence des distances moyennes Fe-N entre les deux états moléculaires $\Delta R = d_{(Fe-N)}^{HS} - d_{(Fe-N)}^{BS}$ observée expérimentalement est de l'ordre de $\Delta R \approx 0.2 - 0.22 \text{ \AA}$ [20]. De manière générale, la distribution de ΔR est large et hautement dépendante pour un cation métallique de la nature des complexes impliqués. Il est important de préciser que ce sont des distances moyennes, l'évolution des 6 distances métal-ligand $d_{(M-L)}$ de la cage octaédrique étant rarement isotrope [21]. Toutefois, ces changements de distances $d_{(M-L)}$ sont pour une grande part à l'origine d'une contraction (dilatation) systématique de la sphère de coordination entourant le cation métallique lors de la transition HS $\rightarrow$ BS (BS $\rightarrow$ HS) [22]. Par exemple, le volume moyen du polyèdre diminue d'environ 30% dans le cas d'un octaèdre de type FeN_6 lors d'une transition HS $\rightarrow$ BS.

La présence de deux configurations nucléaires différentes entraîne une différence importante en termes de vibration intra moléculaires. On peut dans une approche classique représenter les deux états moléculaires par deux puits de potentiel dans un diagramme configurationnel [23] avec l'approximation d'un mode de vibration harmonique moyen (Fig. 1.3). Les deux coordonnées normales, notées Q_{HS} et Q_{BS} , donnent naissance à des puits de concavités différentes, c'est à dire à des fréquences de vibrations intra

moléculaires différentes : $w_{HS}^D < w_{BS}^D$, où w_{HS}^D et w_{BS}^D correspondent aux fréquences caractéristiques de Debye des deux états. Le décalage en énergie des niveaux fondamentaux à température nulle, due au champ de ligand Δ d'une part, et à la différence d'ordre vibrationnelle d'autre part, conduisent à l'existence d'une énergie de barrière thermique notée E_{intra}^0 séparant les deux états [24]. D'un point de vue quantique, les deux états moléculaires sont caractérisés par leur état électronique et phononique. La différence d'énergie entre les niveaux discrets des phonons dans l'état HS ($\hbar w_{HS}^D$) est plus petite que dans l'état BS ($\hbar w_{BS}^D$), il en ressort que la densité d'état vibrationnelle est plus importante dans l'état HS que dans l'état BS.

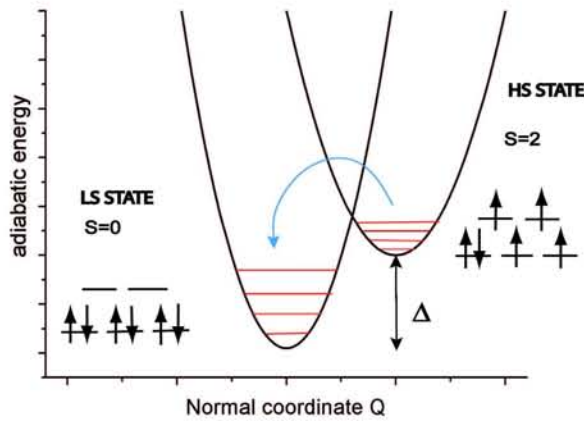


FIG. 1.3 – Représentation schématisée du diagramme configurationnel des deux états moléculaires dans l'approximation d'un mode moyen harmonique. Les deux états sont séparés par une énergie de barrière E_{intra}^0 .

1.1.3 Approche thermodynamique.

On peut par l'approche thermodynamique classique décrire le phénomène comme un équilibre entre deux phases. On considère un système constitué d'un ensemble de molécules isolées (sans interaction). Dans les conditions expérimentales habituelles, la fonction thermodynamique pertinente est la variation d'enthalpie libre de Gibbs $\Delta G = G_{HS} - G_{BS}$ entre la phase HS et BS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.1)$$

où ΔH et ΔS correspondent à la variation de l'enthalpie et de l'entropie lors de la transition BS→HS respectivement. L'équation 1.1 montre qu'à basse température, le système est contre balancé par le terme enthalpique alors qu'il est dominé à haute température par le terme entropique privilégiant le désordre statistique. ΔH peut être décomposée en deux contributions, une partie électronique ΔH_{el} estimée à 1000cm^{-1}

($12000 J.mol^{-1}$) et une partie vibrationnelle ΔH_{vib} estimée à $100 cm^{-1}$ ($1200 J.mol^{-1}$) [23, 25]. Dans une première approximation, la principale contribution à ΔH est donc d'origine électronique $\Delta H \approx \Delta H_{el}$ et son signe est toujours positif dans une transition $BS \rightarrow HS$.

La variation d'entropie ΔS a deux origines distinctes. La première est électronique, on la note ΔS_{el} , elle est due au changement du moment de spin total S et du moment orbital angulaire L survenant lors de la conversion de spin. Les variations entropiques ΔS_{el}^{spin} et ΔS_{el}^{orb} associées aux changements des moments de spin et orbitaire respectivement lors d'un passage $BS \rightarrow HS$ peuvent s'écrire en fonction du rapport des multiplicités de spin et orbitaire des deux états moléculaires :

$$\begin{aligned}\Delta S_{el}^{spin} &= \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2S_{HS} + 1}{2S_{BS} + 1} \right), \\ \Delta S_{el}^{orb} &= \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2L_{HS} + 1}{2L_{BS} + 1} \right),\end{aligned}\tag{1.2}$$

où $\mathcal{N}_a$ et k_B sont le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann respectivement. Pour une transition état singulet $^1A_{1g} \rightarrow$ état quintuplet $^5T_{2g}$, et dans le cas de l'ion $Fe(II)$, les deux contributions électroniques valent $\Delta S_{el}^{orb} = \mathcal{N}_a k_B \ln 3 = 9.13 J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $\Delta S_{el}^{spin} = \mathcal{N}_a \ln 5 = 13.38 J.K^{-1}.mol^{-1}$. Si le champ de ligand possède une symétrie octaédrique parfaite, on doit tenir compte des deux contributions, on a alors $\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb} = 22.51 J.K^{-1}.mol^{-1}$. Mais comme on l'a vu dans la section 1.1.2, la cage entourant le cation métallique est le plus souvent de symétrie plus basse, conduisant à des levées de dégénérescence de la partie orbitaire. On a alors dans ce cas $\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin} = 13.38 J.K^{-1}.mol^{-1}$ [23, 25].

Des mesures calorimétriques effectuées sur des complexes d'ions $Fe(II)$ [26] ont montré que la variation entropique ΔS totale lors d'une transition de spin était comprise entre $48 J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $86 J.K^{-1}.mol^{-1}$ [10]. Ces valeurs sont bien supérieures à celles attendues pour un simple changement de spin. Cette différence a été attribuée à la contribution de l'entropie vibrationnelle ΔS_{vib} , principalement le mode d'élongation de la distance $Fe-N$ ainsi que les modes de distorsion de l'octaèdre FeN_6 . Il est important de préciser qu'un autre ingrédient à l'entropie doit être pris en compte à l'état solide : les vibrations intermoléculaires. Nous en parlerons davantage dans la section suivante lorsque nous considérerons la molécule en phase (section 1.2). La dégénérescence d'origine vibrationnelle étant supérieure dans l'état HS par rapport à l'état BS (section 1.1.2), on assiste de nouveau à une augmentation du désordre statistique.

L'enthalpie ΔH_{el} et l'entropie ΔS sont donc toujours positives dans une conversion $BS \rightarrow HS$. Au vue de l'équation 1.1, on peut donc conclure qu'à basse température, où ΔH_{el} domine, l'état BS est stable alors que l'état HS est instable. Inversement, à haute température, le terme entropique $T\Delta S$ domine et favorise l'état le plus dégénéré : l'état HS ; l'état BS devient alors instable. Il existe également une température pour laquelle ΔG s'annule ; l'enthalpie libre des deux phases est équivalente, $G_{HS} = G_{BS}$ et la quantité de molécules dans l'état HS et BS est identique. Cette température est appelée

température d'équilibre $T_{eq} = \Delta H_{el}/\Delta S$. Les transitions thermo induites sont donc gouvernées par des phénomènes entropiques essentiellement d'origine vibrationnelle au vue de leur large contribution dans l'augmentation de l'entropie totale ($\sim 70\%$)[28].

1.2 Les composés à transition de spin : la molécule à l'état solide.

1.2.1 L'approche du milieu élastique homogène.

Rôle des interactions intermoléculaires.

En solution, les molécules évoluent de manière quasi indépendantes car les interactions avec le solvant et les molécules voisines sont faibles. Leurs propriétés macroscopiques sont décrites par l'approche thermodynamique de la section 1.1.3, le peuplement thermique des états se fait selon la statistique de Boltzmann.

Lorsque les molécules se trouvent à l'état solide, un autre ingrédient essentiel entre en jeu : les interactions intermoléculaires. On a vu précédemment que la molécule se contractait lors du changement d'état moléculaire HS $\rightarrow$ BS, entraînant une diminution de son volume et une modification de la forme de la cage octaédrique formée par les ligands. Considérons à l'état solide, un réseau organisé périodique de molécules dans l'état HS. La conversion d'une molécule vers l'état BS s'apparente à l'introduction d'un défaut ponctuel, due à la différence de volume moléculaire. En réponse, les molécules voisines créent une "pression interne", exerçant ainsi un champ de contrainte local sur la molécule "intruse" [29, 30](Fig 1.4). Cette pression interne locale se propage de proche en proche dans le système via des interactions d'origine élastique [31, 32]. La propagation de cette pression interne dépend des propriétés de la molécule (différence structurale entre ses deux états moléculaires) et de son empilement dans le cristal. Ces pressions locales résultent d'interactions directes entre molécules voisines qui agissent à plus ou moins courte portée [28, 33], la propagation de ces distorsions élastiques au sein du cristal donnent lieu à une "réponse globale" de l'ensemble du milieu appelée pression image [34] et correspondant à des interactions à plus longue portée (Fig 1.5). En résumé, les mécanismes d'interaction correspondent à la fois à des interactions à courte et à longue portée [32].

L'ajout d'interactions à très courte portée dans l'énergie interne totale du système favorise la formation d'un ordre à grande distance donnant naissance à des domaines dans lesquels les molécules se trouvent dans le même état de spin. L'existence de ces "domaines de spin" a été proposée à partir de résultats calorimétriques pour la première fois par Sorai et Seki dans le début des années 70 [28, 33]. La définition de ces domaines de spin est purement moléculaire et correspond à une séparation de phase en terme d'espèce, indépendamment de l'état structural du réseau qui accompagne la formation de ces domaines. Ces interactions s'opposent à l'agitation thermique qui favorise le désordre moléculaire avec une répartition aléatoire de molécules dans l'état HS et BS.

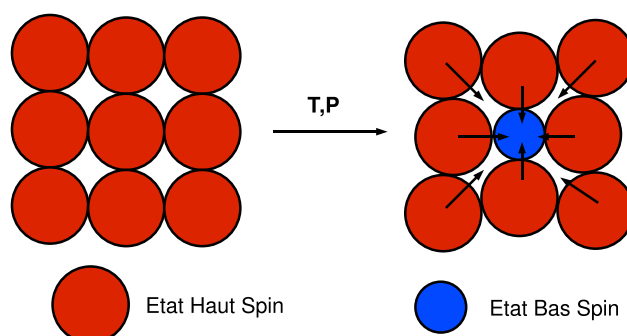


FIG. 1.4 – Changement de l'état de spin au sein d'un milieu cristallin. Les molécules sont représentées très schématiquement par des sphères de volumes plus importants dans l'état HS (sphères rouges) que BS (sphère bleue), reflétant la différence structurale entre les deux états moléculaires. Les flèches en noir indiquent le sens de la pression locale exercée par les molécules voisines HS sur la molécule BS centrale.

On appelle coopérativité l'ensemble des mécanismes d'interactions intermoléculaires induisant la mise en ordre. L'ordre à grande distance dépend de l'intensité et de la portée des interactions ainsi que du comportement dimensionnel du système. L'augmentation de ces trois paramètres tend à diminuer l'importance des fluctuations thermiques et favorise la mise en ordre. Un système avec un comportement de basse dimensionnalité (chaînes de molécules ou comportement bidimensionnel) et des interactions à courte portée ne peut donc pas propager l'ordre dans l'ensemble de son volume du fait d'un nombre de voisins par molécule trop faible. "L'information" est très rapidement perdue car les fluctuations thermiques sont trop importantes. Ces interactions entre molécules dans le réseau cristallin introduisent des "termes non linéaires" dans l'enthalpie libre de Gibbs totale G (voir section 1.2.2), les molécules n'évoluant plus séparément. Elles ajoutent également un terme supplémentaire dans la variation de l'entropie totale lors d'une transition HS→BS, ΔS_{vib}^{res} due à une différence de vibrations intermoléculaires entre les deux réseaux associés aux deux phases moléculaires. Cette contribution à l'entropie est souvent négligée [28, 33]. Cette non-linéarité permet par définition au système de transiter brutalement dans des régimes ou des phases différents sous l'influence de paramètres extérieurs de contrôle.

Changements structuraux : variation des paramètres et du volume de la maille cristalline.

Le changement d'état de spin s'accompagne systématiquement d'un changement du volume de la molécule, celui-ci augmente lors de la transition BS→HS. Par conséquent,

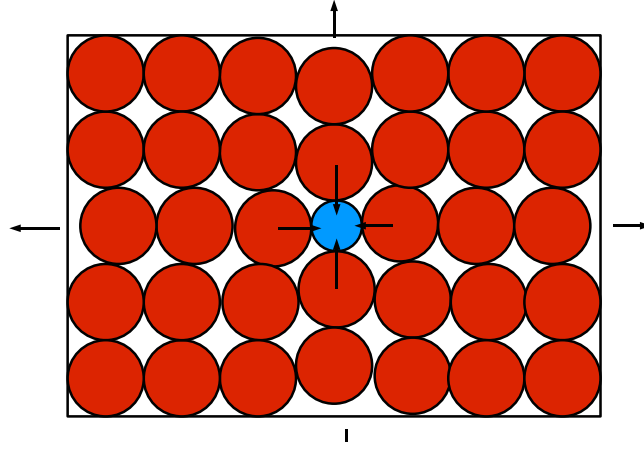


FIG. 1.5 – Réponse "globale" du système à une distorsion locale du réseau créée par une molécule BS dans un réseau HS correspondant à des interactions à longue portée. Les flèches noires à l'extérieur du solide représentent schématiquement la pression image exercée à la surface du système.

à l'état solide, le volume de la maille élémentaire d'un réseau HS est plus important que celui d'un réseau BS [35]. Le changement du volume est naturellement due à une modification des paramètres de maille, accompagné parfois d'un changement du groupe d'espace. Une transition thermique abrupte (resp. graduelle) de n_{HS} entraîne une modification brutale (resp. graduelle) du volume de la maille. Il existe donc, pour un matériau donné, une corrélation directe entre la nature de la transition de spin et les caractéristiques structurales observées [36]. La Fig. 1.6 illustre par exemple la correspondance entre les propriétés magnétiques (sous la forme du produit χT) et l'évolution du volume de la maille cristalline pour le composé fortement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cette figure montre également qu'il existe pour un état de spin donné une dépendance en température du volume de la maille, il s'agit de la dilatation thermique du réseau avec l'abaissement de la température. Pour accéder aux effets de dilatation thermique, On peut soit étudier l'évolution des paramètres de maille dans chaque état de spin sur une large gamme de température, soit étudier l'évolution thermique d'un composé isostructural au composé à transition de spin, qui n'effectue pas de changement d'état de spin, en remplaçant simplement le cation central. Cette approche a été mise à profit avec succès dans le cas du complexe à base de Cobalt [38]. Pour rendre compte de ces phénomènes, un modèle d'expansion thermique a été introduit [39], où l'on considère que le volume de la maille est directement proportionnel à la fraction HS n_{HS} . Ce modèle a été par la suite généralisé en considérant que l'ensemble des paramètres de maille étaient eux même proportionnels à n_{HS} [40]. Si l'on considère un vecteur du

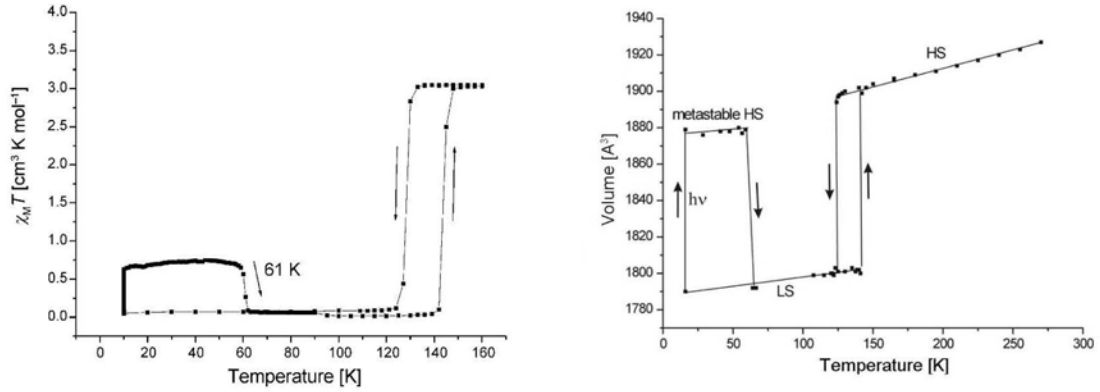


FIG. 1.6 – Transition thermique abrupte avec hystérésis de la susceptibilité magnétique (reliée directement à la fraction HS n_{HS}) (à gauche) et du volume de la maille élémentaire (à droite) du composé hautement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [37]. n_{HS} est donc corrélée directement aux modifications structurales lors de la transition.

réseau $\vec{X}(T)$, on a alors :

$$\vec{X}(T) = [1 + \bar{\alpha}T + \bar{\epsilon}(T)] \vec{X}(T=0), \quad (1.3)$$

où $\bar{\alpha}$ est un tenseur du second ordre relié à l'expansion thermique du réseau cristallin et $\bar{\epsilon}(T)$ est le tenseur des contraintes correspondant à la déformation du réseau lors d'une transition de spin. Le tenseur d'expansion thermique $\bar{\alpha}$ peut être considéré comme identique dans l'état HS et dans l'état BS lorsque l'on considère des interactions intermoléculaires faibles au sein de l'empilement cristallin. Dans le cas contraire, on peut s'attendre à avoir des modes de phonons intermoléculaires différents en changeant l'état de spin. Il apparaît nécessaire d'effectuer le changement $\bar{\alpha} \rightarrow \bar{\alpha}_{HS} \times n_{HS} + \bar{\alpha}_{BS} \times (1 - n_{HS})$ dans l'Equ. 1.3 [37]. Ce type de modèle a permis de décrire avec succès, le comportement d'un certain nombre de matériaux à transition de spin [37, 41, 42]. Le parallèle entre le caractère abrupte du changement d'état moléculaire et les modifications structurales montre l'importance et la nécessité de l'étude structurale pour mieux comprendre les mécanismes élastiques de la transition de spin.

1.2.2 Aspects thermodynamiques

Les propriétés du changement d'état moléculaire dépendent non seulement des caractéristiques intra moléculaires mais aussi et surtout de la force des interactions inter moléculaires. En effet, considérons un matériau à transition de spin constitué de N molécules dans l'état HS ou BS à une température T et une pression P à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une coexistence entre deux phases, L'enthalpie libre

de Gibbs $G(T, P, N)$ s'écrit sous la forme :

$$G(T, P, N) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} + G_{int}^{nonlin}(T, P, N, n_{HS}) - TS_{mix} \quad (1.4)$$

où G_{HS} et G_{BS} sont les enthalpies libres des deux phases pures et G_{int}^{nonlin} le terme supplémentaire non linéaire qui tient compte des interactions inter moléculaires dans le matériau. La grandeur S_{mix} correspond à l'entropie de mélange provenant du fait que la mise en commun de N molécules sur un réseau augmente le manque d'information sur le système. La présence de termes non linéaires G_{int}^{nonlin} est susceptible de provoquer une forte sensibilité des grandeurs thermodynamiques extensives ($S, V, n_{HS} \dots$) à une infime variation des paramètres extérieurs de contrôle (les grandeurs intensives T, P). Pour suivre l'évolution du changement moléculaire sous l'influence d'un paramètre de contrôle externe, on définit un paramètre d'ordre qui doit être nul dans une phase et non nul dans l'autre (normé en général à 1). Historiquement, la fraction HS n_{HS} constitue le paramètre d'ordre de la transition de spin, bon nombre de techniques expérimentales d'analyse (mesures magnétiques, mössbauer, optiques, ...), renseignant directement ou indirectement sur la quantité de molécules dans l'état HS au sein du système. $n_{HS} = 0$ correspondra à la phase basse température (rigoureusement à $T = 0$) et $n_{HS} = 1$ à la phase haute température. On peut noter que le volume V et l'entropie S représentent également des paramètres d'ordre pour suivre la transition lors de mesures structurales ou calorimétriques.

1.2.3 Transition de référence : la transition de spin thermo-induite.

Transition graduelle.

Jusque dans les années 60, les changements de l'état de spin induits par une variation de température étaient tous observés de type graduel que ce soit en phase liquide ou solide [43, 9], et étaient expliqués par un peuplement thermique de type Boltzmann des niveaux moléculaires. Dans le cas du changement de spin graduel représenté sur la Fig.1.7 (a), l'augmentation de la température conduit à la nucléation homogène de la phase stable HS. L'agitation thermique est alors prépondérante devant la coopérativité et le changement de phase est gouverné par le terme entropique. L'enthalpie libre de Gibbs est alors caractérisée par un minimum qui va se déplacer progressivement vers $n_{HS} = 1$ avec l'augmentation de la température (Fig. 1.7 (b)). Dans ce cas, le terme de "conversion de spin" convient davantage à celui de "transition de spin" qui est plutôt associé à une discontinuité des dérivées de l'enthalpie libre de Gibbs. Les conversions de spin sont caractéristiques des matériaux où les interactions intermoléculaires sont faibles, couramment appelés matériaux faiblement coopératifs.

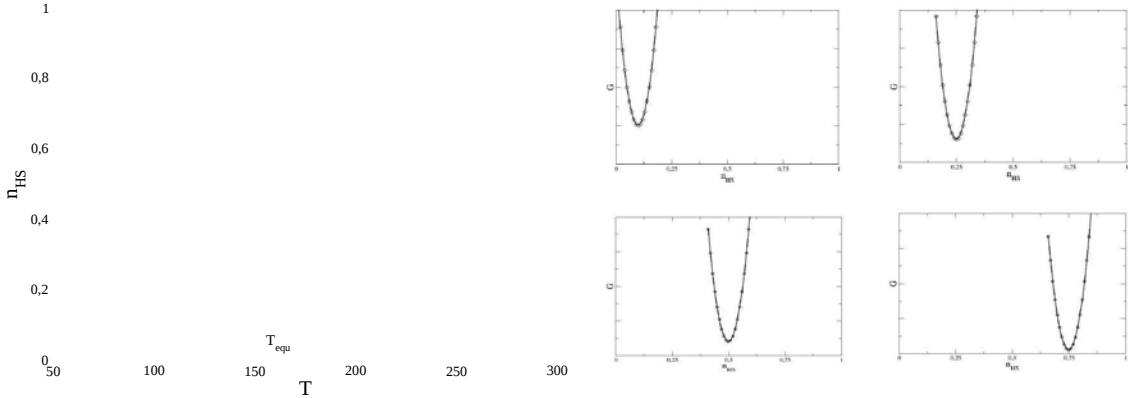


FIG. 1.7 – (a) Schéma de la conversion graduelle de spin pour une température d'équilibre $T_{equ} = 150$. Le changement d'état se fait de manière progressive avec la température. (b) Schéma de l'enthalpie libre G pour différentes températures lors de la conversion graduelle de spin.

Transition discontinue-Transition du premier ordre.

C'est en 1964 que la première transition de spin abrupte sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à l'état solide a été observée [7], les auteurs ayant remarqué un changement brutal du moment magnétique avec la température. Cette transition abrupte (Fig. 1.8) est attribuée à la présence d'interactions intermoléculaires dans le réseau cristallin qui ne sont plus négligeables devant l'agitation thermique. D'un point de vue thermodynamique, le terme non linéaire G_{int}^{nonlin} contenant la contribution de la coopérativité, entraîne une variation extrêmement rapide et abrupte de la fraction HS n_{HS} avec la température. Ce type de transition de spin est observé dans les matériaux dits coopératifs. Les largeurs du cycle d'hystérésis observées dans certains matériaux à transition de spin sont variables, pouvant aller de quelques Kelvins à 90K [44]. Ce phénomène de bistabilité représenté schématiquement sur la Fig. 1.8 (a) est attribué aux fortes interactions à courte et à longue portée dans le système. La coopérativité domine l'agitation thermique et le changement de la température conduit à une transition entre les deux phases moléculaires, caractérisée par la formation de domaines HS et BS, c'est à dire de molécules voisines dans le même état moléculaire et en quasi-équilibre thermodynamique. Le phénomène d'hystérésis peut s'expliquer simplement en étudiant l'évolution des extrema de l'enthalpie libre $G(n_{HS})$ avec la température à une pression fixe donnée et en se plaçant dans le régime thermiquement activé (Fig. 1.8 (b)). Pour des basses températures $T \ll T_{equ}$, les minima $(n_{HS})_{BS}$ et $(n_{HS})_{HS}$ sont respectivement stable et métastable et sont séparés par un maximum instable $(n_{HS})_{inst}$ constituant une barrière de faible énergie. En augmentant la température, la valeur de l'enthalpie libre pour la phase HS diminue tandis que celle de la phase BS augmente. En parallèle, la barrière énergétique augmente, séparant distinctement les deux minima. Lorsque la température est légèrement supérieure à la température d'équilibre, la stabilité des

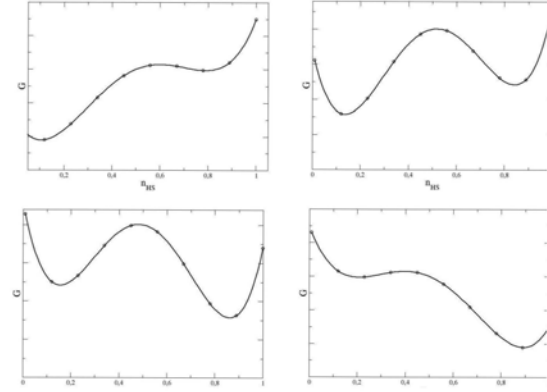


FIG. 1.8 – (a) Schéma de la transition de spin abrupte sans (tirets) et avec phénomène d'hystérésis (traits pleins). Pour cette dernière, il existe deux températures de transition entourant T_{equ} notée $T_{\uparrow}$ et $T_{\downarrow}$ associées au processus de chauffage et de refroidissement respectivement. Pour $T_{\downarrow} < T < T_{\uparrow}$, les phases HS et BS sont accessibles en fonction de l'approche en température, c'est le phénomène de bistabilité. (b) Représentation schématique de l'évolution des trois extrema $(n_{HS})_{BS}$, $(n_{HS})_{inst}$ et $(n_{HS})_{HS}$ de l'enthalpie libre de Gibbs G lors d'un processus d'augmentation de la température dans le cas d'un système avec de fortes interactions inter moléculaires. Le disque noir correspond à la solution choisie par le système. C'est la présence de minimum local séparé de la solution stable par une énergie de barrière élevée qui est à l'origine du phénomène d'hystérésis.

solutions s'inverse : l'état $(n_{HS})_{BS}$ devient métastable et $(n_{HS})_{HS}$ est l'état stable. Dans ce domaine de température, l'énergie de barrière est plus importante que l'agitation thermique, le système est alors piégé dans l'état métastable et ne peut rejoindre l'état le plus stable : c'est le domaine de métastabilité. A la température de transition $T_{\uparrow}$, l'énergie thermique permet de franchir la barrière et le système se trouve dans la solution stable HS (Fig. 1.8 (b)). En effectuant le processus inverse, c'est à dire en diminuant la température on observe un phénomène similaire pour la solution $(n_{HS})_{HS}$. Le phénomène d'hysteresis est lié à la présence de solutions stables et métastables dans G séparées par des énergies de barrière importantes. Dans le domaine de métastabilité, c'est à dire pour $T_{\downarrow} < T < T_{\uparrow}$, on pourra donc avoir les deux états possibles à une même température, le choix de la solution BS ou HS dépendant de l'approche en température de la zone de métastabilité (processus de chauffage ou de refroidissement respectivement). Dans les deux cas (transition abrupte sans ou avec hystérésis) l'enthalpie libre de Gibbs totale G reste une fonction thermodynamique continue mais ses dérivées premières tel que la fraction HS n_{HS} , le volume V ou l'entropie S (relié à une chaleur latente) présentent une discontinuité à la (aux) température(s) de transition. Le changement d'état moléculaire est une transition dite du premier ordre.

Autres transitions thermiques

D'autres transitions de spin induites par la température avec des caractéristiques différentes des deux cas évoqués précédemment ont également été mises en évidence. Tout d'abord il existe une catégorie de composés où la transition de spin s'effectue en plusieurs étapes et révèle l'existence d'un plateau intermédiaire autour de $n_{HS} = 1/2$ (Fig 1.9). La largeur du plateau peut atteindre dans certain cas 40K et peut se faire

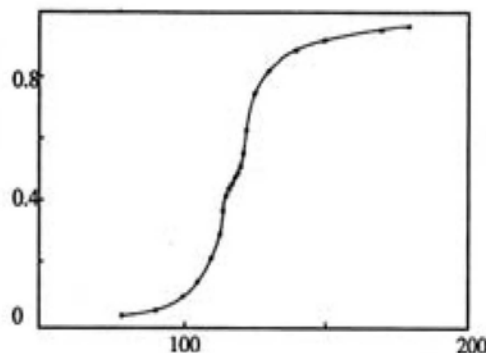


FIG. 1.9 – Exemple d'une transition en deux étapes : évolution de n_{HS} avec la température pour le composé $[Fe(2-pic)_3]Cl_2EtOH$ [45].

avec la présence d'un cycle d'hystérésis [46]. Il est généralement attribué à la présence de plusieurs sites de coordination symétriquement indépendants dans le cristal (habituellement de sites) conduisant à la formation d'un ordre à longue portée intermédiaire où s'alterne régulièrement des molécules dans l'état HS et dans l'état BS [45]. Les deux sites ont des températures de transition légèrement différentes dues à des champs de ligand également différents. Des transitions de spin en deux étapes ont également été observées dans les composées binucléaires [47], le changement d'état moléculaire lors d'une augmentation de température pour les deux cations métalliques au sein d'une molécule pouvant se faire suivant le schéma suivant : BS-BS→HS-BS→HS-HS.

Des transitions de spin dites incomplètes ont également été mises en évidence. A basse température, la cinétique de transition HS→BS devient très lente et une partie des molécules reste piégée dans l'état HS entraînant la présence d'une fraction n_{HS} résiduelle. Ce phénomène est similaire à un pseudo effet de trempe où certaines molécules sont piégées dans un minimum locale d'énergie où la probabilité de franchir la barrière énergétique est faible au vu de la faible agitation thermique régnant à très basse température. Une autre possibilité pour l'existence d'une transition de spin incomplète est la présence de deux centres métalliques non équivalents. La transition s'effectue alors pour un seul de ces deux centres.

1.3 Processus hors équilibre.

Tous les phénomènes hors de l'équilibre thermodynamique rapportés dans l'étude expérimentale des composés à transition de spin sont des mises en situation où le système va chercher à rejoindre l'état le plus stable en s'échappant d'une configuration devenue brutalement instable ou métastable suite à une modification de l'environnement externe ou va être piégé dans un état métastable. La durée du retour à l'équilibre, le temps de relaxation, est variable mais toujours finie. Aucun phénomène de divergence de ce temps de relaxation amenant le système dans des régimes de vieillissement dans lequel il ne pourra jamais rejoindre l'équilibre thermodynamique dans la limite thermodynamique, n'est relaté ici.

1.3.1 Transition de spin photo-induite : l'effet LIESST.

C'est en 1984 que Decurtins *et coll* [48] ont mis en évidence pour la première fois sur le composé solide $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ la possibilité de peupler complètement ou partiellement un état métastable HS à une température de 15K à l'aide d'un laser avec une longueur d'onde de 514nm . Ils observent qu'une fois la photo excitation terminée, la durée de vie du système piégé dans l'état métastable est beaucoup plus longue que dans le cas de photo-excitation en phase liquide [49] et que l'augmentation de la température entraîne une accélération de la relaxation vers l'état BS. Cette conversion de l'état BS à un état HS photoexcité à basse température est connue sous le nom de l'effet LIESST (LIESST : Light Induced Excited Spin State Trapping). Le mécanisme de l'effet LIESST peut être compris à l'aide d'un diagramme de Jablonski représentant le spectre en énergie très simplifié des complexes de l'ion $\text{Fe}(\text{II})$ en fonction de sa configuration nucléaire (Fig. 1.10). L'application d'une irradiation possédant une longueur d'onde dans le domaine du visible permet à la molécule de transiter vers les niveaux supérieurs correspondant à la bande de transfert de charge métal-ligand (TCML en français.) [49] ou au niveau $^1\text{T}_1$. La durée de vie de ces états est très courte et le système relaxe très rapidement de manière non radiative, l'énergie étant dégagée sous forme de vibrations. L'existence d'un niveau $^3\text{T}_1$ avec une configuration nucléaire intermédiaire donne une alternative à une relaxation unique vers l'état fondamental BS ($^1\text{A}_1$) et permet de peupler l'état métastable HS ($^5\text{T}_2$). La présence d'une énergie de barrière entraîne qu'à basse température, cet état quintuplet a une durée de vie très longue et son dépeuplement se fait par effet tunnel. L'état HS photo-induit peut également être dépeuplé par "pompage inverse" en appliquant une irradiation lumineuse dont la longueur d'onde est située dans la bande de transition $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$: c'est l'effet LIESST inverse (reverse LIESST en Anglais) [50].

1.3.2 Relaxation thermique.

Il existe deux façons de réaliser une relaxation thermique. La première manière consiste à peupler l'état HS à basse température par l'effet LIESST et d'amener le

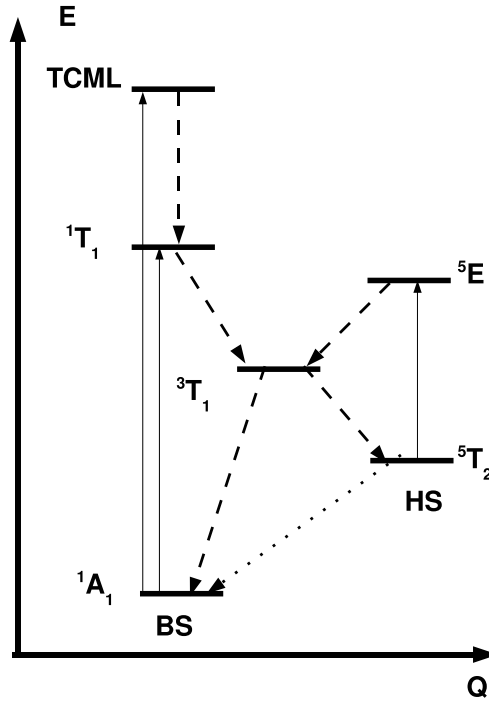


FIG. 1.10 – Diagramme de Jablonski simplifié. Les flèches continues représentent les transitions énergétiques possibles sous l'action d'une irradiation lumineuse, celles en tirets les relaxations (non radiatives et croisements inter-systèmes) rapides vers les niveaux d'énergie inférieurs. La flèche en pointillés représente la relaxation lente de l'état HS vers BS.

système dans un régime de température où les processus sont thermiquement activés. On stoppe alors l'intensité du laser et le système va relaxer vers l'état fondamental BS avec l'aide des fluctuations thermiques. La deuxième façon est d'effectuer une trempe thermique de la phase haute température HS vers la phase basse température métastable HS puis de laisser évoluer le système vers l'état BS. L'étude de la relaxation est importante car l'allure de la courbe peut nous renseigner sur la force des interactions intermoléculaires. En effet, dans le cas de matériaux faiblement coopératifs, la relaxation a une forme mono-exponentielle alors que dans le cas solide avec de fortes interactions intermoléculaires, la forme de la courbe de relaxation est de type sigmoïdale 1.12. Le mécanisme de la relaxation peut être divisé en deux régimes en fonction de la température ; ceci est dû à la présence d'énergies de barrière séparant les deux états moléculaires. A haute température, le régime est dit thermiquement activé où l'efficacité de la relaxation, quantifiée par la constante de relaxation k_{HB} , est dépendant de la température. L'augmentation de la température facilite le franchissement de cette énergie de barrière dans une vision purement classique du phénomène et k_{HB} aug-

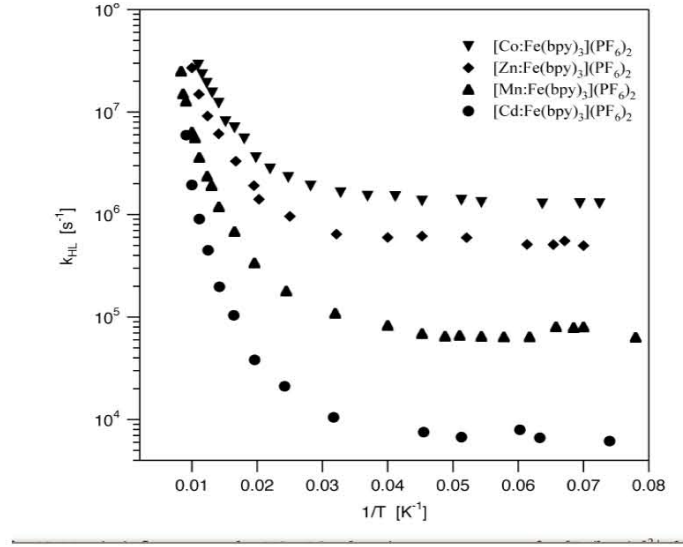


FIG. 1.11 – D’après ref. [52], évolution de la constante de relaxation k_{HB} avec l’inverse de la température (échelle semi-logarithmique). On distingue deux régime : à ”haute température”, le régime thermiquement activé où k_{HB} dépend de la température et à basse température le régime tunnel où il en devient indépendant [52].

mente avec la température. Une dépendance linéaire avec cette dernière correspond à une constante de relaxation qui vérifie une loi de type Arrhenius avec l’existence d’une énergie de barrière unique. A basse température, le régime est dit tunnel ; la description de la relaxation ne peut plus être décrite classiquement mais quantiquement. Celle-ci s’effectue par effet tunnel au travers de la barrière et la relaxation est alors indépendante de la température (Fig. 1.11). Les deux types de régime peuvent également être observés sur la Fig. 1.12 où l’on peut voir dans les deux cas que les courbes de relaxation (en particulier le temps de retour à l’équilibre) varient beaucoup en fonction de la température de trempe pour les ”hautes températures” et qu’elles en deviennent indépendante à basse température où elles se superposent quasiment (visible surtout sur la figure de droite). Ces deux types de relaxation correspondent à des mécanismes d’apparition de la phase stable très différents qui seront précisés plus en détail dans la section 1.4. L’influence de la coopérativité sur la forme de la courbe de relaxation sera expliquée lorsque les différents modèles appliqués aux composés à transition de spin seront abordés (section 1.5).

1.3.3 Equilibres dynamiques.

Lorsque l’on applique une intensité lumineuse sur un matériau à une température T donnée, les phénomènes optique et thermique s’opposent : la photo-excitation favorise

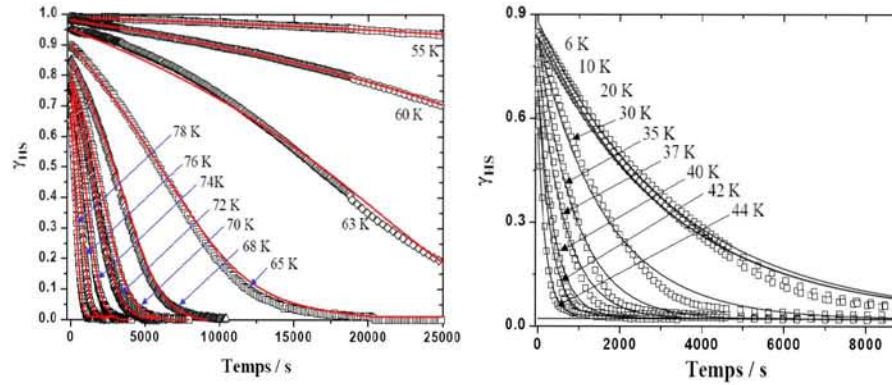


FIG. 1.12 – Cinétique de relaxation de deux phases cristallographiques du composé $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ [51]. Ces deux empilements cristallins différents conduisent à des interactions intermoléculaires différentes : forte coopérativité à gauche avec relaxation sigmoïdale et faible coopérativité à droite avec relaxation de type mono-exponentielle.

le peuplement de l'état métastable HS tandis que les fluctuations thermiques encouragent le retour à l'équilibre BS. On parle alors d'équilibre dynamique. Lorsque l'on augmente la température, la photo-excitation perd en efficacité et la fraction HS n_{HS} diminue. Il existe une température à partir de laquelle les fluctuations thermiques sont telles que toute photo-excitation est impossible : c'est la température d'équilibre photo-induite. De la même manière que pour la transition thermique, la caractéristique de la transition sous lumière dépend de la force de la coopérativité. Les systèmes hautement coopératifs peuvent présenter le phénomène d'hystérésis photo-induit (LITH : Light Induced Thermal Hysteresis en Anglais) [53] ayant la même origine thermodynamique que le cycle thermique (Fig. 1.13). La transition peut également être provoquée optiquement à température fixe mais en variant l'intensité produisant un cycle d'hystérésis optique photo-induit (LIOH : Light Induced Optical Hysteresis.) [54].

1.4 Mécanisme de conversion : introduction à la notion de domaines de spin

Les mesures magnétiques, optiques ou Mössbauer, habituellement utilisées pour caractériser les transitions de spin, s'intéressent au changement d'état moléculaire et peuvent donc être reliées directement à la fraction HS n_{HS} . La différence importante de paramètres de maille permet, quant à elle, de conclure que les phases HS et BS sont deux phases structurales distinctes. Le changement d'une phase cristalline à une autre accompagnant la transition de spin peut être suivi par mesures de diffraction

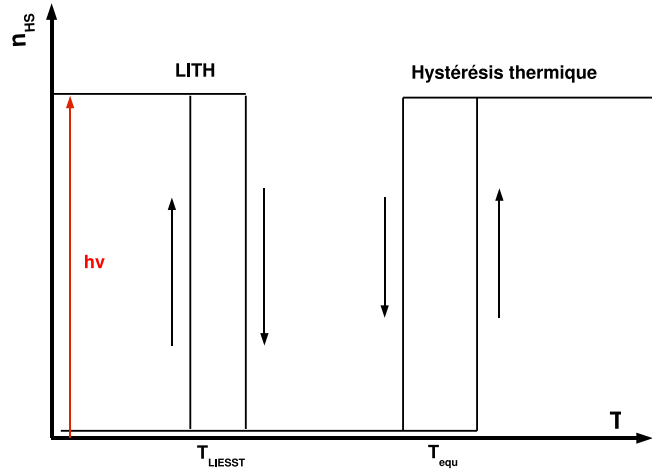


FIG. 1.13 – Représentation schématique de l'équilibre dynamique avec la présence d'une bistabilité photo-induite avec la température (LITH). Comme pour le cycle thermique, ce phénomène apparaît chez les matériaux fortement coopératifs. L'équilibre dynamique provient d'une compétition entre les processus optiques et les fluctuations thermiques. Ce phénomène apparaît dans le régime des processus thermiquement activés.

des rayons X ou neutrons qui s'intéressent non pas à l'entité moléculaire mais plutôt aux aspects structuraux. L'accès aux distances intermoléculaires n'est pas "direct". Il convient ici de rappeler brièvement le principe des mesures de diffractions.

L'expérience de diffraction consiste à envoyer sur un échantillon (monocristal ou poudre) une onde électromagnétique monochromatique avec une longueur d'onde compatible avec les distances interatomiques de l'ordre de l'angstroem ($\text{\AA}$). Un détecteur permet de récolter l'intensité diffractée I par l'échantillon dans différentes directions de l'espace repérées par un angle de diffraction noté dans la suite θ . Celui-ci est relié aux distances interréticulaires par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = \lambda, \quad (1.5)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident. $d_{h,k,l}$ est la distance entre deux plans consécutifs d'une famille de plans réticulaires repérée par les indices de Miller h,k,l . Il y a donc pour chaque pic de Bragg (h,k,l) une relation directe entre l'angle de diffraction θ et la distance $d_{h,k,l}$ correspondante, ou corrélativement entre θ et les valeurs des paramètres de la maille cristalline. La différence de paramètres de maille entre les deux phases HS et BS permet de conclure que pour des valeurs de h,k,l données, on s'attend à ce que les distances $d_{HS}(h,k,l)$ et $d_{BS}(h,k,l)$ soient différentes. Les pics de Bragg d'intensités respectives $I_{HS}(h,k,l)$ et $I_{BS}(h,k,l)$ associées à ces distances seront donc à des positions distinctes dans l'espace réciproque. Contrairement aux techniques mesurant des quantités macroscopiques directement reliées à n_{HS} , les expériences de

diffraction sont sensibles aux phases ordonnées à longue portée qui sont structuralement cohérentes. De plus, on peut associer au faisceau incident une "largeur" de cohérence spatiale correspondant à la résolution expérimentale. Le faisceau ne peut alors faire diffracter de manière cohérente l'ensemble de l'échantillon, mais uniquement un volume relié à cette largeur de cohérence. L'intensité totale correspond à une somme sur l'ensemble des intensités calculées sur les différents volumes visités par le faisceau incident. Considérons à titre d'exemple, le cas de la transition thermique BS→HS.

1.4.1 Transformation homogène

Dans le cas de matériaux faiblement coopératifs, la transition est graduelle et implique uniquement le phénomène de nucléation homogène de la phase thermodynamiquement stable. Les paramètres de maille ainsi que le volume augmentent de manière uniforme dans le système. La diffraction est alors indépendante du volume "éclairé" par le faisceau. On assiste au cours de la conversion de spin au déplacement d'un unique pic de Bragg dans l'espace réciproque de la position correspondant à la phase BS vers celle correspondant à la phase HS (Fig. 1.14). La présence d'un unique pic de Bragg à toute température T visitée signifie la présence d'une unique phase cristallographique au sein du cristal. A chaque température T , il existe des paramètres de maille moyens dont les valeurs sont intermédiaires entre les paramètres de mailles BS et HS.

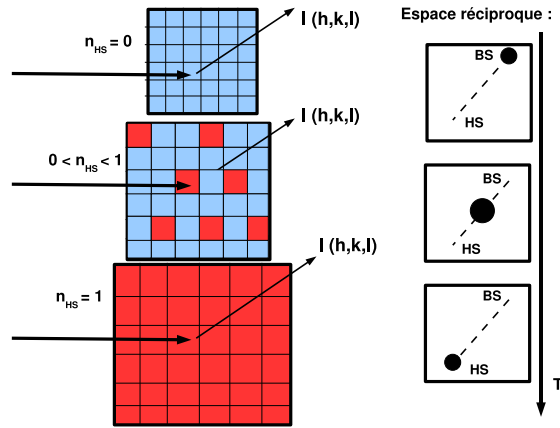


FIG. 1.14 – Représentation schématique de la conversion de spin graduelle BS→HS observée d'un point de vue de la diffraction. La nucléation homogène de la phase thermodynamiquement stable HS conduit à une augmentation progressive et homogène du volume de la maille. Les paramètres de mailles évoluent progressivement et de manière identique au sein du système cristallin. On observe alors un déplacement progressif de chaque pic de Bragg dans l'espace réciproque.

1.4.2 Transformation hétérogène : séparation de phases cristalllographique

Dans le cas de matériaux fortement coopératifs, la phase HS va tout d'abord nucléer, puis des domaines de spin vont apparaître et croître entraînant une séparation de phase hétérogène. La définition des domaines de spin est délicate. Cette notion, introduite par Sorai et Seki [28, 33], suggère, dans le cas de système avec de fortes interactions intermoléculaires, l'existence de molécules voisines dans le même état de spin. Or la possibilité d'observer directement des molécules voisines dans le même état moléculaires n'est pas possible expérimentalement. En revanche, ces domaines peuvent être vues indirectement par mesures de diffraction. Considérons un système constitué de domaines HS au sein d'une matrice hôte BS. Les domaines de la phase stable HS sont caractérisés par le paramètre de maille HS. La relaxation du paramètre de maille s'effectue à l'interface et correspond à la formation de parois de domaines. La situation est complètement différente par rapport au cas de la conversion de spin. Les premiers instants de la transition BS→HS correspondent à la nucléation de la phase HS dont les germes sont de taille très inférieures à la largeur de cohérence spatiale de la longueur d'onde du faisceau incident, on n'observe pas encore de pic de Bragg HS. Lorsque les domaines structuraux atteignent l'ordre de grandeur de cette largeur de cohérence spatiale, ceux-ci vont diffracter de manière cohérente. On aura alors la coexistence des deux pics de bragg des deux phases dans l'espace réciproque (Fig. 1.15). Ce dédoublement de pic de Bragg, caractéristique d'une séparation de phase cristalllographique, a été observé, par exemple, sur le composé hautement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ lors de la transition thermique [55]

1.4.3 Comparaisons transition homogène-hétérogène.

En fonction du mécanisme de transition, homogène ou hétérogène, l'intensité diffractée $I(h, k, l)$ ne correspond pas à la même quantité [57]. Le premier modèle correspond à une répartition purement aléatoire (homogène) de la phase stable. L'intensité diffractée totale s'écrit alors :

$$I(h, k, l) \propto \|n_{HS}F_{HS}(h, k, l) + (1 - n_{HS})F_{BS}(h, k, l)\|^2, \quad (1.6)$$

où $F_{HS}(h, k, l)$ et $F_{BS}(h, k, l)$ sont les facteurs de structure (quantité complexe) des phases HS et BS pures. Le second modèle correspond à l'existence de domaines de spin au sein du système dont la taille est plus grande que la largeur de cohérence du faisceau incident. L'intensité totale $I(h, k, l)$ est la somme des intensités des deux phases HS et BS, $I_{HS} \propto \|F_{HS}(h, k, l)\|^2$ et $I_{BS} \propto \|F_{BS}(h, k, l)\|^2$ respectivement :

$$I(h, k, l) \propto n_{HS}I_{HS} + (1 - n_{HS})I_{BS}. \quad (1.7)$$

Il existe bien évidemment des cas intermédiaires à ces deux modèles extrêmes. Les mesures de diffraction ont également été utilisées pour l'étude de la transition de

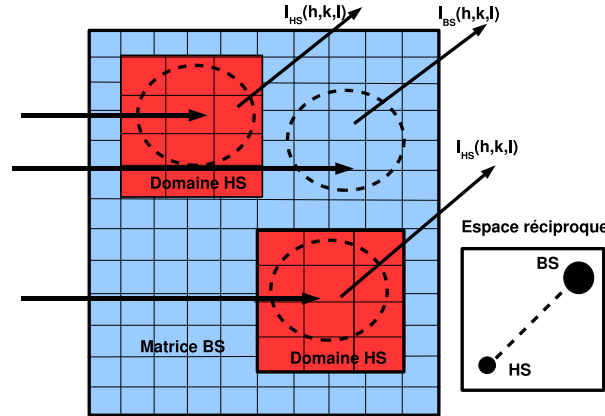


FIG. 1.15 – Représentation schématique de la présence de domaines de spin HS dans une matrice BS. Ces domaines de taille comparable à la largeur de cohérence, constituent des phases cristallographiques possédant des paramètres de mailles différents de la matrice hôte. Les parois de domaines (voir texte) ne sont pas représentés par commodité. La coexistence des deux phases cristallographiques qui diffractent de manière cohérente se traduit dans l'espace réciproque par la coexistence des deux pics de Bragg correspondant aux deux phases pour une réflexion donnée.

spin à l'équilibre mais aussi pour suivre les cinétiques de relaxation $HS \rightarrow BS$ après une trempe thermique ou le peuplement de l'état métastable HS lors de la photoexcitation. Les courbes des processus hors de l'équilibre observées par mesure de diffraction sont différentes de celles qui ont été déterminées par mesures magnétiques pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les mesures magnétiques s'intéressent à l'état de molécule alors que la diffraction suit les changements structuraux. Dans les processus hors équilibre, les cinétiques des changements d'état moléculaire sont plus rapides que les mouvements (vibrations et distorsions) du réseau. Il en découle que les échelles de temps sont différentes. D'autre part, la résolution, c'est à dire l'échelle d'observation du phénomène, des mesures expérimentales n'est pas identique. Ceci peut être compris en considérant les différentes étapes de la transformation de phase d'un composé fortement coopératif durant la photoexcitation. Le processus optique conduit à la nucléation de la phase métastable HS. La présence de fortes interactions intermoléculaires permet à ces germes de nucléation de croître pour devenir des domaines de spin. Alors que le changement de phase est observable par des mesures magnétiques, elle n'est pas encore visible par diffraction tant que la taille de ces domaines structuraux sont plus petits que la largeur de cohérence du faisceau incident. A cet instant, seul le pic de Bragg correspondant à la phase cristallographique BS est observé. Lorsque la taille des domaines des spin devient du même ordre de grandeur que cette largeur de cohérence, on assiste alors à la coexistence des pics de Bragg BS et HS. L'intensité du pic BS diminue avec le temps jusqu'à sa disparition pendant qu'en parallèle, l'intensité du pic

HS augmente et atteint son maximum correspondant à la fin de la photoexcitation. L'allure des courbes expérimentales de la photoexcitation observée par diffraction des rayons X ont été ajustée par le modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) sur le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ [56] par opposition à l'allure sigmoïdale observée dans le cas de mesures magnétiques.

1.5 Les modèles pour les composés à transition de spin.

1.5.1 Introduction.

En parallèle de l'investissement expérimental important réalisé sur ces composés, la nécessité de décrire l'ensemble des différents phénomènes et processus à l'équilibre et hors de l'équilibre par des modèles est venue très tôt. Dans le cadre de cette thèse, seuls les modèles "simples" seront développés, par opposition aux modèles permettant d'effectuer par exemple des calculs *ab initio* pour décrire un composé bien précis. Les modèles considérés ici ont pour but de mettre en évidence les phénomènes physiques d'intérêts et les "ingrédients" physiques (effet de la coopérativité, du champ de ligand...) qui en sont à l'origine. Les liens avec les résultats expérimentaux peuvent être réalisés en ajustant les paramètres du modèle à partir des données expérimentales considérées. Les différents modèles introduits pour étudier les composés à transition de spin sont en générale divisés en deux grandes catégories : les modèles macroscopiques basés sur une approche thermodynamique classique et les modèles microscopiques utilisant la physique statistique. Un peu à part, des modèles mésoscopiques ont également été élaborés.

1.5.2 Les modèles macroscopiques-mésoscopiques.

Modèles thermodynamiques macroscopiques (champ moyen).

Le premier modèle thermodynamique, issue de la théorie des solutions solides régulières (ou homogènes), a été historiquement introduit par Slichter et Drickamer [58]. Les auteurs supposent un ensemble de N molécules dans l'état HS et BS réparties aléatoirement dans le système. Un terme non linéaire phénoménologique de la forme $\Gamma n_{HS} (1 - n_{HS})$ avec $\Gamma = \text{constante}$ y est ajouté pour tenir compte des interactions inter-moléculaires (ici rigoureusement les interactions entre molécules HS et BS) à l'état solide. L'enthalpie libre totale G s'écrit alors simplement sous la forme :

$$G(T, n_{HS}) = n_{HS} G_{HS} + (1 - n_{HS}) G_{BS} + \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS}) - TS_{mix}. \quad (1.8)$$

Par comparaison avec l'Equ. 1.4, on peut facilement identifier le terme non linéaire $G_{int}^{nonlin} = \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS})$. Le caractère homogène de la répartition des molécules dans

les deux états suggère l'absence de corrélations entre celles-ci et donc de fluctuations de n_{HS} . Cette hypothèse permet de donner une forme simple à S_{mix} :

$$S_{mix} = -Nk_B [n_{HS} \ln n_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln (1 - n_{HS})]. \quad (1.9)$$

A l'équilibre thermodynamique, la condition $\partial G / \partial n_{HS} = 0$ permet de déterminer les extrema de G , on obtient finalement

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma (1 - 2n_{HS})}{Nk_B \ln \left(\frac{1-n_{HS}}{n_{HS}} \right) + \Delta S}, \quad (1.10)$$

où l'on a utilisé $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et posé $G_{BS} = 0$ comme origine des énergies. L'évolution de la fraction n_{HS} avec la température T est représentée sur la Fig. 1.16

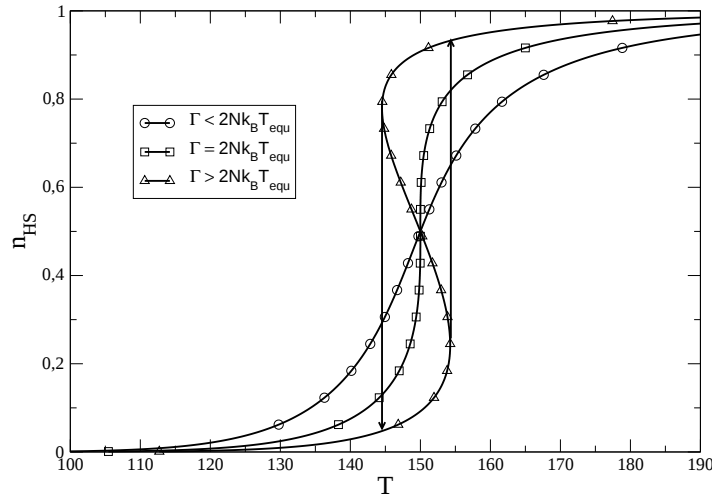


FIG. 1.16 – Modèle de Slichter et Drickamer : évolution de n_{HS} avec la température T pour trois valeurs de Γ , $\Gamma = 1500 J.mol^{-1} < 2Nk_B T_{equ}$, $\Gamma = 2500 J.mol^{-1} = 2Nk_B T_{equ}$, $\Gamma = 3000 J.mol^{-1} > 2Nk_B T_{equ}$, reproduisant les changements d'état observés dans les composés faiblement coopératifs, coopératifs et fortement coopératifs respectivement. Les valeurs de paramètres sont $T_{equ} = \Delta H / \Delta S = 150 K$ avec $\Delta H = 12000 J.mol^{-1}$.

pour différentes valeurs du paramètre d'interaction Γ . Pour $\Gamma < 2Nk_B T_{equ}$, i.e. pour des faibles valeurs d'interaction, on a une conversion graduelle. Le changement d'état moléculaire devient une transition abrupte du premier ordre sans hystérésis pour $\Gamma = 2Nk_B T_{equ}$. Pour $\Gamma > 2Nk_B T_{equ}$, c'est à dire pour de très fortes interactions au sein du système, l'enthalpie libre G possède plusieurs extrema possibles autour de T_{equ} correspondant à la présence de solutions stables, métastables, instables. Dans ce cas, la courbe représente donc toutes les solutions, même celles qui n'ont pas de sens physique. En réalité, la fraction HS n_{HS} suit les flèches (Fig. 1.16) lorsque sa dérivée par rapport à la température T devient négative : c'est le cas de la transition abrupte avec

le phénomène d'hystérésis. On voit ici l'importance de la coopérativité au travers du paramètre constant Γ dans la caractéristique du changement d'état de spin. Ce modèle permet donc de reproduire les principaux phénomènes critiques à l'équilibre observés expérimentalement pour de nombreux composés à transition de spin.

L'hypothèse de la répartition aléatoire des molécules au sein du réseau est problématique car dans le cas de systèmes très coopératifs, la présence de molécules voisines dans le même état, formant des domaines de spin, lors de la transition ou de processus hors équilibre ne peut être complètement décrite. Une autre approche est donc nécessaire : c'est le modèle des domaines [33], basé sur une théorie analogue à celle des fluctuations hétérophasiques en phase liquide. Le système est subdivisé en n domaines de spin identiques et de même forme et sans interaction entre eux. L'introduction artificielle des domaines entraîne une modification du terme entropique S_{mix} :

$$\begin{aligned} G(T, n_{HS}) = & n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} \\ & - k_B T n [n_{HS} \ln n_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln (1 - n_{HS})] \end{aligned} \quad (1.11)$$

L'augmentation de la taille des domaines a pour effet d'augmenter le caractère abrupte de la transition mais aucun phénomène d'hystérésis ne peut être reproduit. Ce modèle a été par la suite modifié en y ajoutant des interactions entre les domaines [59] et à l'intérieur même des domaines avec une distribution de taille [60]. D'autres approches macroscopiques prenant en compte les effets des vibrations du réseau à l'état solide en utilisant le modèle de Debye et en introduisant deux fréquences de vibration correspondant à celles des deux phases moléculaires, ont également été élaborées [61]. Un traitement dans l'approximation de Bragg-William, considérant des interactions avec une infinité de voisins, contribuant à négliger les fluctuations de n_{HS} , conduit à une équation pour l'enthalpie libre très similaire au modèle de Slichter et Drickamer. Mentionnons également que ces modèles ont été adaptés pour l'étude des transitions en deux étapes chez les composés mono- et binucléaires [62].

Les modèles mésoscopiques élastiques.

Les modèles macroscopiques ont l'avantage de retrouver simplement la thermodynamique observée chez les composés à transition des spin mais le désavantage de ne pas donner une origine aux interactions intermoléculaires ; la coopérativité n'est introduite que de manière phénoménologique. Une autre approche a été proposée pour tenir compte explicitement de la nature des interactions élastiques associées au changement d'état moléculaire : ce sont les modèles dits mésoscopiques basés sur la théorie élastique généralement appliquée à la mécanique des milieux continus déformables [32, 29, 30]. Dans cette approche, le cristal est assimilé à un milieu élastique classique, dans lequel les molécules sont insérées, représentant ainsi des dipôles élastiques. Une description mathématique élégante avait déjà été établie dans les années 50 par Eshelby [63] pour décrire l'insertion de défauts ponctuels dans un milieu élastique. Les sphères interagissent entre elles, par la propagation des distorsions élastiques transmises via le

réseau. Une molécule qui passe de l'état BS à HS est modélisée par une sphère dure dont le volume augmente de V_{BS} à V_{HS} par rapport à un volume de référence V_C (volume de la maille divisé par le nombre de molécules). Ces modèles ont été appliqués aux matériaux dilués, où le taux de molécules qui transitent, noté x , a été introduit. Ces molécules sont réparties dans un réseau de molécules de volume V_M qui ne changent pas d'état de spin (par exemple des molécules isostructurales dont le cation Fe(II) est remplacé par Zn(II)). Ce modèle est attrayant puisque ses paramètres sont reliés à des grandeurs physiques mesurables expérimentalement. En effet, le terme d'interaction phénoménologique Γn_{HS}^2 des modèles thermodynamiques et un terme linéaire Δn_{HS} , relié à la différence ΔG entre les enthalpies libres HS et BS, s'écrivent ici sous la forme [32] :

$$\begin{aligned}\Gamma &= \frac{1}{2}xB \times \frac{\gamma_0 (\gamma_0 - 1) (V_{HS} - V_{BS})^2}{V_C}, \\ \Delta &= 2\Gamma \frac{V_M - V_{BS}}{V_{HS} - V_{BS}}\end{aligned}\tag{1.12}$$

où B est le module de compressibilité isotherme du matériau qui rend compte de sa capacité à se déformer. γ_0 est la constante d'Eshelby qui contient les coefficients de Poisson permettant de caractériser quantitativement les déformations du réseau. Au regard des équations 1.12, on constate que plus la différence de volume entre l'état HS et BS sera élevée, plus la coopérativité Γ sera importante. À l'inverse, plus le milieu est compressible, correspondant à une valeur de B faible, plus la coopérativité sera faible. On voit également que le modèle tient compte explicitement de la pression interne exercée par les molécules qui changent d'état, entraînant une réponse élastique de l'ensemble du réseau. Cette pression interne dépend du réseau de référence. Plus le volume de l'ion métallique formant le réseau d'accueil sera petit, plus la pression interne sera importante et favorisera l'état BS. La dilution permet d'induire une pression chimique à l'intérieur même du composé et ainsi d'ajuster en quelque sorte la coopérativité puisque Γ est directement proportionnel au taux de dilution x .

Phénomènes hors équilibre : équations phénoménologiques de Hauser [64, 52].

Dès la découverte expérimentale des transitions de spin photo-induites (LIESST et LIESST inverse) et de l'étude de la relaxation HS→BS, des modèles ont été proposés pour reproduire l'évolution temporelle de la fraction HS. L'absence d'une approche systématique permettant de décrire l'évolution d'un système loin de l'équilibre, amène à adopter une stratégie différente des systèmes à l'équilibre ou en quasi-équilibre thermodynamique. Des équations phénoménologiques ont donc été postulées dans le but de reproduire et interpréter l'évolution temporelle expérimentale de n_{HS} .

La photo excitation à basse température.

Considérons tout d'abord la photo excitation d'un matériau à très basse température et dans le cas où la relaxation HS→BS est négligeable. Pour un cristal infiniment fin et dans l'approximation du champ moyen, l'état du système est décrit par une unique variable, la fraction n_{HS} , dont l'évolution temporelle est donnée par une équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = k_{ex}\eta(1 - n_{HS}), \quad (1.13)$$

où η est l'efficacité quantique du double croisement intersystème $^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$. $k_{ex} = \sigma_{BS}\phi$ correspond au coefficient du taux d'excitation qui est proportionnel à la section efficace d'absorption de l'état BS σ_{BS} en négligeant l'absorption des entités HS à la longueur d'onde choisie, et au flux de photons ϕ , lui même relié à l'intensité du faisceau lumineux I_0 . Le processus de photo-excitation qui est un processus moléculaire dont le rendement quantique est proche de l'unité peut être considéré dans une première approximation comme constant [65]. La forme de la courbe de l'évolution temporelle de n_{HS} est alors monoexponentielle :

$$n_{HS}(t) = (1 - \exp(-k_{ex}\eta t)), \quad (1.14)$$

dans l'approximation d'un processus photo-induit à une molécule. Toute déviation à cette loi mono-exponentielle serait principalement due à une dépendance de k_{ex} (la section efficace d'absorption) avec la fraction HS n_{HS} .

Relaxation HS→BS.

Une approche quantique basée sur une relaxation multiphonon non adiabatique entre états de spin différents, caractérisés par des configurations nucléaires différentes, a été proposée par Buhks et coll [66] pour expliquer le phénomène de relaxation de l'état HS vers l'état BS. La transition HS→BS est non radiative puisqu'aucun phénomène de luminescence n'a été observé dans ces composés. Les auteurs ont déterminé la probabilité de transiter d'un niveau vibrationnel HS vers un niveau vibrationnel BS à une température T (Fig.1.17). La constante de relaxation $k_{HB}(T)$, définie auparavant dans la section 1.3.2 est directement reliée à cette probabilité de transition par la règle d'or de Fermi, en utilisant l'approximation de Franck Condon et en supposant des modes vibrationnels identiques pour les deux configurations nucléaires. On néglige dans toute la suite la constante k_{BH} , favorisant la transition BS→HS, devant k_{HB} puisque l'on se situe à des basses températures ($T < T_{equ}$) où les états stable et métastable sont les états BS et HS respectivement. Cette approche prévoit essentiellement deux régimes pour k_{HB} :

- A basse température, la molécule se trouve dans son état vibrationnel fondamental HS, les recouvrements de la fonction d'onde correspondante avec celle associée au niveau fondamental BS sont faibles; le mécanisme prédominant est la relaxation par effet tunnel; on retrouve l'indépendance avec la température de k_{HB} observée expérimentalement dans la section 1.3.2.

- A plus haute température, le peuplement thermique des niveaux vibroniques supérieurs de l'état HS favorise le recouvrement des fonctions onde entre les deux états de spin. La relaxation est thermiquement activée et k_{HB} devient dépendante en température.

A l'échelle classique, la relaxation de HS vers BS ne peut se faire que si l'agitation

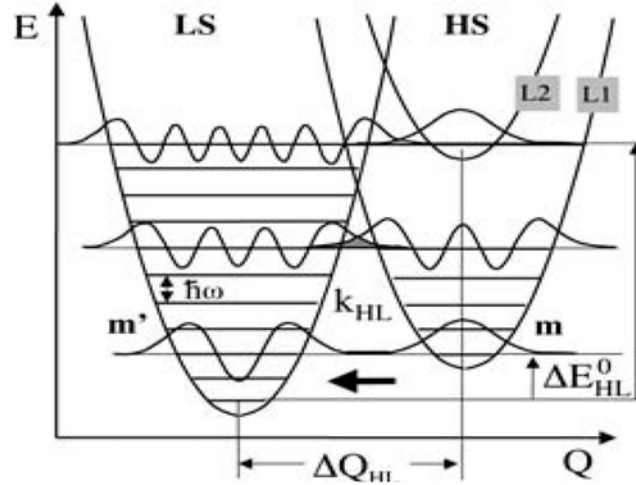


FIG. 1.17 – Schéma des deux puits de potentiel HS et BS en fonction de la coordonnée normale Q [52]. La constante de relaxation $k_{HB}(T)$ d'un état à un autre est liée aux recouvrements des fonctions d'onde vibrationnelles des deux états de spin. Le peuplement thermique des niveaux vibrationnels permet des recouvrements plus efficaces entre les fonctions d'onde des deux états de spin dégageant deux régimes pour la relaxation (voir texte.)

thermique est du même ordre de grandeur que l'énergie de barrière séparant les deux états moléculaires. Plus la température est élevée et plus la probabilité de franchir la barrière est élevée. Le régime quantique à température élevée peut donc être assimilé à l'approche classique invoquant des processus thermiquement activés, lié à l'existence d'énergies d'activation E_a . Dans ce régime, la relaxation suivra un comportement de type Arrhénius.

Dans le cas d'un système faiblement coopératif, l'équation d'évolution de n_{HS} est purement exponentielle :

$$n_{HS}(t) = n_{HS}(0) e^{-k_{HB}(T)t}, \quad (1.15)$$

Avec $k_{HB}(T) = k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp(-\beta E_a)$ où $k_{HB}(T \rightarrow \infty)$ correspond à la limite de la constante de relaxation à température infinie et $\beta = 1/k_B T$ est l'inverse de la température. Toutefois, des déviations à cette décroissance exponentielle ont été observées expérimentalement. Des relaxations, rapides aux temps courts puis plus lentes pour des temps plus longs, ont été identifiées comme des exponentielles étirées dues à la présence de défauts dans le solide ou de distorsions élastiques hétérogènes existants au sein du système. Une distribution des constantes de relaxation k_{HB} a été introduite

pour tenir compte de ces inhomogénéités en distribuant les énergies d'activation selon une gaussienne centrée sur l'énergie de barrière E_a pour une température donnée [52]. Dans le cas de système hautements coopératifs, l'allure de la courbe de relaxation n'est plus exponentielle mais à caractère sigmoïdal. En effet les distorsions élastiques créées par des pressions internes locales, dues à l'apparition de molécules BS, se propagent à l'ensemble du système, entraînant un phénomène d'auto-accelération. La constante de relaxation est alors dépendante de la fraction de molécules HS et l'évolution de n_{HS} est donnée par l'équation différentielle sans solution analytique suivante :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -k_{HB}(T, n_{HS}) n_{HS}, \quad (1.16)$$

avec

$$k_{HB}(T, n_{HS}) = k_{HB}(T) \exp(-\beta E_a^* n_{HS}) \quad (1.17)$$

où E_a^* est une énergie de barrière additionnelle due à la coopérativité au sein du réseau. Contrairement au processus de photo-excitation où le coefficient du taux d'excitation est constant, la relaxation présente le phénomène d'auto-accélération dû à l'abaissement progressif des énergies de barrière intermoléculaires avec l'augmentation du nombre de molécules BS dans le matériau [67, 68]

Equilibre dynamique

Lorsque le système est soumis à une irradiation lumineuse d'intensité constante I_0 dans le régime où les processus sont thermiquement activés, k_{ex} et k_{HB} entrent en compétition, l'un favorisant le peuplement de l'état métastable HS et l'autre favorisant le retour à l'état BS. Dans l'approximation du champ moyen, l'évolution temporelle de n_{HS} est alors régit par une équation différentielle, correspondant à la différence des deux flux ϕ_{exc} et ϕ_{relax} associés aux deux processus qui s'opposent [69] :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{HS}}{dt} &= \phi_{exc} - \phi_{relax} \\ &= k_{ex}\eta [1 - n_{HS}(t)] - k_{HB}(T, n_{HS}) n_{HS}(t). \end{aligned} \quad (1.18)$$

On peut alors déterminer la température d'équilibre photo-induit $T_{1/2}^*$ où le nombre de molécules HS et BS coexistent dans les mêmes proportions ($n_{HS} = 1/2$) dans l'état photo-stationnaire $dn_{HS}/dt = 0$. Dans le cas de systèmes faiblement coopératifs, on peut déterminer $T_{1/2}^*$:

$$I_0 \sigma_{BS} \eta = k_{HB}(T_{1/2}^*), \quad (1.19)$$

Dans le régime thermiquement activé, on obtient aisement :

$$T_{1/2}^* = \frac{[E_a(n_{HS} = 1/2) / k_B]}{\ln[k_{HB}(T \rightarrow \infty) / I_0 \sigma_{BS}]}. \quad (1.20)$$

On peut également déterminer analytiquement la fraction n_{HS} à l'équilibre photo-stationnaire pour une température donnée :

$$\frac{n_{HS}}{1 - n_{HS}} = \frac{I_0 \sigma_{BS} \eta}{k_{HB}(T)}. \quad (1.21)$$

Dans le cas d'un matériau hautement coopératif, on suppose toujours un processus de photo-excitation avec un coefficient $k_{exc} = \text{constante}$. k_{HB} est alors donnée par l'équation 1.17. A l'équilibre spontané, on obtient une équation pour la température en fonction de n_{HS} :

$$\left(\frac{E_a + E_a^* n_{HS}}{k_B T} \right) = \ln \left(\frac{n_{HS}}{1 - n_{HS}} \right) - \ln(I_0 \sigma_{BS} \eta) \quad (1.22)$$

La coopérativité est à l'origine du phénomène d'instabilité photo-induite. L'équation 1.22 attribue l'existence de cycle d'hystérésis photo-induit (LITH ou LIOH) aux interactions intermoléculaires à partir d'une certaine valeur de l'énergie additionnelle E_a^* . L'origine des autres bistabilités photo-induites résultant de la compétition entre la photo-excitation gouverné par k_{ex} et d'autres paramètres extérieurs affectant le taux de relaxation, comme la pression (LIPH) ou un champ magnétique (LIMH) peuvent également être décrit par l'équation 1.18. Cependant des études expérimentales [65, 70] ont conduit à se poser des questions sur le caractère linéaire de l'effet LIESST. L'existence d'une instabilité photo-induite due à la compétition entre la photo-excitation et l'effet LIESST inverse appelée LISH (Light Induced Spectral Hysteresis) [69] a été démontrée, remettant sérieusement en cause le caractère linéaire du coefficient de photo-excitation k_{ex} .

1.5.3 Les modèles microscopiques : les modèles de type Ising. Hamiltonien du modèle.

D'un point de vue historique, ce sont les modèles dit microscopiques qui ont été les premiers proposés. L'idée est de donner une représentation et une description simplifiée, à la fois des états moléculaires et des interactions intermoléculaires. Le premier modèle a été proposé par Wajnflasz [71, 72] décrivant chaque cation métallique par un "spectre à quatre niveaux énergétiques" : deux états de spin fictifs et deux configurations nucléaires. Le modèle a été par la suite simplifié à une description à deux niveaux : les deux états moléculaires sont représentés par un opérateur de spin scalaire $\hat{\sigma}$. Les états HS et BS sont associés aux valeurs propres $\sigma = 1$ et $\sigma = -1$ respectivement de l'opérateur avec les dégénérescences totales correspondantes g_+ et g_- , c'est à dire à la fois celles d'origine électronique (moments de spin et orbitaire) et celles dues aux vibrations intra-moléculaires (Fig. 1.18). Il a été montré que ce modèle à deux niveaux dégénérés est exactement équivalent à un modèle de type Ising non dégénéré avec un champ dépendant de la température [73]. L'hamiltonien décrivant le comportement de

N molécules à transition de spin (assimilées à " N sites") isolées sur un réseau peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\Delta_{eff}}{2} (T) \sum_i^N \sigma_i, \quad (1.23)$$

où $\Delta_{eff}(T) = \Delta - k_B T \ln(g)$ est le champ de ligand effectif dépendant de la température, Δ et g sont la différence énergétique et le rapport des dégénérescences g_+/g_- respectivement. Notons que les degrés de liberté de vibrations intra-moléculaires peuvent être



FIG. 1.18 – Schéma du modèle à deux niveaux dégénérés.

inclus dans $\mathcal{H}_0$, donnant un système vibronique plus complet [74]. En fait les densités de ces modes de vibrations des états HS et BS sont intégrées dans les dégénérescences g_+ et g_- , contribuant ainsi à l'augmentation de la variation d'entropie $\Delta S = k_B \ln g$. Cette vision schématique à deux niveaux simplifiée est satisfaisante car l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ contient le terme entropique dans le champ de ligand effectif Δ_{eff} qui est à l'origine de l'existence du changement d'état moléculaire avec la température. Les états BS ($\sigma = -1$) et HS ($\sigma = 1$) sont stabilisés pour $\Delta_{eff} < 0$ et $\Delta_{eff} > 0$ respectivement. Pour la valeur particulière $\Delta_{eff} = 0$, les deux états sont équivalents et coexistent en quantité identique, définissant la température d'équilibre du modèle de type Ising :

$$T_{equ} = \frac{\Delta}{k_B \ln g}. \quad (1.24)$$

Afin de tenir compte des interactions élastiques entre molécules voisines dans le solide, un terme de couplage phénoménologique constant J entre site est ajouté à $\mathcal{H}_0$, l'hamiltonien total s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{type-Ising} = \mathcal{H}_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j. \quad (1.25)$$

La somme $\sum_{\langle i,j \rangle}$ est restreinte aux premiers voisins i, j , c'est à dire à des interactions directes à courte portée. Le terme d'interaction est analogue à celui des modèles de

spin utilisés pour décrire le magnétisme mais le paramètre de coopérativité J n'a rien à voir ici avec un couplage d'échange. Pour $J > 0$, on parle toujours par analogie avec le magnétisme de couplage "ferroélastique", l'énergie pour deux molécules voisines dans le même état (HS-HS) ou (BS-BS) est abaissée. Par conséquence, la formation de paires mixtes (HS-BS) ou (BS-LS) est défavorisée. Ce couplage est indépendant du spin et ne dépend pas non plus de la distance entre les sites i et j , le réseau est considéré comme "rigide". Le comportement thermodynamique du modèle de type Ising dépend uniquement de la température, du signe du champ effectif Δ_{eff} et des valeurs du couplage J . On peut noter au passage que la température T_{equ} est indépendante du couplage J .

Aspects statiques

Le système est mis en contact avec un bain thermique. A l'équilibre thermodynamique, la fonction de partition $\mathcal{Z}$ s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{Z}(\beta) = \sum_{\{\sigma\}} \exp[-\beta \mathcal{H}_{type-Ising}(\{\sigma\})], \quad (1.26)$$

où $\sum_{\{\sigma\}} = \sum_{\{\sigma_1\}} \sum_{\{\sigma_2\}} \times \dots \times \sum_{\{\sigma_N\}}$ correspond à une somme sur l'ensemble des configurations accessibles pour le système et $\exp[-\beta \mathcal{H}_{type-Ising}(\{\sigma\})]$ est le poids de Boltzmann. La fonction de partition $\mathcal{Z}$ permet d'accéder aux propriétés macroscopiques, c'est à dire aux fonctions thermodynamiques, comme l'énergie libre G :

$$G = -k_B T \ln \mathcal{Z}, \quad (1.27)$$

qui permet elle-même de remonter à la moyenne thermique des spins, $m = \langle \sigma \rangle$ appelée abusivement "l'aimantation" (toujours par analogie avec le magnétisme) qui est directement reliée à la fraction HS

$$n_{HS} = \frac{1 + m}{2}. \quad (1.28)$$

avec

$$m = \sum_{\{\sigma\}} \rho \times \sigma_i \quad (1.29)$$

en supposant tous les sites équivalents, résultant de l'invariance par translation dans l'espace. $\rho = \exp[-\beta \mathcal{H}_{type-Ising}(\{\sigma\})] / \mathcal{Z}$ est la matrice densité totale qui se réduit à un scalaire dans le cadre de la physique statistique classique.

Deux stratégies peuvent être adoptées : le calcul analytique de $\mathcal{Z}$ ou l'approche numérique. La résolution analytique exacte de la fonction de partition n'est souvent possible que pour des systèmes de basse dimensionalité (1 dimension) et exige des approximations importantes à plus haute dimension. La fonction de partition $\mathcal{Z}$ des modèles de type Ising a été résolue dans l'approximation du champ moyen ou du champ moléculaire qui suppose l'absence de corrélation entre molécules, la matrice densité totale devenant

simplement un produit des matrices densités à un site, $\rho = \prod_i^N \rho_i$. Cette simplification permet de retrouver les propriétés thermodynamiques critiques à partir d'une approche microscopique [75, 76] et les principaux résultats sont rappelés sur la figure 1.19. Le modèle d'Ising en champ nul ($\Delta_{eff} = 0$) présente une transition du second ordre à une température critique T_C séparant une phase désordonnée à haute température ($m = 0$) d'une phase ordonnée à basse température ($m \neq 0$). Dans l'approximation du champ moyen, on a $T_C = zJ/k_B$, où z est le nombre de premiers voisins. On obtient alors les conditions suivantes :

- pour $\Delta > zJ \ln g$ La transition est graduelle,
- pour $\Delta < zJ \ln g$ La transition est abrupte avec hystérésis

On observe que le caractère de plus en plus abrupte de la transition de spin est dû à une augmentation de la coopérativité, i.e. du couplage J . Le traitement en champ

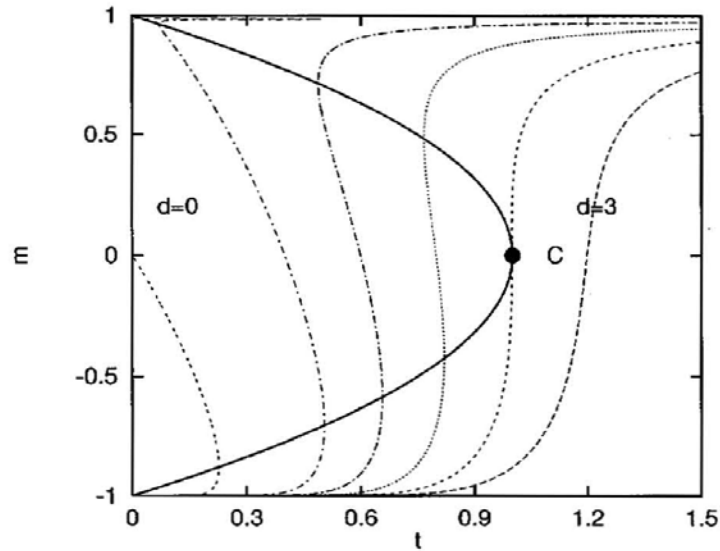


FIG. 1.19 – Evolution de l' "aimantation" moyenne m avec la température réduite t pour différentes valeurs du champ de ligand et pour un couplage fixe J dans l'approximation du champ moyen [75, 76]. C est un point critique correspondant à la température critique T_C de la transition du second ordre du modèle d'Ising avec $\Delta_{eff} = 0$. Pour $T_{equ} > T_C$ correspondant à un champ de ligand fort, la conversion est graduelle et pour $T_{equ} < T_C$, i.e. pour un champ de ligand faible, la transition est du premier ordre avec la présence d'instabilité visible par une dérivée négative dm/dt de la courbe d'aimantation. Ceci donne lieu au phénomène d'hystérésis. Cette zone d'instabilité est limitée par la courbe spinodale (parabole en trait plein.)

moyen néglige les fluctuations thermiques du paramètre d'ordre n_{HS} : un spin fictif

interagit avec la valeur moyenne des spins voisins m , ce qui est équivalent à considérer une interaction avec l'ensemble des spins du réseau (donc à longue portée) répartis de manière aléatoire (homogène) dans le système, ou à des connexions avec une infinité de voisins (approximation de Bragg William). Le modèle de type Ising est donc équivalent aux modèles macroscopiques des domaines ou de Slichter et Drickamer dans l'approximation du champ moyen [77].

Cette coopérativité à longue portée, couplée à des interactions fortes à courte portée, a également été traitée exactement avec ce modèle sur des chaînes de spins à une dimension. L'objectif était d'étudier le rôle des deux types d'interaction sur les propriétés à l'équilibre, en particulier sur la largeur et la forme du cycle d'hystérésis [78]. L'hamiltonien d'une chaîne s'écrit alors sous la forme :

$$\mathcal{H}^{1D} = -J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - B(T, m) \sum_i \sigma_i, \quad (1.30)$$

où $B(T, m) = -\Delta_{eff}(T) + Gm$ contient le champ dépendant de la température et le champ moléculaire Gm correspondant aux interactions à longue portée dont le paramètre est G . Il a été montré que sur une chaîne 1D, le phénomène d'hystérésis pouvait apparaître grâce à la combinaison des interactions à courte et à longue portée. L'augmentation de la part des interactions à courte portée J dans la coopérativité change la forme du cycle d'hystérésis (la forme en "S" devient en "Z"). Ce modèle reproduit les transitions en deux étapes en donnant des signes opposés aux deux paramètres d'interaction ($G > 0$ et $J < 0$).

L'autre stratégie consiste à calculer les moyennes thermiques des observables numériquement par simulation Monte Carlo. Cette approche, bien que numérique, a l'avantage de traiter l'hamiltonien 1.25 sans aucune approximation ; elle s'avère en revanche extrêmement coûteuse en temps de calcul. La figure 1.20 montre l'évolution de n_{HS} avec la température T pour trois différentes valeurs du couplage J représentant les trois principales caractéristiques de transition observées. Dans ce cas, et contrairement à la Fig.1.19, la température de transition T_{equ} est fixée et c'est la température critique T_C qui varie, modélisant le cas des matériaux faiblement coopératifs ($T_C < T_{equ}$), coopératifs ($T_C = T_{equ}$) et fortement coopératifs ($T_C > T_{equ}$). L'explication détaillée sur la réalisation de ces cinétiques Monte Carlo avec la température sera faite dans le chapitre 2. Notons qu'il n'y a pas d'interaction à longue portée dans ce cas : les interactions à courte portée sont suffisantes pour engendrer une transition du premier ordre. Des simulations numériques ont également été réalisées sur des modèles de type Ising en ajoutant des interactions à longue portée [79] pour des systèmes 2D. A cette dimension, la dépendance de la forme du cycle d'hystérésis avec le terme d'interaction à courte portée J est retrouvée.

Aspects dynamiques

L'absence d'une théorie statistique aboutie pour l'étude des processus hors de l'équilibre, comme c'est le cas pour les études à l'équilibre, nécessite de postuler une

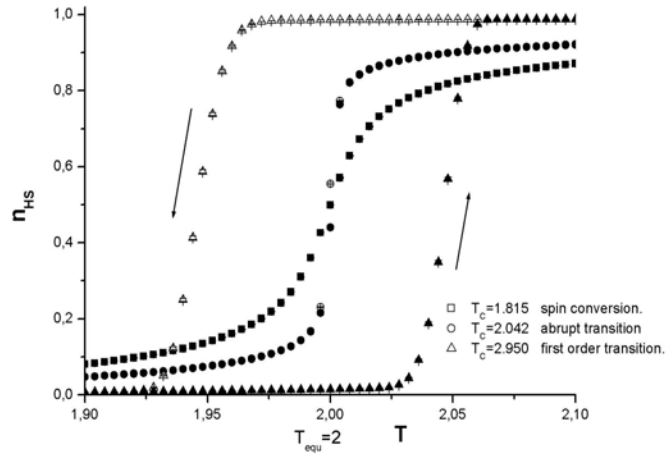


FIG. 1.20 – Simulation Monte carlo de l'évolution de n_{HS} avec la température dans le cas du modèle de type Ising sur un réseau carré de taille $N = 1024$ pour trois valeurs de couplage illustrant les trois types de transition : graduelle ($J = 0.8$), abrupte ($J = 0.9$) et abrupte avec hystérésis ($J = 1.3$). La température d'équilibre est fixe $T_{equ} = 2$. Les flèches en noir indiquent le processus de chauffage et de refroidissement dans le cas du cycle d'hystérésis.

équation d'évolution temporelle pour les probabilités des configurations (appelés aussi microétats) ($\{\sigma\}$) du système. L'approche de Glauber [80] est le formalisme le plus couramment employé, il suppose une évolution temporelle stochastique markovienne des probabilités des microétats de l'hamiltonien de type Ising 1.25 à l'aide d'une équation maîtresse microscopique qui peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{P}(\{\sigma\}, t)}{\partial t} = \sum_{\{\sigma'\}} [W(\{\sigma'\} \rightarrow \{\sigma\}) \mathcal{P}(\{\sigma'\}, t) - W(\{\sigma\} \rightarrow \{\sigma'\}) \mathcal{P}(\{\sigma\}, t)], \quad (1.31)$$

où $\mathcal{P}(\{\sigma'\}, t)$ correspond à la probabilité d'être dans le microétat ($\{\sigma'\}$) à l'instant t . $W(\{\sigma\} \rightarrow \{\sigma'\})$ est une probabilité conditionnelle (ou probabilité de transition) pour le système d'être dans le microétat ($\{\sigma'\}$) à l'instant $t + dt$, sachant qu'il était dans le microétat ($\{\sigma\}$) à l'instant t . Le processus est dit markovien car la variation de probabilité $\mathcal{P}(\{\sigma'\}, t + dt)$ à l'instant $t + dt$ ne dépend que de la probabilité de configuration $\mathcal{P}(\{\sigma\}, t)$ à l'instant t . Chaque spin interagit individuellement avec le bain thermique induisant son renversement aléatoire, dépendant de la température du bain (d'où le caractère stochastique). Les spins du réseau sont couplés via le terme d'interaction de l'hamiltonien 1.25 apparaissant dans les probabilités de transition W . Le calcul de n_{HS} conduit, dans le cas général, à un ensemble d'équations différentielles couplées impliquant toutes les corrélations du système. La résolution de ce système d'équations est impossible sans approximation. Il peut en revanche être résolu "exac-

tement” numériquement.

Dans le cadre de l’étude de la relaxation HS→BS, de la photo-excitation et de l’équilibre dynamique, un traitement en champ moyen de l’équation maîtresse microscopique a été réalisé [76, 81]. Cette approximation suppose l’absence de corrélation entre les probabilités à un site du réseau, la probabilité de configuration du système $\mathcal{P}(\{\sigma\}, t)$ correspond alors à un produit des probabilités à un site $\mathcal{P}_i$:

$$\mathcal{P}(\{\sigma\}) = \prod_{i=1}^N \mathcal{P}_i(\sigma_i). \quad (1.32)$$

L’indépendance des probabilités à un site conduit à un découplage des équations différentielles, aboutissant à une équation macroscopique pour n_{HS} :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -2\langle W(\{\sigma\} \rightarrow \{\sigma'\}) \sigma_i \rangle, \quad (1.33)$$

où $\langle \dots \rangle$ correspond à la moyenne thermique.

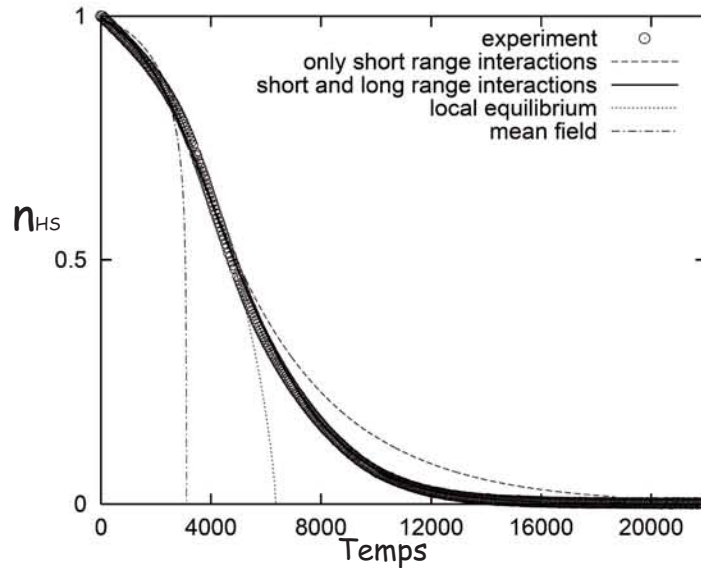


FIG. 1.21 – Relaxation thermique de la fraction HS n_{HS} en fonction du temps pour différents traitements analytique de l’équation maîtresse en comparaison avec des mesures magnétiques expérimentales (symb. cercles). L’approximation du champ moyen [76], la méthode de l’équilibre local [82] et l’approche avec uniquement des interactions à courte portée qui respectivement, néglige, sous-estime et surestime les corrélations à courte portée (entre spin premiers voisins.). On voit que c’est la combinaison des interactions à courte et à longue portée [83] qui s’approche le mieux des résultats expérimentaux. 1.31.

La résolution de l’Equ. 1.33 permet de retrouver les équations phénoménologiques d’Hauser [64, 52] de la section 1.5.2, faisant ainsi le lien entre les paramètres micro-

scopiques et macroscopiques. L'approximation du champ moyen permet de reproduire l'allure sigmoïdale des courbes observée expérimentalement par mesure magnétique. Toutefois, l'existence d'un ralentissement de la relaxation ("tail effect" en Anglais) aux temps longs dans les composés les plus coopératifs, attribué à la présence des corrélations très fortes entre spins premiers voisins [84], ne peut évidemment pas être reproduite avec une approximation en champ moyen. D'autres traitements moins drastiques ont donc dû être introduit pour résoudre ce problème, comme par exemple, la méthode de l'équilibre locale qui considère une probabilité de configuration pour un ensemble de spins voisins supposé dans un équilibre local [82] ou en traitant l'équation maîtresse en terme de deux macrovariables (deux équation macroscopiques au lieu d'une) : la fraction HS n_{HS} et la moyenne thermique des corrélations entre premiers voisins $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ [83]. L'ensemble des différentes approximations et traitements analytiques est représenté et comparé avec des mesures de susceptibilité magnétiques sur la Fig. 1.21. On observe clairement que la combinaison d'interaction à courte et à longue portée permet de s'approcher au mieux des données expérimentales.

L'évolution temporelle de n_{HS} peut également être calculée numériquement par si-

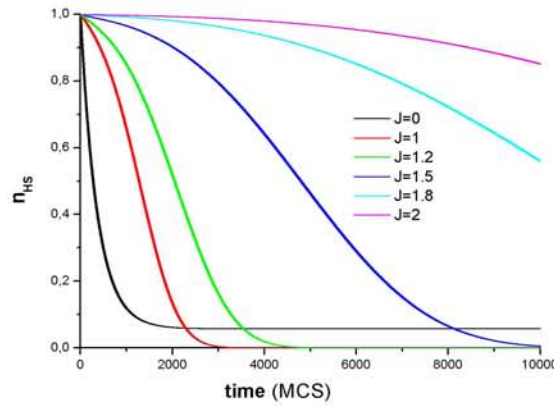


FIG. 1.22 – Simulation Monte Carlo de l'évolution temporelle en pas Monte Carlo (MCS : Monte Carlo Step) de n_{HS} sur un système $N = 1024$ dans le cas d'un modèle de type Ising et pour différentes valeurs de couplages $J = 0; 1; 1.2; 1.5; 1.8$ et 2 . La moyenne thermique a été effectuée sur 20000 configurations initiales. La dynamique Monte Carlo choisie est de type Arrhénius (voir chapitre 3). L'augmentation de J donne un caractère de plus en plus sigmoïdal à la relaxation avec une augmentation du temps de retour à l'équilibre et du "tail effect".

mulation Monte Carlo [84] pour un système gouverné par un modèle de type Ising. La Fig. 1.22 montre que ce modèle microscopique reproduit les courbes de relaxations mono-exponentielles des systèmes faiblement coopératifs ou sigmoïdales des systèmes fortement coopératifs en modifiant le terme d'interaction J . Le principe et la réalisation de ces simulations Monte Carlo seront expliqués plus en détail en annexe A et dans le chapitre 3

1.5.4 Les modèles microscopiques élastiques.

Modèle de spin à deux niveaux élastiques

Plus récemment, de nouveaux modèles microscopiques ont été proposés dans le but de donner une origine microscopique aux interactions élastiques plus réaliste que le modèle de type Ising. Ils reposent tous sur le fait que le volume de la molécule est dépendant de l'état de spin, ce qui, comme on l'a déjà vu entraîne des distorsions locales au sein d'un réseau cristallin. En gardant l'idée d'un modèle de spins fictifs à deux niveaux (décrit par l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$), un premier modèle avait introduit un potentiel harmonique dont la constante élastique était dépendante des états de spin. Ceci donne au paramètre de couplage J une origine de type interaction atome-phonon. Ce modèle avait été résolu analytiquement dans le cas 1D en se ramenant à un modèle de type Ising avec uniquement la présence des variables de spin [85]. Par la suite, la nécessité de traiter les degrés de liberté de position de la molécule comme des variables dynamiques a été pointée du doigt. Boukheddaden *et coll* [86] ont résolu analytiquement le modèle atome-phonon dans le cas 1D et dans le cas de chaînes en interaction. Contrairement à la ref. [85], les interactions dépendent maintenant des distances intermoléculaires, du spin et sont définies localement. A 1D, les variables de réseau se somment dans la fonction de partition et le modèle est alors isomorphe à un modèle de type Ising 1D avec un couplage et un champ effectif dépendant de la température. Ce modèle n'est pas développé ici ; il le sera plus en détail dans le chapitre 2.

Dans le même esprit, un modèle tenant compte explicitement des degrés de liberté de réseau a été introduit par Miyashita *et coll* [87]. Les molécules sont couplées par un potentiel harmonique. L'hamiltonien du modèle s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{k_1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} [r_{i,j} - (R_i(\sigma_i) + R_j(\sigma_j))]^2, \quad (1.34)$$

où k_1 est la constante élastique du puit harmonique ; $r_{i,j}$ est la distance entre les deux sites i et j . R_i est le rayon de la molécule, en la supposant sphérique, dépendant de l'état de spin σ_i :

$$R_i(\sigma_i) = \frac{1}{2} [R_{HS}(\sigma_i + 1) + R_{BS}(\sigma_i - 1)]. \quad (1.35)$$

Ce modèle a été étudié numériquement sur un réseau cubique par simulation Monte Carlo dans l'ensemble isobare et a permis de reproduire avec succès les transitions induites par l'application d'une pression [87]. De plus, l'étude du comportement asymptotique de ses fonctions thermodynamiques à l'approche du point critique ainsi que la détermination des exposants critiques, montre que ce modèle appartient à la classe d'universalité du champ moyen [88]. Les interactions sont donc uniquement à longue portée et aucune formation de domaines de spin n'est observée due à l'absence d'une longueur caractéristique intrinsèque dans ce modèle.

Modèle microscopique élastique avec potentiels intra et intermoléculaires [77]

Un modèle un peu différent a été introduit récemment pour donner une origine aux interactions élastiques associés au changement de l'état de spin. Celui-ci s'affranchit de la représentation des états de spin par un modèle de spin fictifs à deux niveaux dégénérées. En effet, ce modèle introduit les degrés de liberté de position intramoléculaire r_i (rayon de la molécule) et intermoléculaire $\vec{R}_i$ (position de la molécule). Il décrit la partie interne de la molécule à l'aide d'un potentiel intramoléculaire $V_{intra}(r_i)$ qui correspond à un double puits de potentiel, représentant les deux états de spin, séparés par une énergie de barrière. On ne tient plus compte des modes de vibrations intramoléculaires comme une dégénérescence additionnelle dans un champ de ligand effectif, mais comme des variables fluctuantes. Les interactions intermoléculaires entre deux molécules i et j sont également décrites par un potentiel $V_{inter}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, r_i, r_j)$ dont le minimum est atteint lorsque deux molécules voisines i et j sont en contact. L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme [89] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_{intra}(r_i) \\ & + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{inter}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, r_i, r_j), \end{aligned} \quad (1.36)$$

où $\vec{P}_i$ et p_i sont les moments conjugués aux variables $\vec{R}_i$ et r_i et M et m sont la masse de la molécule et la masse réduite respectivement. Ce modèle a été étudié numériquement dans le cas bidimensionnel par dynamique moléculaire dans le cas d'un système non conservatif, en contact avec un bain thermique à l'aide de la méthode de Nosé-Hoover [90]. Dans ce modèle, le changement de l'état de spin lors de la transition thermique est suivi en calculant le rayon moyen des molécules $\langle r \rangle$. Le passage de la transition graduelle à la transition du premier ordre avec hystérésis en variant la force des interactions intermoléculaires est reproduit, ainsi que les variations du volume entre les réseau HS et BS.

1.6 Problématiques et objectifs du travail.

L'ensemble des modèles présentés précédemment reproduisent assez bien la plupart des propriétés critiques à l'équilibre et des phénomènes hors de l'équilibre qui ont pu être observés à l'aide de mesures magnétiques, ou plus généralement avec de techniques expérimentales mesurant le changement d'état moléculaire. En effet ces modèles permettent d'accéder à la variation de la fraction HS n_{HS} avec un paramètre externe ou avec le temps.

Les modèles thermodynamiques ont l'avantage d'être simples, avec peu de paramètres variables ; ils sont très souvent utilisés pour ajuster des courbes expérimentales de mesures magnétiques. Mais l'approche macroscopique faite dans ces modèles est une approximation de type champ moyen. De plus, le paramètre phénoménologique constant Γ ne donne pas d'origine microscopique aux interactions intermoléculaires. De récents résultats expérimentaux ont montré la nécessité d'introduire dans ces modèles un couplage $\Gamma(T)$ dépendant linéairement de la température afin d'ajuster les courbes expérimentales. L'introduction de cette dépendance du couplage est pour l'instant purement phénoménologique.

Les modèles de type Ising donnent une description microscopique des interactions locales entre molécules et permettent de reproduire la plupart des propriétés thermodynamiques observées chez les composés à transition de spin et de retrouver l'évolution des fonctions thermodynamiques. Le modèle de type Ising dynamique a permis de retrouver les équations macroscopiques phénoménologiques d'Hauser à l'aide d'une équation maîtresse microscopique dans un traitement en champ moyen. Ce traitement microscopique permet d'aller au delà de l'approximation d'interaction uniquement à longue portée en introduisant des corrélations à courte portée. La simplicité du modèle de type Ising permet de trouver des traitements analytiques en utilisant des approximations moins drastiques que le champ moyen. Malheureusement, le terme d'interaction microscopique J constant est très simpliste dans le contexte d'interaction élastique.

En revanche, les modèles mésoscopiques élastiques donnent la description la plus convaincante des distorsions locales du réseau dues au changement de volume de la molécule durant la transition de phase. L'approche usant de la mécanique des milieux continus déformables permet de relier la coopérativité aux propriétés élastiques du matériau. Mais le modèle est complexe et a été peu utilisé pour étudier ou analyser les résultats expérimentaux.

Pour tous ces modèles, l'étude est basée exclusivement sur celle de la quantité n_{HS} (mis à part les modèles mesoscopiques). Elle permet de suivre la transition de spin et les processus hors équilibre uniquement d'un point de vue moléculaire et ne peut reproduire les distorsions élastiques et les variations du paramètre de maille à la transition de spin. L'absence de déformation du réseau dans ces modèles ne peut tenir compte

les changements structuraux observés lors de mesures de diffraction et notamment l'évolution des clichés de diffractions durant le changement de phase cristallographique qui accompagne le changement d'état moléculaire. D'autre part, si les cinétiques de l'évolution de n_{HS} , à savoir le caractère sigmoïdal de la relaxation ou de la photoexcitation, sont bien reproduites, celles observées par mesures de diffraction ne peuvent être expliquées avec les modèles présentés précédemment.

Au vue de ces constatations, les objectifs de ce travail se dégagent plus clairement. En parallèle des nouveaux modèles microscopiques proposés très récemment [86, 87, 89], un nouveau modèle microscopique qui donne une origine moins simplifiée des distortions élastiques, est introduit. Ensuite les propriétés critiques ainsi que les processus hors de l'équilibre de ce modèle doivent être étudiés et comparés au modèle de type Ising standard. Enfin à partir de ce modèle, la mise en conditions expérimentales de diffraction permet de simuler les clichés de diffraction ainsi que leur évolution avec la température ou avec le temps.

Chapitre 2

Introduction du modèle anharmonique : propriétés à l'équilibre.

Les réflexions présentées à la fin du chapitre 1 nous ont amenés à proposer un nouveau modèle.

2.1 Présentation de l'hamiltonien.

2.1.1 Modèle à deux niveaux et introduction des degrés de liberté de réseau.

L'idée de départ est de conserver la vision d'un modèle de spin à deux niveaux dégénérés dont la représentation schématisée est rappelée sur la figure 2.1. En considérant une collection de N molécules à transition de spin assimilées à des sites sur un réseau, l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ de la partie moléculaire reste donc identique à celui du modèle de type Ising donné par l'équation 1.23. La nécessité de tenir compte explicitement de la déformation élastique du réseau a été pointée du doigt au chapitre 1. Le modèle standard microscopique de type Ising, dont le terme d'interaction J est constant quelque soit l'état de spin et indépendant de la distance séparant les molécules, n'est naturellement pas adapté dans ce cas. La déformation élastique du réseau requiert l'introduction d'un degré de liberté additionnel pour rendre compte à la fois de l'énergie du réseau et des contraintes locales, provoquées par le changement de l'état de spin de molécules. On considère donc le vecteur position instantané $\vec{r}_i$ du i^{eme} site et son vecteur position à l'équilibre associé $\vec{r}_i^0$ du réseau non déformé (Fig. 2.1(a)). L'ajout des degrés de liberté de réseau donne une dimension plus importante à l'espace des phases en comparaison avec un modèle de type Ising. En effet, la configuration du système est maintenant caractérisée par $3N$ variables (seulement N dans le cas du modèle de type Ising) dans le cas bidimensionnel $(\sigma_1, x_1, y_1, \dots, \sigma_i, x_i, y_i, \dots, \sigma_N, x_N, y_N)$. Chaque site i est donc défini

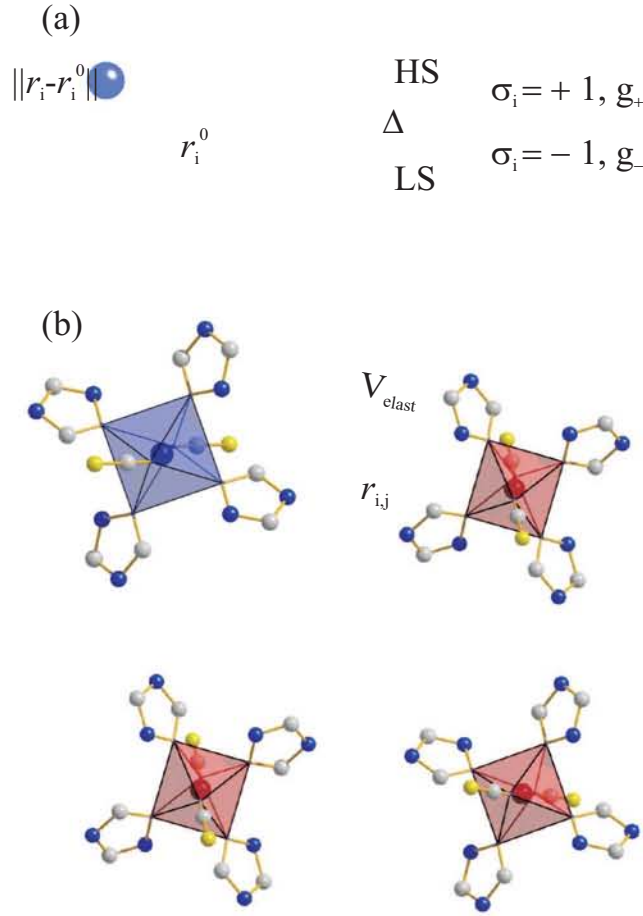


FIG. 2.1 – Représentation schématique du modèle à deux niveaux. (a) molécule HS avec la variable de spin σ_i , située à la position $\vec{r}_i$ et déplacée de sa position d'équilibre $\vec{r}_i^0$. (b) Ensemble de molécules disposées sur un réseau bidimensionnel (2D) séparées par la distances $r_{i,j} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ et interagissant entre elles au moyen de potentiels intermoléculaires de type Lennard-Jones notés V_{elast} .

par un spin fictif σ_i et un vecteur position à deux composantes $\vec{r}_i = (x_i, y_i)$, représentant la variable moléculaire et de réseau respectivement.

2.1.2 Hamiltonien du terme d'interaction.

On peut écrire l'énergie d'interaction sous une forme très générale comme une somme sur l'ensemble du réseau :

$$\mathcal{H}_{lat}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} A(\sigma_i, \sigma_j) V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0), \quad (2.1)$$

où la somme est restreinte aux paires de premiers voisins $\langle i, j \rangle$. $r_{i,j} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ et $r_{i,j}^0 = \|\vec{r}_j^0 - \vec{r}_i^0\|$ correspondent à la distance inter-site instantanée et à l'équilibre respectivement pour une paire de sites voisins. La restriction aux premiers voisins dans l'équation 2.1 entraîne que l'énergie d'interaction est uniquement dépendante de l'environnement local de chaque molécule, c'est à dire d'une part de la distribution des autres molécules et de leurs distances à la molécule centrale, et d'autre part de leurs états de spin (Fig. 2.1). Dans un autre contexte, des modèles analogues ont été formulés pour modéliser les couplages magnéto-élastiques dans des systèmes d'Ising tridimensionnels (3D) [91, 92, 93]. Il est important de signaler que la distance inter-site correspond à la distance séparant deux cations métalliques premiers voisins Fe-Fe comme ceci est illustré sur la Fig. 2.1 et ne doit pas être confondue avec les "véritables" distances intermoléculaires habituellement déterminées et caractérisées à partir d'analyses structurales (la distances entre atomes de molécules voisines comme par exemple les liaisons hydrogènes H...O, ou les distances C...C).

Dans certains cas, la participation des vibrations du réseau dans la variation entropique lors du changement d'état de spin vient s'ajouter de manière significative à la contribution d'origine électronique et celle due aux vibrations intra-moléculaires. Ces dernières sont principalement attribuées aux modes d'élongation de la distance Fe-N et de distorsions de l'octaèdre Fe-N₆ [94]. A partir de mesures de diffraction précises sur monocristal, il a été conclu que le composé polymérique bidimensionnel [Fe(btr)₂(NCS)₂].H₂O possède des modes de réseau d'amplitude vibrationnelle plus importante dans l'état HS [37]. Les réseaux cristallins HS et BS ont par ailleurs des comportements d'expansion thermique différents pour ce système. Les propriétés thermo-élastiques pour de tels matériaux à transition de spin sont évidemment dépendantes de l'état de spin et par conséquence, le modèle doit en tenir compte. Ainsi, l'indépendance du paramètre J du modèle de type Ising avec l'état de spin est une approximation drastique. On introduit alors une dépendance avec l'état de spin de la distance d'équilibre du réseau non déformé $r_{\langle i,j \rangle}^0$ et du couplage élastique $A(\sigma_i, \sigma_j)$ entre deux paires de molécules premières voisines de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A(\sigma_i, \sigma_j) &= A_{HS} & r_{\langle i,j \rangle}^0 &= r_{HS}^0 & \text{si } \sigma_i = \sigma_j = 1, \\ &= A_{HB} & &= r_{HB}^0 & \text{si } \sigma_i = -\sigma_j, \\ &= A_{BS} & &= r_{BS}^0 & \text{si } \sigma_i = \sigma_j = -1 \end{aligned} \tag{2.2}$$

La condition décrite par les équations 2.2 peut être réarrangée ainsi :

$$A(\sigma_i, \sigma_j) = J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j, \tag{2.3}$$

avec

$$\begin{aligned}
 J_0 &= \frac{(A_{HS} + 2A_{HB} + A_{BS})}{4} \\
 J_1 &= \frac{(A_{HS} - A_{BS})}{4} \\
 J_2 &= \frac{(A_{HS} - 2A_{HB} + A_{BS})}{4}.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Une relation similaire pour J avait été proposée par Bolvin et coll [95] et Boukheddaden et coll [82]. On choisit pour le potentiel V_{elast} de l'équation 2.1 un potentiel d'interaction anharmonique de type Lennard Jones (LJ) en (6-3) avec une portée finie r_{max} :

$$\begin{aligned}
 &\bullet \text{ si } r_{\langle i,j \rangle} \leq r_{max} \\
 V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0) &= \left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \\
 &\bullet \text{ si } r_{\langle i,j \rangle} > r_{max} \\
 V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0) &= 0.
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Le premier terme dans V_{elast} résulte d'interaction répulsive très forte à courte portée, tandis que le second représente l'interaction attractive à longue portée. Le choix de r_{max} est crucial pour assurer la stabilité du réseau cristallin et conserver la topologie structurale (chaque site est entouré par quatre voisins dans le cas d'un réseau carré) ; en d'autres termes, il n'y a pas de diffusion de molécules à travers l'ensemble du système comme ce serait le cas pour un gaz. Il est important de noter que r_{max} empêche l'algorithme d'accéder à la totalité de l'espace des phases parcouru par les degrés de liberté de translation (réseau). La dépendance du potentiel anharmonique avec le spin permet de définir trois potentiels différents correspondant aux trois types de contacts possibles, HS-HS, HS-BS, BS-BS, pour chaque paire de voisins (Fig. 2.2). La caractéristique essentielle du potentiel de LJ est son asymétrie, conduisant à l'anharmonicité voulue. En première approximation, des potentiels harmoniques peuvent prédire avec succès la plupart des propriétés du solide. En revanche les termes anharmoniques présents dans le potentiel sont responsables de plusieurs phénomènes comme la dilatation thermique ou la conductivité thermique. Les paramètres choisis pour les potentiels LJ sur la Fig. 2.2 donnent un réseau plus "rigide" dans l'état BS que dans l'état HS, correspondant à un module de bulk plus faible dans l'état HS, ceci n'est pas toujours vérifié dans le cas de réelles interactions intermoléculaires. D'autres potentiels plus efficaces peuvent être choisis pour comparer quantitativement avec des données expérimentales, comme par exemple le potentiel de Buckingham de la forme $\exp -6$, renforcée par des interactions électrostatiques [96]. Des paramètres optimaux des potentiels LJ peuvent être déterminés au moyen d'une procédure adéquate qui nécessite la connaissance de

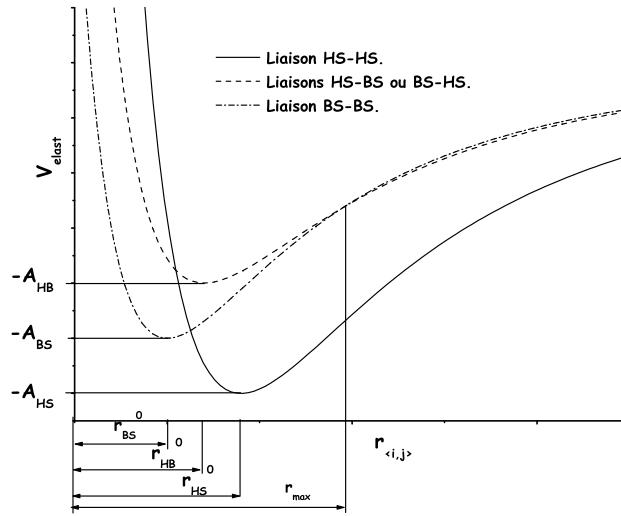


FIG. 2.2 – Potentiels de Lennard Jones dépendant du spin $A \times V_{elast}$ décrivant les interactions élastiques entre deux sites i et j premiers voisins. La position et la profondeur des potentiels définissent trois paramètres de mailles ($r_{HS}^0, r_{HB}^0, r_{BS}^0$) et trois couplages intermoléculaires (A_{HS}, A_{HB}, A_{BS}).

l'énergie de cohésion du cristal, des paramètres de mailles et des tenseurs de dilatation thermique des phases pures HS et BS.

2.1.3 Hamiltonien total. Interprétation des différents termes.

L'hamiltonien total à deux variables $\mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ peut s'écrire finalement sous la forme :

$$\mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}) = \sum_{\langle i,j \rangle} V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0) \times \{J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j\} + \frac{\Delta_{eff}}{2} \sum_i \sigma_i. \quad (2.6)$$

D'après la relation 2.4 $J_0 \times V_{elast}$ ne peut prendre que des valeurs positives tandis que les grandeurs $J_1 \times V_{elast}$ et $J_2 \times V_{elast}$ peuvent être soit positives soit négatives, en fonction des valeurs respectives de la profondeur des potentiels LJ. Lorsque $J_2 \times V_{elast} < 0$, on dit que le système est ferroélastique, tandis que pour $J_2 \times V_{elast} > 0$, il est dit antiferroélastique. Bien que le cas de matériaux ferroélastiques soit le plus fréquent, quelques exemples du second type ont été découvert à ce jour [97]. L'expression de l'énergie d'interaction comme une somme de trois termes est similaire à une formulation d'un modèle de type Ising basée sur une théorie élastique [78], bien que pour cette dernière, l'énergie d'interaction est identique pour des paires HS-HS et BS-BS alors que le terme de couplage correspond à un déplacement énergétique

constant. On choisit ici des énergies de cohésion différentes pour les phases pures HS et BS, ce qui est justifié par le fait que ces deux phases présentent habituellement des modifications importantes de l'organisation structurale avec parfois un changement du groupe d'espace correspondant à une transition de phase cristallographique.

A la différence du modèle de type Ising, l'introduction des potentiels de paires de LJ conduisent à des paramètres de couplages qui sont définis localement et qui dépendent de la paire $\langle i, j \rangle$. L'ensemble du système présente par conséquent une distribution de constantes de couplages, une idée similaire avait déjà été introduite dans un modèle thermodynamique pour expliquer des comportements inhabituels lors de la transition de spin [98]. De plus, l'introduction des degrés de liberté de réseau permet aux couplages de fluctuer lorsque le système sera en contact avec un bain thermique. Dans la suite, nous nous limiterons à cette situation.

Le système peut être caractérisé par les moyennes thermiques de deux observables : l'aimantation par site $\langle \sigma \rangle$ et la distance inter-site moyenne $\langle r \rangle$ qui sont définies ainsi :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{N} \right\} \int_{\mathfrak{R}} \prod_{k=1}^N d\vec{r}_k \exp(-\beta \mathcal{H}) \quad (2.7)$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\sigma\}} \int_{\mathfrak{R}} \prod_k^N d\vec{r}_k \left\{ \sum_{\langle i, j \rangle}^M \frac{r_{\langle i, j \rangle}}{M} \right\} \exp(-\beta \mathcal{H}) \quad (2.8)$$

où $\sum_{\{\sigma\}} = \sum_{\{\sigma_1\}} \times \dots \times \sum_{\{\sigma_N\}}$ correspond à une somme sur l'ensemble des configurations de spin et $\int_{\mathfrak{R}} \prod_{k=1}^N d\vec{r}_k = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_1 \times \dots \times \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_N$ à la somme continue sur l'ensemble des vecteurs positions accessibles pour le système. $\mathcal{Z}$ est la fonction de partition et $\exp(-\beta \mathcal{H})$ le poids de Boltzmann, β correspond toujours à l'inverse de la température et dans toute la suite de l'étude numérique, on pose $k_B = 1$. Finalement, M est le nombre de liaisons inter-site

2.2 Etude des propriétés à l'équilibre sur un système 2D par simulation Monte Carlo.

2.2.1 Détails des simulations - Choix de la dynamique.

La résolution analytique exacte des équations 2.7 et 2.8 étant impossible, on choisit d'étudier les propriétés à l'équilibre de l'hamiltonien 2.6 numériquement au moyen de méthodes Monte Carlo. Celles-ci sont présentées en détails dans l'annexe A. Les simulations ont été réalisées sur un réseau bidimensionnel carré et déformable. Comme on considère ce réseau en contact avec un bain thermique, on adopte la méthode Monte Carlo dans l'ensemble isobare $(N, P = 0, T)$, où N correspond au nombre de sites ($N = 1024$), $P = 0$ correspond à l'absence de pression exercée sur le système (surfaces libres) et T la température du bain thermique. Par conséquent, l'énergie et les deux

observables ($\langle \sigma \rangle$ et $\langle r \rangle$) subissent les fluctuations thermiques et peuvent donc fluctuer autour de leurs valeurs moyennes. Nous nous limitons ici à des systèmes avec des conditions de bords libres, les conditions périodiques auraient requis d'adopter l'ensemble statistique isobare (N, P, T) , où $P \neq 0$ correspond à la pression non nulle appliquée sur le système, autorisant le volume V à fluctuer grâce à une renormation des longueurs du système. On considère une probabilité à deux types de variables, celles de spin et celles de réseau, notée $\mathcal{P}(\sigma_1, \dots, \sigma_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$. Elle correspond à la probabilité pour le système de se trouver dans la configuration de spin $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ et dans la configuration de vecteur position $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ au pas Monte Carlo (MCS) t . On suppose que l'évolution de $\mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t)$ est donnée par une équation maîtresse à deux variables microscopiques :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t+1) = & \int \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \sum_{\{\sigma'\}} \left[\Omega(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\}) \mathcal{P}(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}, t) \right. \\ & \left. - \Omega(\{\sigma\}, \{\vec{r}\} \rightarrow \{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}) \mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t) \right], \end{aligned} \quad (2.9)$$

où $\Omega(\{\sigma\}, \{\vec{r}\} \rightarrow \{\sigma'\}, \{\vec{r}'\})$ est un taux de transition correspondant à la probabilité conditionnelle pour le système d'être dans la configuration $(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\})$ au pas MCS t alors qu'il se trouvait dans la configuration $(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ au pas MCS $t-1$. Dans l'état stationnaire, le taux de transition doit correspondre à la probabilité à l'équilibre de Boltzmann et donc vérifier le critère de balance détaillé (cf annexe A). Dans la suite, on choisit de "séparer" la dynamique des deux variables en leur donnant à chacune d'elle un taux de transition qui leur est propre. On note $W_{spin}(\{\sigma'\} \rightarrow \{\sigma\})$ le taux de transition des variables de spin et $W_{elast}(\{\vec{r}'\} \rightarrow \{\vec{r}\})$ celui des variables de réseau. Ce choix de décomposer le taux de transition total $\Omega(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ en deux taux de transition distincts, n'est pas nécessaire pour l'étude des propriétés critiques de l'hamiltonien 2.6 et sera justifié lorsque nous nous attarderons sur les régimes transitoires hors équilibres. Pour l'étude à l'équilibre, on choisit pour les deux taux de transition la dynamique de Metropolis [99] qui ne modifie que localement la configuration du système par le changement d'une variable par itération (single variable changing dynamic en Anglais). Cette dynamique a l'avantage d'être la plus efficace des dynamiques à changement local de variable. Nous nous intéressons davantage à la cinétique avec la température en mettant en évidence l'existence de ses états métastables. Il est donc important de préciser que dans la suite, certaines moyennes ne seront pas toujours effectuées à l'équilibre thermodynamique mais parfois en quasi-équilibre lorsque le système sera piégé dans un minimum secondaire, le but étant de reproduire le phénomène d'hystérésis lorsqu'il existe. En revanche, la modification locale des configurations est plus "réaliste" que d'autres algorithmes et son utilisation s'avérera indispensable dans le chapitre 3.

Les différentes étapes d'un pas Monte Carlo se déroulent de la manière suivante :

(i) On choisit un site du réseau i au hasard et le spin fictif σ_i est remis à jour selon le critère d'acceptance de Metropolis [99].

(ii) Un autre site j à la position $\vec{r}_j(x_j, y_j)$ est choisi au hasard et une nouvelle position $\vec{r}'_j(x'_j, y'_j)$ est proposée ainsi :

$$\begin{aligned} x'_j &= x_j + d_{x_j}, \\ y'_j &= y_j + d_{y_j} \end{aligned} \quad (2.10)$$

où d_{x_j} et d_{y_j} sont des déplacements continus aléatoires choisis à partir d'une distribution gaussienne centrée en zéro et de variance S ajustable (Fig. 2.3). La nouvelle po-

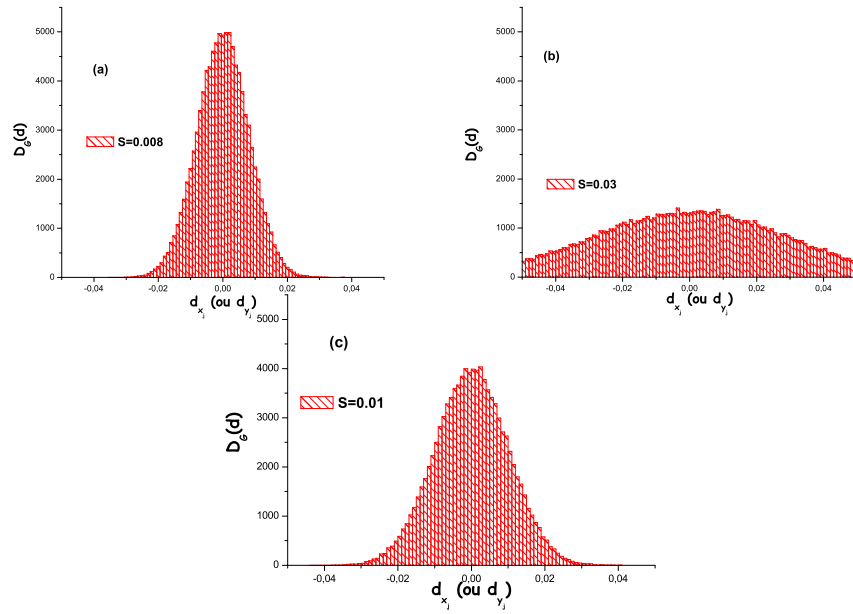


FIG. 2.3 – Distribution gaussienne générée à partir d'un générateur de nombre aléatoire gaussien et pour différentes valeurs de la variance (a) $S = 0.008$; (b) $S = 0.03$ et (c) $S = 0.01$. Cette dernière valeur sera choisie pour tout le reste de l'étude.

sition du site choisi est évaluée et remise à jour, toujours selon le schéma de Metropolis.

(iii) Les deux étapes précédentes sont répétées N fois.

Les variables de spin et de réseau sont par conséquent techniquement découplées dans

l'algorithme, le véritable couplage entre ces deux degrés de liberté provient de l'hamiltonien. Pour toutes les simulations, les distances d'équilibre du réseau non déformé prennent les valeurs $r_{HS}^0 = 1.2$, $r_{HB}^0 = 1.1$ et $r_{BS}^0 = 1$, ce qui correspond à une phase BS plus compacte ; c'est ce qui est généralement observé expérimentalement. Les valeurs de distances d'équilibre inter-sites entre les espèces HS et BS sont choisies intermédiaires entre celles des phases pures HS et BS. Ces valeurs seront conservées tout au long du manuscrit à l'exception de la fin de la section 2.2.3 où leurs influences sur les propriétés thermodynamiques de l'hamiltonien seront abordées. Notons que les valeurs données aux distances d'équilibre ne proviennent pas de mesures expérimentales et ne font référence à aucun matériau en particulier. Elles ont été choisies volontairement exagérées pour amplifier le phénomène. Pour terminer sur les détails de la simulation, il est évident que le choix de la variance S est particulièrement important. D'une part, la valeur choisie pour ce paramètre ne doit être pas trop petite (Fig. 2.3(a)) par rapport aux valeurs des distances d'équilibre pour ne pas augmenter le temps de thermalisation du système en n'autorisant que des petits déplacements des sites. D'autre part, elle ne doit pas être trop importante (Fig. 2.3 (b)) pour rester réaliste, les distorsions du réseaux étant faibles devant les distances intermoléculaires. Elle engendrerait des propositions de déplacement des sites qui seraient refusées par la condition d'acceptance de Metropolis à cause de probabilités trop faibles ou alors à cause de déplacements trop importants qui donneraient des propositions de distances inter-sites supérieures à $r_{max} = 1.5$, rejetées systématiquement par la simulation. La variance S peut être vue comme de l'agitation thermique d'un point de vue du réseau. Dans la suite de ce chapitre, on lui donne une valeur intermédiaire $S = 0.01$ (Fig. 2.3 (c)) par rapport aux deux cas évoqués plus haut.

2.2.2 Comportement à l'équilibre.

On étudie les propriétés thermodynamiques du modèle défini par l'hamiltonien 2.6, que l'on appelle dans la suite le modèle anharmonique, à l'aide des observables définies dans la section 2.1.3 : l'habituelle fraction HS n_{HS} dont on rappelle l'expression en fonction de "l'aimantation" :

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} \quad (2.11)$$

et un paramètre de maille renormalisé et sans dimension noté $r_{\langle i,j \rangle}^{norm}$ correspondant à la distance entre deux sites voisins. La moyenne thermodynamique r^{norm} est donnée par :

$$r^{norm} = \frac{\langle r \rangle - r_{BS}^0}{r_{HS}^0 - r_{BS}^0}, \quad (2.12)$$

où $\langle r \rangle$ est la moyenne thermique de la distance inter-site au sein du système.

Cas champ effectif nul ($\Delta_{eff} = 0$)

On s'intéresse tout d'abord au comportement du modèle anharmonique en champ nul et avec $J_1 = 0$. Son diagramme de phase est interprété en le comparant avec celui du

modèle d'Ising en champ nul de même taille $N = 1024$, dont on rappelle l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.13)$$

où J_2 est la constante de couplage habituelle. Les diagrammes de phase sont obtenus en utilisant la procédure suivante. A $t = 0$, le système est préparé dans une configuration complètement ordonnée HS ($n_{HS} = r^{norm} = 1$) ou BS ($n_{HS} = r^{norm} = 0$). Pour $t > 0$ le système est mis en contact avec un bain thermique à la température T . Les observables n_{HS} et r^{norm} sont estimées par une moyenne effectuée sur 6×10^5 MCS, en ne prenant en compte que les configurations après un temps d'attente t_w . Ce temps d'attente est nécessaire afin de ne calculer cette moyenne que lorsque le système a atteint l'équilibre thermodynamique en rejetant ainsi les configurations du régime hors équilibre transitoire ($t < t_w$). Pour différentes simulations, les valeurs de t_w vont de 10^4 à 10^5 MCS selon que la température est éloignée ou proche du point critique respectivement, ceci étant dû au ralentissement critique à l'approche de ce point. Les résultats sont représentés sur la figure 2.4. Comme dans le cas du modèle

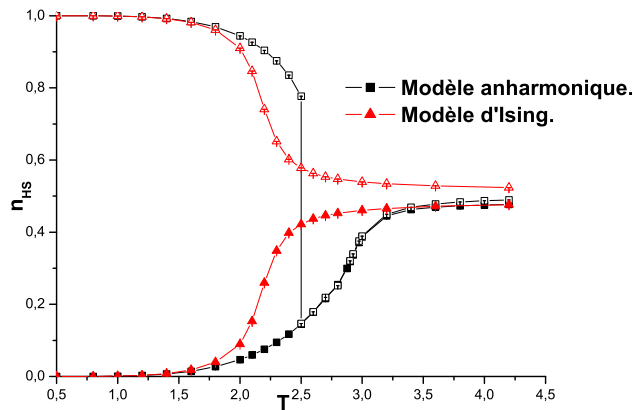


FIG. 2.4 – Dépendance en température de n_{HS} pour le modèle anharmonique (symbole carré) et le modèle d'Ising en champ nul (symbole triangle). Le système préparé initialement dans les phases ordonnées HS et BS est représenté par les symboles vides et pleins respectivement. Les paramètres du modèle sont : $J_0 = 999$, $J_1 = 0$ et $J_2 = 1$.

d'Ising, le modèle anharmonique présente une phase désordonnée ($n_{HS} = 1/2$) à haute température et une phase ordonnée ($n_{HS} \neq 1/2$) à basse température, séparées par une température critique. Le point critique n'est ici pas visible puisqu'il n'existe strictement que dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ avec $N/V = cste$) ; les effets de taille finie suppriment la singularité existant dans les fonctions thermodynamiques. On peut toutefois estimer la température critique grâce aux effets de tailles finies. En

effet, en considérant le comportement asymptotique de la longueur de corrélation ξ du système à l'approche en température du point critique T_C ,

$$\xi \sim \left(\frac{|T - T_C|}{T_C} \right)^{-\nu}, \quad (2.14)$$

où ν est un exposant critique universel associé à ξ . L'approche du point critique se manifeste par le développement de fluctuations critiques à l'échelle de la longueur de corrélation ξ . Ces fluctuations ont la caractéristique d'être auto-similaire dans le volume critique ξ^2 , signifiant que les fluctuations ont donc le même aspect à toutes les échelles d'observation entre ξ et le paramètre du réseau (ici la distance inter-site). Dans la limite thermodynamique, la longueur de corrélation diverge à l'approche du point critique. L'absence de longueur caractéristique (hormis le pas du réseau) donne au système un caractère fractal, il devient auto-similaire à toute échelle, expliquant des comportements singuliers en loi de puissance. Dans le cas d'un système de taille finie L ($N = L \times L$), lorsque le système est éloigné du point critique, on a alors $\xi < L$. Il se comporte comme s'il était de taille infini. A l'approche du point critique les fluctuations critiques tendent à croître jusqu'à atteindre l'ordre de grandeur de la taille du système. L'introduction d'une deuxième longueur caractérisant le système empêche la divergence et supprime donc les singularités des fonctions thermodynamiques. On a alors :

$$\xi \sim L = \mathcal{A} \times \left(\frac{|T - T_C(L)|}{T_C(L)} \right)^{-\nu}. \quad (2.15)$$

En déterminant la température de transition ordre-désordre $T_C(L)$ par évaluation du maximum de la chaleur spécifique pour différentes tailles L de système, on peut estimer la température critique du modèle. La chaleur spécifique représentée sur la Fig. 2.5 a été calculée à partir des fluctuations de l'énergie interne moyenne E en utilisant le théorème fluctuations-dissipation à l'équilibre thermodynamique :

$$C_V = T^{-2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (2.16)$$

La moyenne de la chaleur spécifique a été réalisée sur environ 1.10^6 configurations. L'estimation de la température critique a été réalisée sur le modèle anharmonique mais aussi sur le modèle d'Ising bien que l'on connaisse la solution analytique dans le cas d'un réseau carré noté dans la suite $T_{Ising} = 2J_2 / \ln(1 + \sqrt{2})$ [100], le but étant d'évaluer l'efficacité de la méthode sur un modèle simple connu. La Fig. 2.6 montre que la température critique estimée numériquement dans le cas du modèle d'Ising est proche de la solution analytique, ce qui permet de conclure que cette méthode permet de donner le bon ordre de grandeur de T_C . Les deux modèles semblent présenter des températures critiques nettement différentes, $T_C = 2.781(9)$ pour le modèles anharmonique et $T_C = 2.261(5)$ pour l'estimation numérique dans le cas du modèle d'Ising pour une couplage $J_2 = 1$. Toutefois, la précision de cette estimation dans le cas du modèle anharmonique est certainement moins bonne que dans le modèle d'Ising car pour ce dernier, l'exposant critique $\nu = 1$ est connu exactement et a donc été fixé lors de la

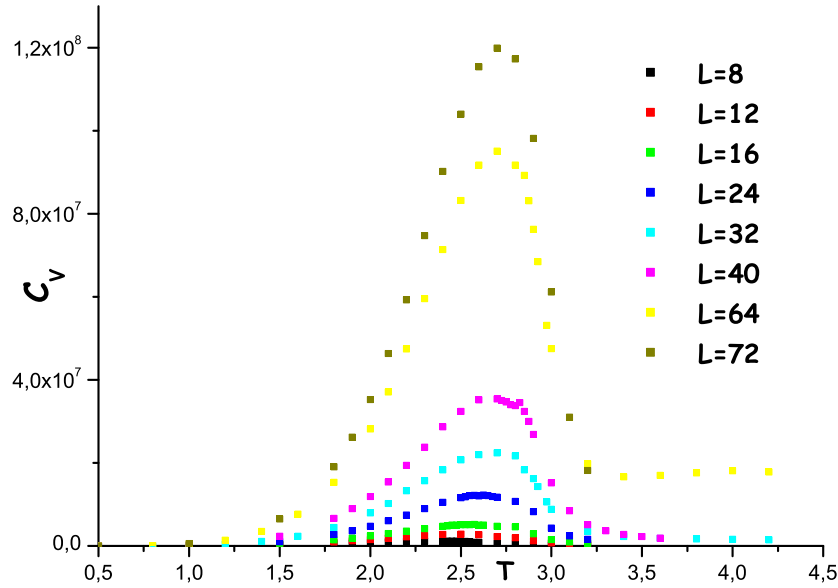


FIG. 2.5 – Evolution de la chaleur spécifique C_V avec la température T pour différentes tailles L de système dans le cas du modèle anharmonique. Les valeurs de couplages sont identiques à ceux utilisés pour le diagramme de phase 2.4. La température de transition ordre-désordre T_C correspondant à la valeur maximum de C_v dépend de la taille du système.

réalisation du fit. Cela signifie qu'à valeur de couplage identique, la phase ordonnée du modèle anharmonique existe à de plus haute température que celle du modèle d'Ising.

Il est bien connu que dans la phase ordonnée, la densité d'énergie libre du modèle d'Ising $f_{Ising}(n_{HS})$ possède deux solutions stables symétriques et dégénérées $n_{HS+}^0(T)$ et $n_{HS-}^0(T)$ pour $\Delta_{eff} \rightarrow 0_+$ et $\Delta_{eff} \rightarrow 0_-$, entourant une solution instable $n_{HS} = 1/2$, reflétant l'invariance de l'hamiltonien 2.13 par un renversement global des spin ($\{\sigma\} \rightarrow \{-\sigma\}$). L'application d'un champ non nul Δ_{eff} briserait la symétrie entre n_{HS+}^0 et n_{HS-}^0 . Le modèle anharmonique ne possède pas cette symétrie entre les deux états, du fait du choix de potentiels différents pour les états HS et BS. Ceci correspond à une différence entropique additionnelle entre les phases HS et BS, même si le champ dépendant de la température Δ_{eff} est absent. Cette entropie supplémentaire peut être représentée comme un champ additionnel noté $h\sigma_i$, qui brise la symétrie entre les deux états dans l'énergie libre $f(n_{HS})$ (Fig. 2.7). La figure 2.4 indique que la phase n_{HS-}^0 la plus compacte est la plus stable tandis que n_{HS+}^0 est métastable. L'entropie additionnelle peut être reliée à une dégénérescence additionnelle correspondant à la contribution des vibrations du réseau (phonons). Cette contribution du réseau avait déjà été montrée par un traitement analytique de l'hamiltonien d'une chaîne 1D de molécules à transi-

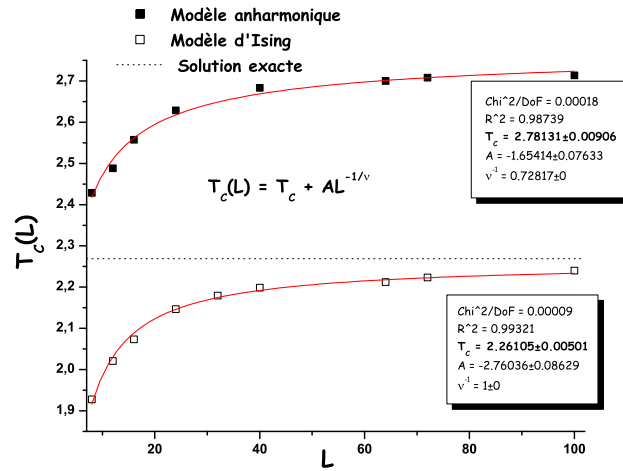


FIG. 2.6 – Estimation de la température critique T_C pour le modèle anharmonique (symbole carré plein) et le modèle d’Ising (symbole carré vide) en utilisant les effets de taille finie. La valeur du couplage est identique pour les deux modèles $J_2 = 1$. La valeur asymptotique de $T_C(L)$, déterminée en utilisant la relation 2.15, donne une estimation de la température critique des deux modèles. La comparaison de la valeur numérique avec la solution analytique dans le cas du modèle d’Ising montre que cette méthode permet de donner un ordre de grandeur à T_C . Les deux modèles présentent visiblement des températures critiques différentes.

tion de spin purement harmonique. Dans ce cas, le champ additionnel dû à la différence de dégénérescences entre les modes de vibrations du réseau des deux phases HS et BS, peut s’écrire simplement comme une fonction du rapport des constantes élastiques A_{HS} et A_{BS} [86]. Dans le cas anharmonique bidimensionnel, une dépendance similaire plus complexe avec les constantes de couplages doit exister. L’existence de $\tilde{h}\sigma_i$ porte une deuxième critique sur l’estimation de la température critique du modèle anharmonique puisque ce champ éloigne le système de la singularité, de la même manière que la température T ou la taille finie L . L’évaluation de T_C réalisée ci-dessus n’est valable que dans la limite d’un champ additionnel faible ($\tilde{h} \rightarrow 0$). Malheureusement aucune quantification de $\tilde{h}$ n’a pu être faite.

cas où $\Delta_{eff} \neq 0$

On étudie maintenant le comportement du modèle anharmonique lorsque $\Delta_{eff} \neq 0$, on pose $\ln(g_+/g_-) = 4$ dans tout le reste des simulations MC. Au chapitre précédent, nous avons vu que le modèle de type Ising dans le cas bidimensionnel a été très largement étudié numériquement [77] et analytiquement dans l’approximation du champ moyen [76]. La température d’équilibre de ce modèle correspondant à la condition

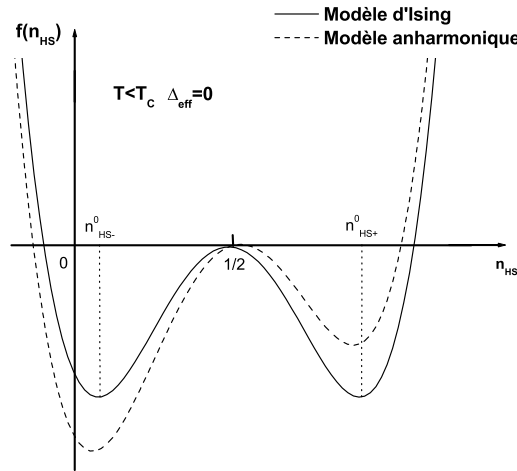


FIG. 2.7 – Représentation schématic de la densité d'énergie libre $f(n_{HS})$ dans la phase ordonnée ($T < T_C$) pour le modèle d'Ising en champ nul (ligne pleine) et le modèle anharmonique (ligne en tirets) avec $\Delta_{eff}(T) = 0$

$\langle \sigma \rangle = 0$ ($n_{HS} = 1/2$) est donnée par l'équation 1.24 à la section 1.5.3. L'évolution de n_{HS} est graduelle (respectivement discontinue (transition du premier ordre)) lorsque la condition $T_{equ} > T_C$ (respectivement $T_{equ} < T_C$) est vérifiée. La ligne de transition entre la simple conversion de spin et la transition du premier ordre dans un diagramme de phase $J_2 - \Delta$ du modèle anharmonique a été déterminée de la manière suivante. Des cycles d'hystérésis ont été simulés en diminuant le paramètre J_2 pour une valeur fixe de Δ jusqu'à la totale disparition de la bistabilité, ce qui correspond à la ligne de transition ; ce procédé a été répété pour différentes valeurs de Δ entre 1 et 10. Comme on peut le constater sur la Fig. ??, le modèle anharmonique présente un tel comportement critique mais la ligne de transition est différente de celle du modèle de type Ising de taille finie (la ligne de transition a été réalisée dans les mêmes conditions qu'un système pour des températures proches de T_{equ} : la transition est hétérogène avec une séparation de phase structurale. Cette séparation entre les deux phases cristalllographique HS et BS n'est pas abrupte, dû au caractère continu de la variable de réseau. Des relaxations structurales ont lieu à l'interface de ces phases, ce qui correspond à la formation de parois de domaines. Celles-ci possèdent une certaine épaisseur, comme on peut l'observer sur un profil des distances intersites normalisées, réalisé sur la configuration du système (3) et représentées sur la Fig. 2.8 (c). Un tel comportement ne peut être accessible avec un modèle de type Ising sur un réseau rigide.

De la même manière, le cas de la conversion de spin a été étudié (Fig. 2.9 (a)). Aucun état métastable n'existe et le processus est gouverné par le phénomène de nucléation conduisant à une transition graduelle sans hystérésis. Tout au long de la transition,

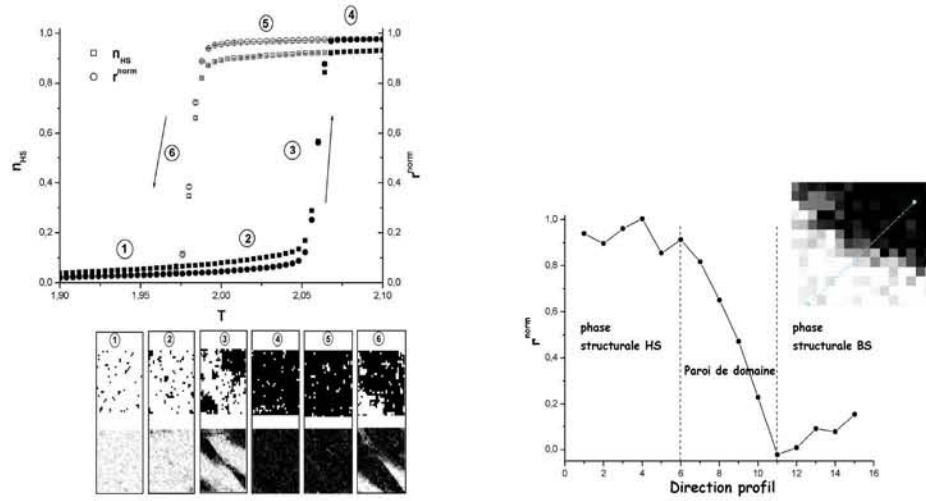


FIG. 2.8 – (a) Evolutions de n_{HS} (symb. carré) et de r^{norm} (symb. cercle) avec la température dans le cas du modèle anharmonique avec ($J_0 = 999$, $J_1 = 0$, $\Delta = 8$). Le paramètre J_2 a été choisi au dessus de la ligne de transition définie sur la Fig. ??, tel que $J_2 = 0.9$. Les deux observables sont suivies durant le processus d'échauffement (symb. plein) et de refroidissement (symb. vide). (b) Représentations de la configuration du système à différentes températures dans la boucle d'hystérésis. Les variables de spin (noir : état (HS); blanc : état (BS)) et de réseau (noir : $r_{\langle i,j \rangle}^{norm} = r_{HS}^0$; blanc : $r_{\langle i,j \rangle}^{norm} = r_{BS}^0$; dégradé de gris : $r_{BS}^0 < r_{\langle i,j \rangle}^{norm} < r_{HS}^0$) sont représentées en haut et en bas respectivement. Les cycles d'hystérésis ont été réalisés sur 2000 pas MC transitoires avec une rampe en température de $dT/dt = 2.10^{-6} K.MCS^{-1}$ dans les processus de chauffage et de refroidissement, la configuration du système étant la configuration finale de la température précédente. (c) Evolution de r^{norm} le long d'un profil traversant une phase structurale HS et BS. La zone où le profil a été réalisé, est représentée en insert et correspond à un agrandissement de l'aire entourée par un rectangle noir sur la configuration 3 du système (figure (b)). Les numéros dans l'insert (1 et 15) indiquent la direction du profil.

la distance intermoléculaire est intermédiaire entre les distances d'équilibre des phases HS et BS non déformées, la transition est homogène (Fig. 2.9 (b)). Les relaxations structurales apparaissent et se répandent dans tout le système ; à chaque température, les distances inter-sites sont homogènes et aucune séparation de phase structurale n'est observée. L'évolution des distances inter-sites normalisées le long d'un profil tracé dans la configuration (2'), représentée sur la Fig. 2.9 (c), montre un comportement radicalement différent par rapport à la Fig. 2.8 (c) ; dans le cas de la transition graduelle, les distances inter-sites sont constantes le long du profil aux fluctuations thermiques près. La quantité r^{norm} est une moyenne thermique qui correspond à une description très simpliste du réseau cristallin lors du changement d'état moléculaire. Nous avons donc

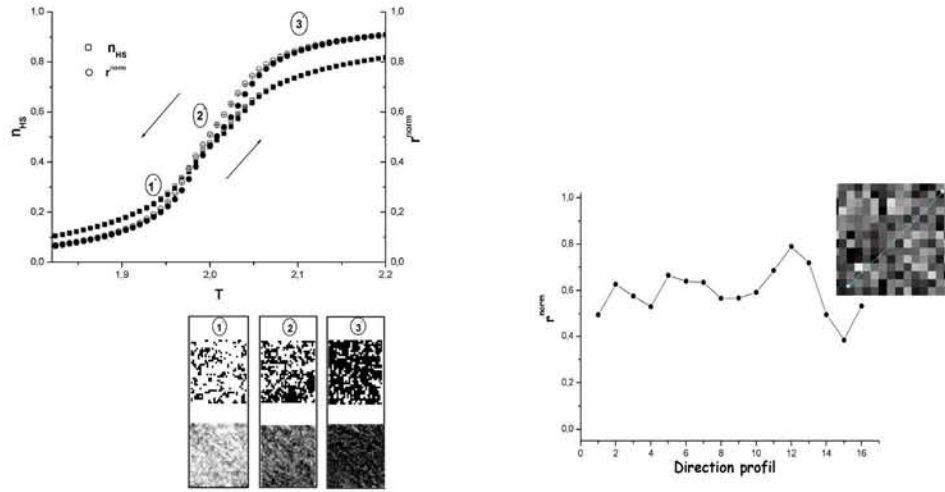


FIG. 2.9 – (a) Evolutions de n_{HS} (symb. carré) et de r^{norm} (symb. cercle) dans le cas du modèle anharmonique avec ($J_0 = 999$, $J_1 = 0$, $\Delta = 8$), simulée de la même manière que la Fig. 2.8. Le paramètre J_2 a été choisi en dessous de la ligne de transition tel que $J_2 = 0.6$. (b) Représentation de la configuration du système de la même manière que dans la Fig. 2.8. (c) Profil des distances intersites normalisées. L’insert correspond à un zoom de la zone encadrée par un rectangle noir sur la configuration 2’ de la figure (b), où le profil a été réalisé. Les numéros dans l’insert (1 et 16) donnent une indication sur la direction du profil.

choisi d’étudier plus en détail le comportement du réseau à l’aide de la distribution des distances $r_{\langle i,j \rangle}^{norm}$. Celle-ci est représentée sous la forme d’histogrammes $H(r_{\langle i,j \rangle}^{norm})$ sur les Fig. 2.10 et 2.11, correspondant respectivement aux cas $J_2 = 0.6$ et $J_2 = 0.9$ déjà discutés plus haut. Dans le cas de la simple conversion de spin (Fig. 2.10), la distribution correspond à un pic unique large quelque soit la température, ce qui indique un changement graduel du paramètre de maille du cristal lors de la transition. Ce comportement s’interprète par un mécanisme de transformation homogène sans séparation de phase cristallographique. On peut constater que la distribution du paramètre de maille est assez dispersée autour de la valeur moyenne, caractéristique d’une conversion de spin graduelle dans notre modèle et attribué à des couplages intermoléculaires faibles. Partant de l’état BS et en augmentant la température, la largeur de la distribution augmente dans un premier temps durant le processus de conversion, dû à une augmentation des distorsions du réseau. Dans la dernière étape de la conversion, la distribution redevient plus étroite.

Les distributions 1, 3 et 4 (Fig. 2.11) présentent un comportement radicalement différent pour le cas de la transition du premier ordre. A basse température (histogramme 1), un pic unique de largeur très étroite et centré autour du paramètre de maille de la phase BS non déformée ($r^{norm} = 0$) est observé. Au fur et à mesure que la température augmente

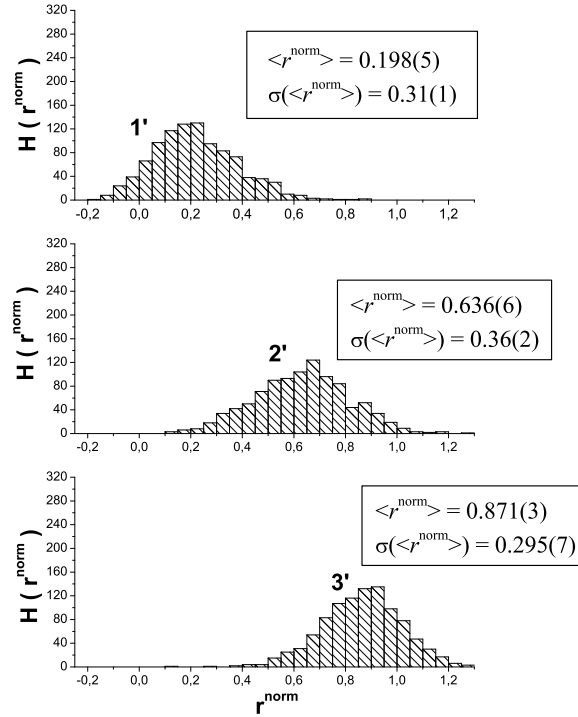


FIG. 2.10 – Distributions des distances inter-sites $H(r_{\langle i,j \rangle}^{\text{norm}})$ correspondant à la conversion de spin graduelle, associées aux représentations des configurations 1', 2' et 3' de la Fig. 2.9. L'insert donne la valeur moyenne et la largeur à mi-hauteur de chaque distribution.

dans la zone de bistabilité (boucle d'hystérésis), un second pic centré autour du paramètre de maille HS ($r^{\text{norm}} = 1$) apparaît. La présence de doubles pics met en évidence la formation de domaine avec la coexistence de deux phases (la phase métastable et la phase thermodynamiquement stable), séparées par des parois de domaines. En même temps, les deux distributions s'élargissent, ce qui peut être principalement attribué à la relaxation structurale au niveau des parois de domaines. Dans la dernière étape de la transition, la largeur du pic ($r^{\text{norm}} = 1$) diminue et l'ordre à longue portée est retrouvé dans la phase HS. Il est à noter que les distributions 2' et 3' correspondent à une fraction HS similaire ($n_{\text{HS}} = 0.52$ et $n_{\text{HS}} = 0.41$ respectivement), mais présentent des comportements complètement différents. Cette différence peut être reliée à des observations provenant de mesures de diffraction des rayons X ou neutron. En effet, on a vu dans le chapitre précédent que dans le cas de matériaux hautement coopératifs, le cliché de diffraction correspond à la superposition des clichés de diffraction des phases BS et HS, avec un dédoublement du pic de Bragg [55, 102]. Ceci peut être attribué à la coexistence des deux phases dans la région bistable. À l'inverse, pour une transition

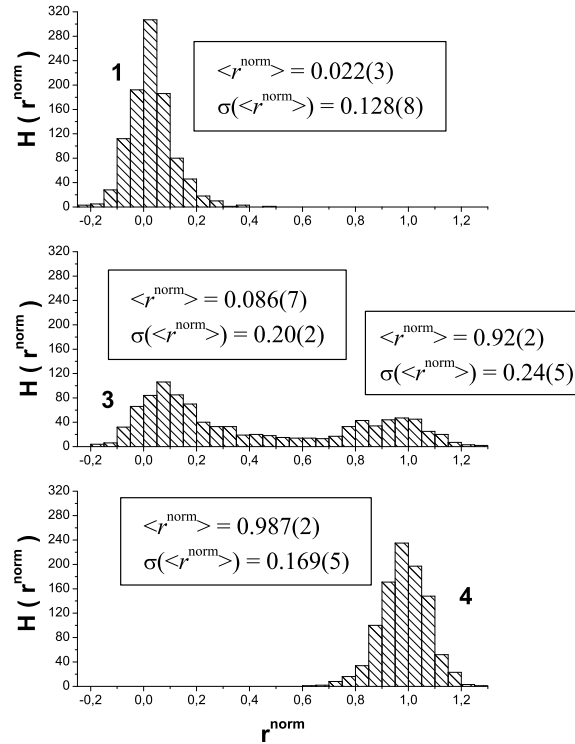


FIG. 2.11 – Distributions des distances inter-sites $H(r_{\langle i,j \rangle}^{norm})$ dans le cas de la transition du premier ordre, associées aux représentations des configurations 1, 3, 4 de la Fig. 2.8 dans le processus d’augmentation de la température. L’insert donne la valeur moyenne et la largeur à mi-hauteur de chaque distribution.

homogène, un déplacement d’un unique pic de Bragg se produit [103]. Le lien avec les mesures de diffraction sera établi dans le chapitre 4.

D’autre part, le choix d’un potentiel anharmonique, et donc asymétrique, permet de rendre compte du phénomène de dilatation thermique de réseau cristallin. En effet, lorsque la température augmente, les fluctuations thermiques entraînent une probabilité pour r^{norm} d’être plus grand que $r^{norm} = 1$ et $r^{norm} = 0$ dans les états HS et BS respectivement. Pour illustrer le phénomène de la dilatation thermique, des simulations MC de la variation avec la température de la distance inter-site moyenne ont été effectuées en considérant les spins du réseau fixes. Il n’y a plus dans ce cas, de transition entre deux états moléculaires et le changement de r^{norm} est simplement dû aux fluctuations thermiques. On considère le cas où le système est fixé totalement dans l’état BS ($\sigma = -1$) (respectivement l’état HS ($\sigma = 1$)) dans le but d’étudier le comportement thermique des potentiels de Lennard Jones. On note dans la suite Δr , l’écart entre la valeur de r^{norm} et le minimum du puit (r_{BS}^0 ou r_{HS}^0). Les résultats sont représentés sur la

Fig. 2.12. On constate que l'anharmonicité des potentiels LJ reproduit le phénomène de dilatation thermique de la maille comme observé expérimentalement (Fig. 1.6 droite). L'écart à la distance à l'équilibre Δr croît linéairement avec la température, ce qui permet d'ajuster les courbes avec l'équation 1.3 du chapitre 1. De plus, le tenseur d'expansion thermique $\bar{\alpha}$ se réduit à un scalaire du fait du caractère isotrope du réseau (même potentiel d'interaction dans les deux directions de l'espace). On constate que les coefficients d'expansion thermique des réseaux HS et BS, notés respectivement α_{HS} et α_{BS} sont différents, reflétant un réseau BS plus rigide que le réseau HS.

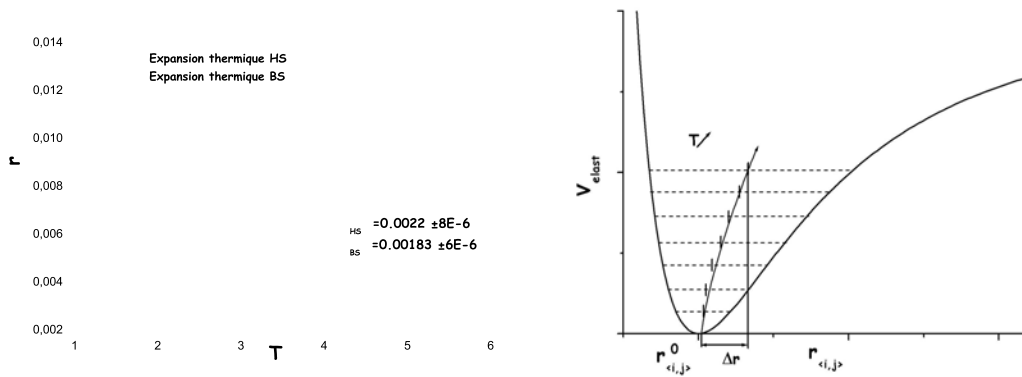


FIG. 2.12 – Gauche : Expansion thermique des potentiels de Lennard Jones correspondant aux liaisons HS-HS (symb. triangle) et BS-BS (symb. carré)   spins fixes. L'anharmonicité des potentiel LJ permet de reproduire le phénomène de dilatation thermique de la maille, indépendamment des changements structuraux dus   la transition de spin. La dilatation thermique est linéaire pour les réseaux HS et BS. Droite : Représentation schématique de l'effet de la température dans un puits de potentiel anharmonique sur les distances intersites $r_{\langle i,j \rangle}$. La température dilate le réseau d'une distance Δr par rapport à la distance d'équilibre du puits $r^0_{\langle i,j \rangle}$.

2.2.3 Propriétés du modèle.

Variation de la température d'équilibre et de la largeur du cycle avec J_0 , J_1 et J_2

Nous analysons la dépendance de la température d'équilibre T_{equ} et de largeur du cycle δT avec les paramètres J_0 , J_1 et J_2 du modèle anharmonique. Les propriétés du modèle de type Ising (avec z voisins) ont été rappelées dans le chapitre pr c dent. Dans le cas du modèle de type Ising standard, il a été montré dans l'approximation du

champ moyen que la condition de bistabilité est donnée simplement par :

$$zJ_2 > \frac{\Delta}{\ln g}. \quad (2.17)$$

Quand J_2 est grand par rapport à Δ , le changement de $\langle \sigma \rangle$ est discontinu et la conversion BS→HS correspond à une transition du premier ordre. Inversement, lorsque J_2 est faible comparée à Δ , le changement de $\langle \sigma \rangle$ est graduel, correspondant à la conversion de spin. Le caractère abrupt du changement de la fraction HS n_{HS} à T_{equ} dépend de la valeur de J_2 , la transition devenant de plus en plus abrupte quand J_2 augmente.

Dans le cas du modèle anharmonique, on a vu précédemment dans la section 2.2.2 que les potentiels LJ dépendants du spin se comportaient comme une contribution des phonons additionnelle $\hbar$ au champ dépendant de la température Δ_{eff} . Cette observation suggère une dépendance non triviale de T_{equ} et de δT avec les paramètres J_0 , J_1 et J_2 . Dans la suite, on restreint la discussion au cas du système hautement coopératif, présentant une transition du premier ordre. T_{equ} et δT sont définies ainsi :

$$\begin{aligned} T_{equ} &= \frac{T_{\uparrow} + T_{\downarrow}}{2} \\ \delta T &= T_{\uparrow} - T_{\downarrow}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

où $T_{\uparrow}$ et $T_{\downarrow}$ sont les températures de transition dans le processus d'augmentation et de diminution de la température respectivement, déterminées de telle sorte que l'on ait $d^2 n_{HS}(T)/dT^2 = 0$. Cette dépendance de T_{equ} et de δT avec les trois paramètres énergétiques du modèle anharmonique est reportée sur les Fig. 2.13 et Fig. 2.14 respectivement. J_0 , qui correspond à la moyenne de la profondeur des potentiels LJ ne semble pas jouer un rôle clé dans notre modèle car T_{equ} et δT sont à peine affectées par des changements importants de J_0 . J_2 gouverne en grande partie le caractère abrupt de la transition et l'ouverture du cycle d'hystérésis. J_1 , qui correspond à la différence entre la profondeur des potentiels HS et BS et par conséquent à la différence de "rigidité" entre les phases HS et BS, contrôle principalement la position de la température d'équilibre. Rappelons que J_1 est indépendant de la constante élastique intermédiaire A_{HB} .

Dépendance de T_{equ} et δT avec les distances d'équilibre r_{HS}^0 , r_{HB}^0 et r_{BS}^0 .

La forme des potentiels de Lennard Jones est dépendante des distances d'équilibre du réseau non déformé. On peut donc intuitivement penser qu'un changement de ces trois distances caractéristiques entraîne une modification de la température d'équilibre et de la largeur du cycle. Les dépendances de T_{equ} et δT avec r_{HB}^0 , où r_{HS}^0 et r_{BS}^0 sont fixées, sont reportées sur les Fig. 2.15 (a) et (b). Une augmentation de r_{HB}^0 entraîne à la fois une diminution de T_{equ} et de δT , la diminution étant plus importante pour cette dernière, signifiant que la valeur de la distance d'équilibre intermédiaire intervient

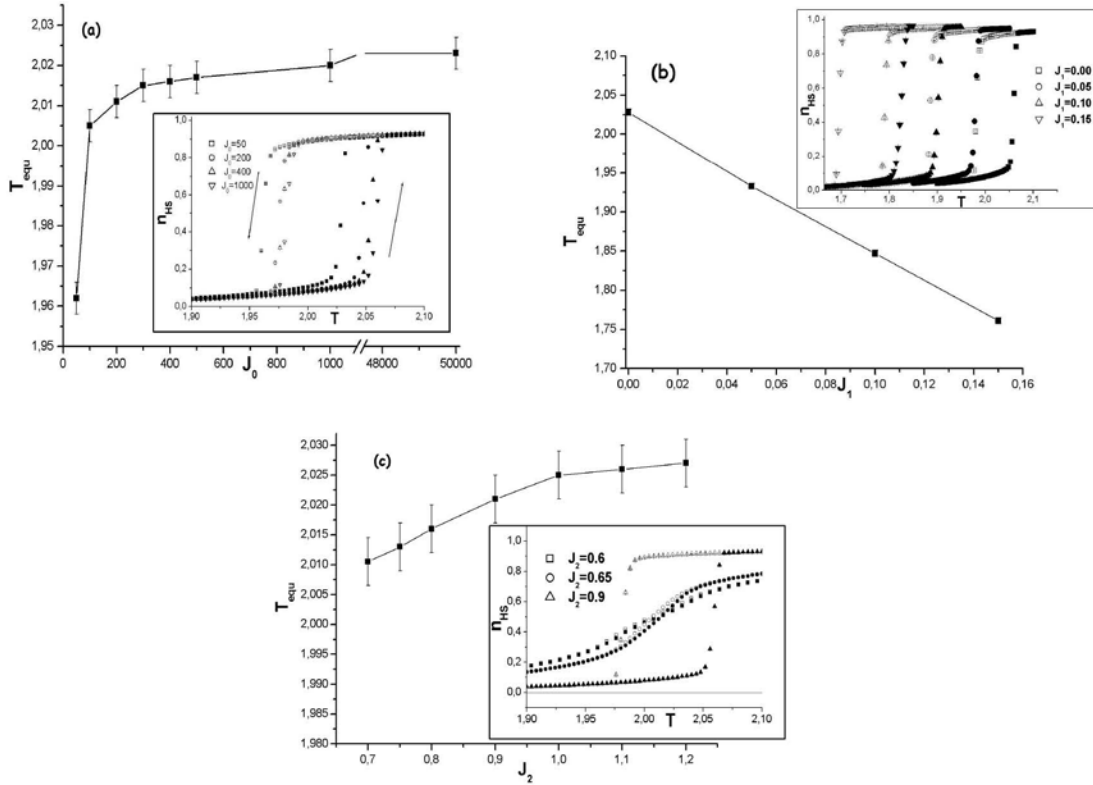


FIG. 2.13 – Variation de la température d'équilibre T_{equ} pour $\Delta = 8$, (a) avec J_0 ($J_1 = 0$ et $J_2 = 0.9$), (b) avec J_1 ($J_0 = 1000$ et $J_2 = 0.9$) et (c) avec J_2 ($J_0 = 999$ et $J_1 = 0$). Les inserts dans chaque graphique correspondent aux cycles d'hystérésis quand (a) J_0 , (b) J_1 et (c) J_2 varie.

techniquement dans la coopérativité du modèle anharmonique. Toutefois on peut noter que cette variation de T_{equ} avec r_{HB}^0 est du même ordre de grandeur que les faibles dépendances observées pour les paramètres J_0 et J_2 (Fig. 2.13). De même, la variation de la largeur du cycle d'hystérésis δT est du même ordre de grandeur que les variations avec J_0 et J_1 (cf Fig. 2.14) qui jouent un rôle moins important dans la coopérativité. La diminution de T_{equ} montre que des valeurs de r_{HB}^0 proches (resp. éloignées) du paramètre de maille de la phase HS (resp. BS) dans un réseau non déformé donnent une préférence à l'état moléculaire HS (resp. BS).

On choisit de s'intéresser dans la suite à la quantité $(r_{HS}^0 \times r_{BS}^0) / (r_{HB}^0 \times r_{HB}^0)$ pour évaluer l'influence des distances d'équilibre. Le choix d'un tel paramètre ne sera expliqué qu'à la section suivante 2.2. Les résultats sont représentés sur les Fig. 2.16. Chaque valeur de T_{equ} correspond en réalité à un changement de la distance d'équilibre r_{HS}^0 (r_{BS}^0 est fixée à 1), la distance d'équilibre intermédiaire r_{HB}^0 étant modifiée pour demeurer la moyenne arithmétique de r_{HS}^0 et r_{BS}^0 . La Fig. 2.16(a) montre que l'ensemble

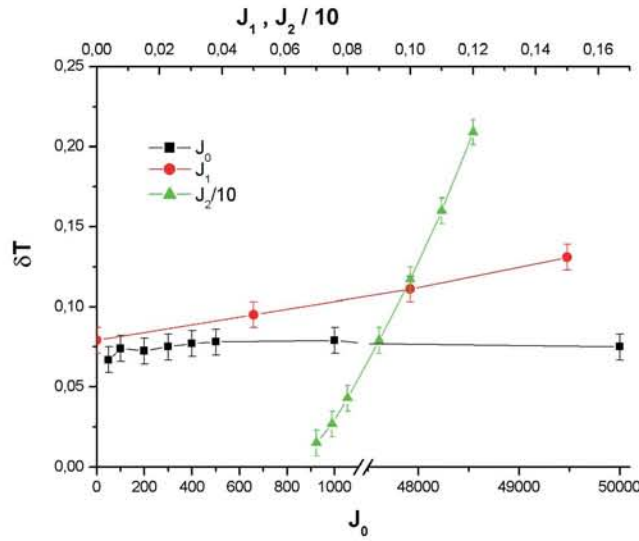


FIG. 2.14 – Evolution de la largeur du cycle d’hystérésis thermique δT en fonction de J_0 , J_1 et J_2 pour $\Delta = 8$.

des trois distances d’équilibre influence la température d’équilibre T_{equ} . En effet, la différence de forme entre les potentiels LJ donne une nouvelle contribution des phonons du réseau dans l’entropie totale du système. A valeur en énergie identique, un potentiel dont la distance à l’équilibre est petite (c’est le cas de la distance d’équilibre inter-site BS) aura une densité d’état vibrationnelle plus faible qu’un potentiel avec une distance d’équilibre élevé, comme la distance à l’équilibre HS, ce qui renforce la différence entropique entre les deux phases moléculaires. On constate donc qu’une augmentation du rapport r_{HS}^0/r_{BS}^0 (correspondant à une faible valeur de $(r_{HS}^0 r_{BS}^0)/r_{HB}^0$), donne une valeur élevée à T_{equ} . Au contraire, pour $r_{HS}^0 = r_{BS}^0 = r_{HB}^0 = 1$ (non réaliste), la contribution entropique du réseau disparaît et en l’absence du principale paramètre contribuant à l’entropie ($J_1 = 0$ dans cette section). On a alors $T_{equ} \rightarrow 2$ aux fluctuations des couplages près, correspondant à la valeur de la température du modèle de type Ising standard.

La largeur du cycle δT diminue avec une augmentation de la valeur du paramètre $(r_{HS}^0 r_{BS}^0)/r_{HB}^0$ (Fig. 2.16 (b)), montrant que ce rapport joue un rôle important dans la coopérativité, puisque pour $(r_{HS}^0 r_{BS}^0)/r_{HB}^0 = 1$, la transition est abrupte mais le phénomène d’hystérésis disparaît. Cette quantité déplace la ligne de transition établie (Fig. ??). La forme des potentiels contribue aux propriétés critiques en influençant la température d’équilibre et certainement la température critique de la transition ordre-désordre du modèle anharmonique.

Dans la suite, on s’intéresse à l’étude analytique du modèle anharmonique à basse dimension en déterminant exactement la fonction de partition dans l’approximation des faibles distorsions.

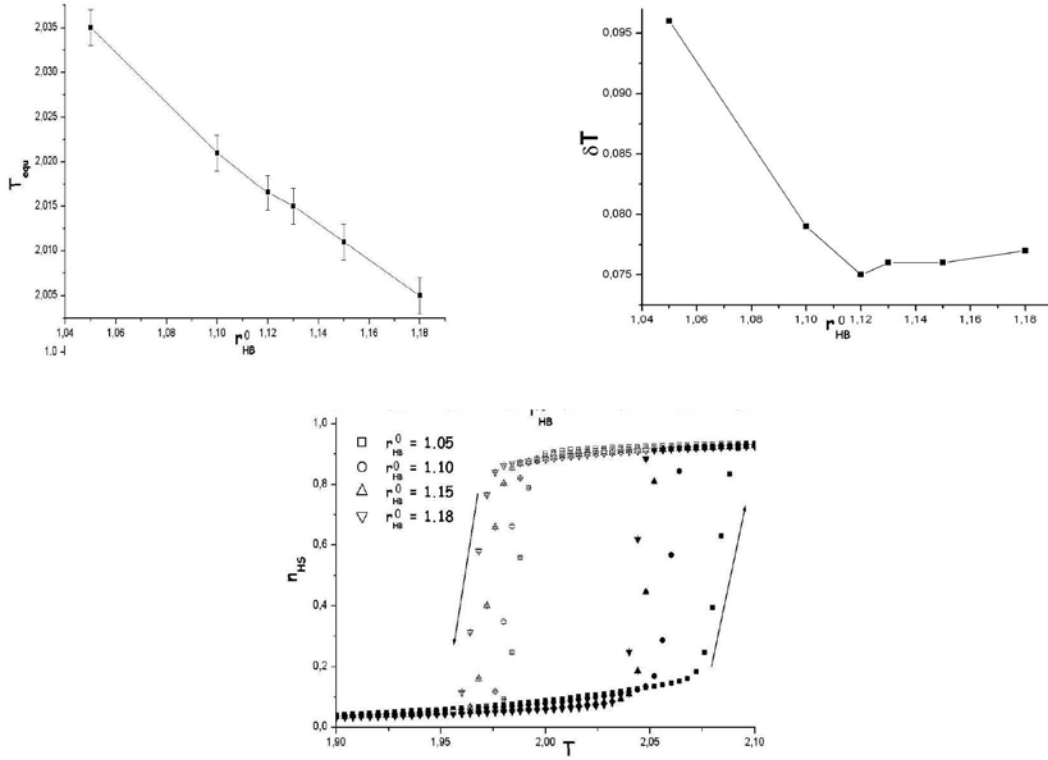


FIG. 2.15 – Evolution de (a) la température T_{eq} et de (b) la largeur des cycles δT avec la distance d'équilibre intermédiaire r_{HB}^0 . (c) Représentation de l'évolution de n_{HS} pour différentes valeurs de r_{HB}^0 avec $J_0 = 999$, $J_1 = 0$, $J_2 = 0.9$, $\Delta = 8$, $r_{HS}^0 = 1.2$ et $r_{BS}^0 = 1$.

2.3 Résolution analytique du modèle anharmonique dans le cas d'une chaîne de spin.

2.3.1 Traitement du modèle anharmonique à 1D dans l'approximation des faibles distorsions.

On considère une chaîne unidimensionnelle infinie de N spins fictifs. La position instantanée et la position d'équilibre de la chaîne non déformée de chaque site i sont définies par le scalaire x_i et x_i^0 respectivement. La configuration du système est maintenant caractérisée par $2N$ variables de spin fictifs et de réseau ($\sigma_1, x_1, \sigma_2, x_2, \dots, \sigma_i, x_i, \sigma_{i+1}, x_{i+1}, \dots, \sigma_N, x_N$). On note $u_i = x_i - x_i^0$ le déplacement du site i par rapport à la position d'équilibre. L'hamiltonien est celui décrit par l'Equ. 2.6 adaptée pour le cas

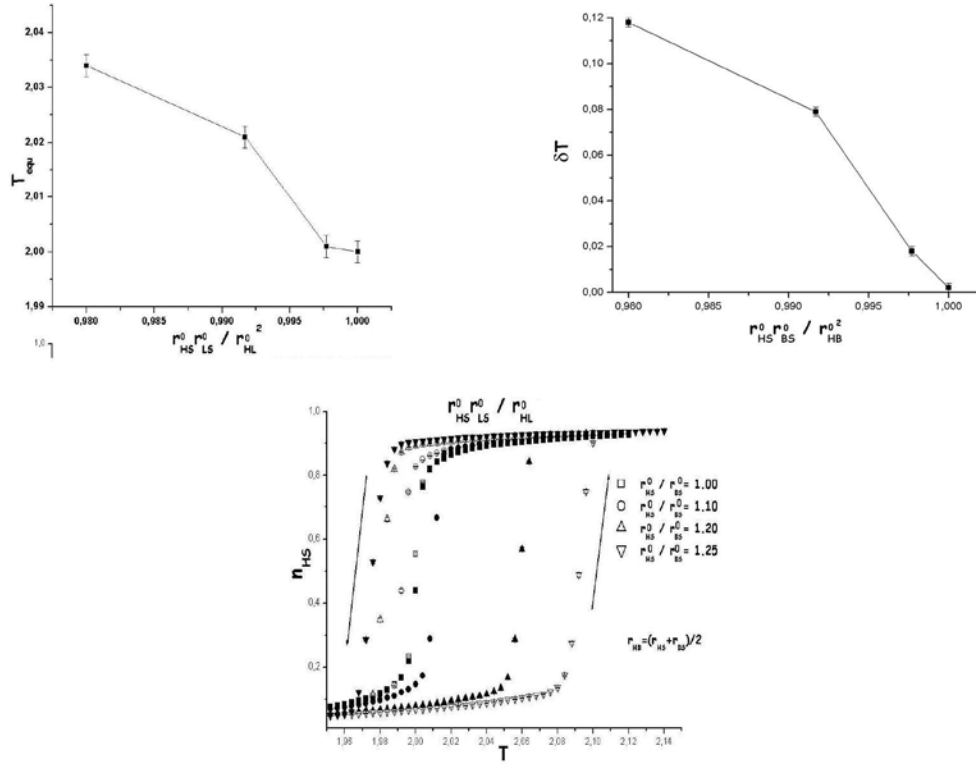


FIG. 2.16 – Evolution de (a) la température d'équilibre T_{equ} et de (b) la largeur du cycle δT avec la quantité $(r_{HS}^0 \times r_{BS}^0) / (r_{HB}^0)^2$. la valeur de r_{HB}^0 est choisie telle que l'on ait : $r_{HB}^0 = (r_{HS}^0 + r_{BS}^0) / 2$. (c) Evolution de la fraction HS n_{HS} pour différentes valeurs de $(r_{HS}^0 \times r_{BS}^0) / (r_{HB}^0)^2$. Les valeurs des autres paramètres sont $J_0 = 999$, $J_2 = 0.9$ et $\Delta = 8$.

1D :

$$\mathcal{H}^{1D} = \sum_i \left\{ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i + A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) V_{elast}(r_i, r_i^0, \sigma_i, \sigma_{i+1}) \right\}, \quad (2.19)$$

où on choisit pour plus de simplicité de réécrire les interactions avec la variable $A(\sigma_i, \sigma_{i+1})$. r_i et r_i^0 sont la distance et la distance d'équilibre entre deux sites premiers voisins i et $i+1$ respectivement, et sont reliées entre elles ainsi :

$$r_i = r_i^0 + q_i, \quad (2.20)$$

où la variable $q_i = u_{i+1} - u_i$ sera appelée variable de distorsion. V_{elast} est le potentiel de Lennard Jones discuté dans la section 2.1. On peut l'exprimer en fonction de la variable de distorsion q_i et on obtient :

$$V_{elast}(\sigma_i, \sigma_{i+1}, r_i^0, q_i) = \left(1 + \frac{q_i}{r_i^0}\right)^{-6} - 2 \left(1 + \frac{q_i}{r_i^0}\right)^{-3}. \quad (2.21)$$

La chaîne est mis en contact avec un bain thermique. A l'équilibre thermodynamique, la fonction de partition du système $\mathcal{Z}^{1D}$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{1D}(\beta) &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_i^N \exp \left\{ -\beta \frac{\Delta_{eff}(T)}{4} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \\ &\times \int_{\mathbb{R}} \prod_i^N dq_i \exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \left[\left(1 + \frac{q_i}{r_i^0} \right)^{-6} - 2 \left(1 + \frac{q_i}{r_i^0} \right)^{-3} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

où on utilise les conditions périodiques ($\sigma_{N+1} = \sigma_1$) et la possibilité dans le cas unidimensionnel de remplacer les sommes continues sur l'ensemble des positions x_k , $k = 1, 2, \dots, N$ de chaque site par des intégrales sur les variables de distortion q_k . Dans les milieux condensés et en particulier dans le cas de matériaux à transition de spin, les distortions élastiques q_i apparaissant lors de la transition de spin ou lors de processus hors équilibre sont toujours plus faibles que les distances d'équilibre r_i^0 , de sorte que l'on a $q_i < r_i^0$. Un développement de Taylor donne pour le potentiel V_{elast} :

$$V_{elast} \left(\frac{q_i}{r_i^0} \right) \approx -1 + 9 \left(\frac{q_i}{r_i^0} \right)^2 - 36 \left(\frac{q_i}{r_i^0} \right)^3 + 96 \left(\frac{q_i}{r_i^0} \right)^4. \quad (2.23)$$

Le développement limité est stoppé à l'ordre quatre pour conserver le caractère anharmonique du potentiel énergétique. En introduisant la variable sans dimension $X_i = q_i/r_i^0$, l'équation 2.22 peut être écrite comme :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{1D}(\beta) &\approx \sum_{\{\sigma\}} \prod_i^N \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\Delta_{eff}(T)}{4} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \right] \right\} \\ &\times \prod_i^N r_i^0 \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dX_i \exp \{ -9\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_i^2 \} \\ &\times \exp \{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) [-36X_i^3 + 96X_i^4] \}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

On effectue un second développement limité de $\exp \{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) [-36X_i^3 + 96X_i^4] \} \approx \left(1 - \beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3) + \frac{1}{2} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}))^2 (96X_i^4 - 36X_i^3)^2 \right)$ en considérant le caractère anharmonique comme une correction à l'harmonicité. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{1D}(\beta) &\approx \sum_{\{\sigma\}} \prod_i^N \exp \left\{ -\beta \frac{\Delta_{eff}(T)}{4} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \right\} \\ &\times \prod_i^N \mathcal{Z}_*(\sigma_i, \sigma_{i+1}, \beta), \end{aligned} \quad (2.25)$$

où $\mathcal{Z}_\star(\sigma_i, \sigma_{i+1}, \beta)$ correspond à la partie intégrale de la fonction de partition $\mathcal{Z}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_\star(\sigma_i, \sigma_{i+1}, \beta) &= r_i^0 \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} dX_i \exp \left\{ -9\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_i^2 \right\} \\ &\times \left\{ 1 - \beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3) + \frac{1}{2} [\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3)]^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.26)$$

On somme sur toutes les variables de distorsions, l'expression de $\mathcal{Z}_\star$ devient :

$$\mathcal{Z}_\star(\sigma_i, \sigma_{i+1}, \beta) = r_i^0 \left(\frac{\pi}{9\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1})} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{7}{9} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}))^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}))^{-2} \right\}. \quad (2.27)$$

La fonction $\mathcal{Z}_\star$ peut être réécrite en utilisant la transformation suivante :

$$\mathcal{Z}_\star = I_0 \exp \left\{ K(T) \sigma_i \sigma_{i+1} + L(T) (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\}, \quad (2.28)$$

Dans le cas unidimensionnel, on peut facilement identifier en utilisant les équations 2.27 et 2.28 :

$$\begin{aligned} I_0 &= (r_{HS}^0 \times r_{BS}^0 \times (r_{HB}^0)^2)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{9\beta}} (A_{HS} \times A_{BS} \times A_{HB}^2)^{-\frac{1}{8}} \\ &\times \left\{ \left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right] \right. \\ &\times \left. \left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{4} \ln \left(\frac{r_{HS}^0 r_{BS}^0}{(r_{HB}^0)^2} \right) + \frac{1}{8} \ln \left(\frac{A_{HB}^2}{A_{HS} A_{BS}} \right) \\ &+ \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]}{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

et

$$L = \frac{1}{4} \ln \left(\frac{r_{HS}^0}{r_{BS}^0} \right) + \frac{1}{8} \ln \left(\frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) + \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right]}{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]} \right\}. \quad (2.31)$$

L'intégration sur toutes les variables de réseau et l'utilisation de la transformation 2.28 permet d'accéder à la fonction de partition totale $\mathcal{Z}^{1D}$:

$$\mathcal{Z}^{1D}(\beta) = \tilde{I}_0 \sum_{\{\sigma\}} \prod_i^{N-1} \exp \left\{ -\beta \left[\tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right] \right\} \quad (2.32)$$

avec une expression analytique pour $\tilde{J}$, $\tilde{h}$ et I_0 :

$$\tilde{J} = K \times k_B T + J_2 \quad (2.33)$$

$$\tilde{h} = 2L \times k_B T + 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}}{2} \quad (2.34)$$

$$\tilde{I}_0 = I_0^N e^{\{\beta N J_0\}}. \quad (2.35)$$

Le modèle élastique anharmonique est exactement équivalent à un modèle de type Ising avec un champ et couplage dépendant de la température noté respectivement $\tilde{h}$ et $\tilde{J}$. Les conclusions établies numériquement dans le cas bidimensionnel sont ici vérifiées analytiquement dans le cas unidimensionnel. La coopérativité est bien dépendante du paramètre J_2 , le champ possède une dépendance explicite de J_1 et le paramètre J_0 intervient dans le terme qui déplace l'énergie par rapport à un modèle de type Ising standard. On peut toutefois noter que couplage et champ effectifs dépendent des trois constantes de couplages élastiques A_{HS} , A_{BS} et A_{HB} par l'intermédiaire de K et L . Les paramètres J_0 , J_1 et J_2 étant reliés à ces constantes de couplages élastiques, on comprend pourquoi ces trois paramètres jouent un rôle plus ou moins important dans la valeur de la température d'équilibre T_{equ} (donnée par le champ de ligand effectif $\tilde{h}$) et la largeur du cycle δT (reliée à la force du couplage effectif $\tilde{J}$). D'autre part, le constat numérique de la dépendance de T_{equ} et de δT avec les trois distances d'équilibre r_{HS}^0 , r_{HB}^0 et r_{BS}^0 des potentiels de LJ est confirmé analytiquement puisque l'on retrouve ces variables dans les paramètres K et L . Toutefois, une nuance est à apporter par rapport aux résultats numériques sur une réseau bidimensionnel. En effet, la Fig. 2.15 de la section 2.2.3 montre une dépendance légère de T_{equ} avec la distance d'équilibre intermédiaire r_{HB}^0 alors que dans le cas analytique unidimensionnel, le champ de ligand effectif qui gouverne la température de transition entre les deux états est indépendant de r_{HB}^0 , ce qui nous conduit à conjecturer des expressions de $\tilde{J}$ et $\tilde{h}$ à deux dimensions assez différentes du cas unidimensionnel. Le calcul de la fonction de partition totale peut se faire à l'aide de la matrice de transfert $\hat{\Gamma}(\sigma, \sigma')$:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{1D}(\beta) &= \tilde{I}_0 Tr_{\{\sigma_1\}} Tr_{\{\sigma_2\}} \times \dots \times Tr_{\{\sigma_i\}} Tr_{\{\sigma_{i+1}\}} \times \dots \times Tr_{\{\sigma_{N-1}\}} Tr_{\{\sigma_N\}} \langle 1 | \hat{\Gamma}(\sigma_1, \sigma_2) | 2 \rangle \langle 2 | \times \dots \\ &\quad \dots \times | i \rangle \langle i | \hat{\Gamma}(\sigma_i, \sigma_{i+1}) | i+1 \rangle \langle i+1 | \dots \langle N-1 | \hat{\Gamma}(\sigma_{N-1}, \sigma_N) | N \rangle \langle N | \hat{\Gamma}(\sigma_N, \sigma_1) | 1 \rangle \\ &= \tilde{I}_0 Tr \hat{\Gamma}^N. \end{aligned} \quad (2.36)$$

où la matrice de transfert est :

$$\hat{\Gamma} = \begin{pmatrix} e^{\{\beta[\tilde{J}(T) + \tilde{h}(T)]\}} & e^{-\beta\tilde{J}(T)} \\ e^{-\beta\tilde{J}(T)} & e^{\{\beta[\tilde{J}(T) - \tilde{h}(T)]\}} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

La diagonalisation de la matrice (2.37) nous permet de trouver les valeurs propres. Dans la limite thermodynamique, ie pour $N \rightarrow \infty$, seule la plus grande valeur propre

contribue à la densité d'énergie libre $f(\beta)$:

$$\begin{aligned} f(\beta) &= - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{N} \ln \mathcal{Z}^{1D} \\ &= -\tilde{J}(T) - k_B T \ln \left\{ \cosh \beta \tilde{h}(T) + \left(\sinh^2 \left(\beta \tilde{h}(T) \right) + e^{-4\beta \tilde{J}(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

A partir de l'expression analytique de l'énergie libre, on peut en déduire "l'aimantation du système" $m = \langle \sigma \rangle$:

$$\begin{aligned} m &= - \frac{\partial f(\beta)}{\partial \tilde{h}} \\ &= \frac{\sinh \left(\beta \tilde{h}(T) \right)}{\left(\sinh^2 \beta \tilde{h} + e^{-4\beta \tilde{J}(T)} \right)^{\frac{1}{2}}}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

on peut en déduire la fraction HS $n_{HS} = (1 + m)/2$. Dans la suite, on s'intéresse également aux corrélations de spin spatiales que l'on note $C(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ pour observer l'évolution avec la température de la formation de liaisons entre premiers voisins de paires HS-BS. $C(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ est définie de la manière suivante :

$$C(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \frac{N_{+,+} + N_{-,-} - N_{+,-} - N_{-,+}}{N}, \quad (2.40)$$

où on introduit $N_{+,+}$, $N_{-,-}$, $N_{+,-}$ ($= N_{-,+}$) qui sont les nombres de paires voisines, correspondant au quatre types de liaisons possibles dans le cas à une dimension. Il a déjà été montré que C peut s'exprimer en fonction de l'aimantation m dans le cas du modèle de type Ising à une dimension [82] :

$$C = 1 + \frac{2(m^2 - 1)}{1 + (m^2 + (1 - m^2) e^{4\beta \tilde{J}})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.41)$$

Dans le cas de l'étude des matériaux à transition de spin, on préfère travailler avec la fraction de paires de spins premières voisines HS-BS notée n_{HB} qui correspond à la probabilité pour une paire de spins d'avoir la configuration HS-BS. n_{HB} est directement reliée à la nucléation ou/et à l'existence de paroi de domaines entourant des domaines de spins. Il est aisé de montrer qu'il existe une relation entre n_{HB} et la fonction de corrélations spatiales C :

$$n_{HB} = \frac{1 - C}{4}. \quad (2.42)$$

Dans la section suivante, on va étudier le modèle anharmonique en plusieurs étapes. On peut en effet diviser les équations (2.33) et (2.34) en une somme de plusieurs

contributions :

$$\tilde{J} = J_{shape} + J_{harmonic} + J_{anharmonic} + J_2 \quad (2.43)$$

$$\tilde{h} = h_{shape} + h_{harmonic} + h_{anharmonic} + 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}}{2} \quad (2.44)$$

où chaque partie peut être facilement identifiée :

$$\begin{aligned} J_{shape} &= \frac{1}{4} \ln \left(\frac{r_{HS}^0 r_{BS}^0}{(r_{HB}^0)^2} \right) \times k_B T \\ J_{harmonic} &= \frac{1}{8} \ln \left(\frac{A_{HB}^2}{A_{HS} A_{BS}} \right) \times k_B T \\ J_{anharmonic} &= \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]}{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2} \right\} \\ &\quad \times k_B T \end{aligned} \quad (2.45)$$

pour le couplage et

$$\begin{aligned} h_{shape} &= \frac{1}{4} \ln \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}} \right) \times 2k_B T \\ h_{harmonic} &= \frac{1}{8} \ln \left(\frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) \times 2k_B T \\ h_{anharmonic} &= \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right]}{\left[1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]} \right\} \times 2k_B T \end{aligned} \quad (2.46)$$

pour le champ de ligand effectif. L'étude se fera de la manière suivante : on s'intéressera tout d'abord à la fois à la partie harmonique ("harmonic") (cas du modèle de spins couplés par des potentiels harmoniques) et la partie "shape" qui correspond au cas où la forme des potentiels est dépendante des distances d'équilibre inter-sites du réseau non déformé. On envisagera dans un deuxième temps la partie anharmonique ("anharmonic") pour étudier sa contribution dans les propriétés d'équilibre des composés à transition de spin.

2.3.2 Potentiel harmonique dont la forme dépend des distances d'équilibre inter-sites.

On se limite à l'étude du modèle de spins couplés par des potentiels d'interaction harmoniques dont la forme est dépendante de la distance d'équilibre inter-sites, que

l'on appellera dans la suite le modèle harmonique. Dans ce cas l'hamiltonien effectif du modèle atome-phonon s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{harmono} = & -(J_{shape} + J_{harmono} + J_2) \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \\ & - \frac{1}{2} \left(h_{shape} + h_{harmono} + 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}}{2} \right) \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + E_0(T), \end{aligned} \quad (2.47)$$

où $E_0(T) = -N(\beta^{-1} \ln I_0 + J_0)$ est une constante. On choisit arbitrairement d'écrire le potentiel élastique harmonique $V_{elast}^{harmono}$ dépendant du spin associé à l'hamiltonien effectif 2.47 sous la forme

$$V_{elast}^{harmono} = -1 + \left(\frac{u_{i+1} - u_i}{r_i^0} \right)^2, \quad (2.48)$$

et est représenté pour les trois types de liaison possibles (HS-HS, BS-BS et HS-BS.) avec les trois distances à l'équilibre sur la Fig. 2.17.

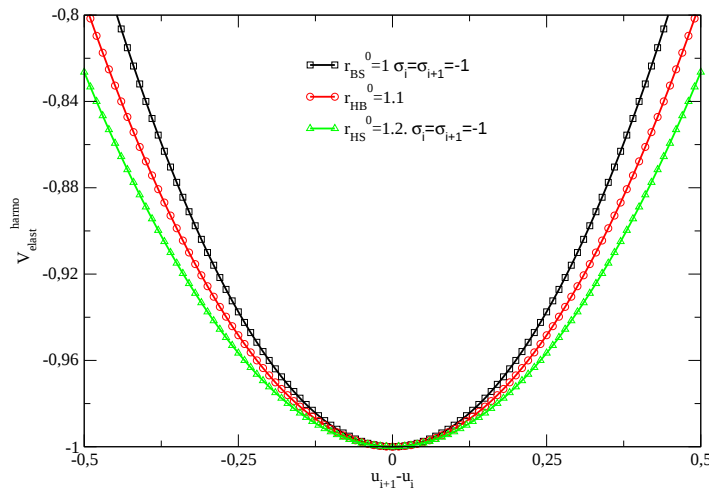


FIG. 2.17 – Représentation schématique des potentiels harmoniques dont la forme est dépendante de la distance inter-sites d'équilibre dans le cas des trois types de liaison possibles : les liaisons HS-HS, HS-BS et BS-BS.

On a vu dans le chapitre 1 qu'un premier modèle spin-phonon appliqué dans le cas unidimensionnel avait déjà été proposé par Nasser *et coll* [85], en introduisant des couplages harmoniques dépendants du spin de la forme $A(\sigma_i, \sigma_{i+1})(u_{i+1} - u_i)^2$. L'auteur, simplifiant le modèle en supposant le couplage constant et indépendant de la température, s'est ramené à un modèle de type Ising. Ce modèle harmonique a été étudié plus récemment analytiquement en tenant compte explicitement des variables de distorsion q_i dans le calcul de la fonction de partition [86], aboutissant

ainsi à un modèle de type Ising 1D, mais avec un couplage effectif et champ effectif dépendants de la température. On rappelle les résultats de la ref. [86] du modèle harmonique. On constate que $J_{harmono}$ et $h_{harmono}$ dépendent linéairement de la température (Fig. 2.18), ce qui n'est pas surprenant puisque dans notre approche classique, on a $\langle (u_{i+1} - u_i)^2 \rangle \propto k_B T$ (théorème d'équipartition de l'énergie). On choisit d'utiliser la

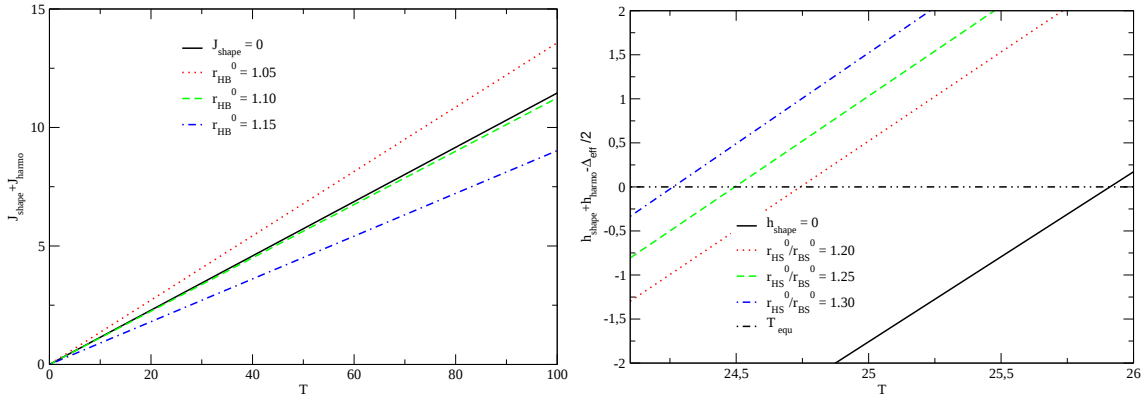


FIG. 2.18 – A gauche : évolution du couplage effectif $J_{shape} + J_{harmono}$ avec la température pour différentes valeurs de la distance d'équilibre intermédiaire r_{HB}^0 et pour un rapport fixe $r_{HS}^0/r_{BS}^0 = 1.2$. Les allures des courbes (notamment la pente) sont comparées à celle de la solution analytique du couplage effectif $J_{harmono}$ déterminée dans la ref. [86], correspondant ici au cas où $J_{shape}=0$. L'augmentation de r_{HB}^0 diminue la pente de la droite du couplage effectif et donc abaisse la valeur de la coopérativité du système à une température donnée. A droite : évolution du champ effectif $h_{shape} + h_{harmono} - \Delta_{eff}/2$ avec la température pour différentes valeurs du rapport r_{HS}^0/r_{BS}^0 . Ces droites sont comparées au cas de la ref. [86] correspondant au cas où $h_{shape} = 0$. L'intersection des droites avec la courbe $h_{shape} + h_{harmono} - \Delta_{eff}/2 = 0$ donne la valeur de la température d'équilibre T_{equ} . L'augmentation du rapport r_{HS}^0/r_{BS}^0 entraîne une diminution de T_{equ} . Les autres valeurs de paramètres pour les deux figures sont : $\Delta = 100$, $g = 15$, $A_{HS} = 10$, $A_{BS} = 100$ et $A_{HB} = 50$.

constante élastique intermédiaire A_{HB} comme variable pour analyser le couplage effectif $\tilde{J}$. Dans les matériaux à transition de spin, lorsque des liaisons fortes lient les molécules dans l'empilement cristallin, le matériau dans l'état BS sera plus rigide que dans l'état HS. Dans la suite, on se limitera à ce cas ; on a alors $A_{BS} > A_{HS}$. Des valeurs intermédiaires sont choisis pour A_{HB} ($A_{HS} < A_{HB} < A_{BS}$), il existe donc des valeurs minimum et maximum pour le couplage :

$$-\frac{k_B T}{4} \ln \sqrt{\frac{A_{BS}}{A_{HS}}} \leq J_{harmono}(T) \leq \frac{k_B T}{4} \ln \sqrt{\frac{A_{BS}}{A_{HS}}}. \quad (2.49)$$

On peut alors déduire que le couplage effectif prend des valeurs positives ou négatives. si $A_{HB} < \sqrt{A_{HS} \times A_{BS}}$, on $J_{harmono} < 0$ et l'interaction est antiferroélastique et favorise la formation de paires HS-BS. Pour $A_{HB} > \sqrt{A_{HS} \times A_{BS}}$, $J_{harmono}$ est positif et l'interaction est ferroélastique maximisant la formation de paires HS-HS ou BS-BS.

On voit clairement dans cette approche analytique que l'introduction des degrés de liberté de réseau conduit à un terme entropique supplémentaire. Celui-ci correspond à la contribution des phonons intermoléculaires dans le rapport des dégénérescences, ce qui modifie le champ de ligand dépendant de la température du modèle de type Ising. En annulant le terme de champ de ligand effectif présent dans l'hamiltonien 2.47 et en ignorant J_1 , la température d'équilibre T_{equ} du modèle harmonique s'écrit simplement :

$$T_{equ} = \frac{\Delta}{k_B \ln \left(g \sqrt{\frac{A_{BS}}{A_{HS}}} \right)}. \quad (2.50)$$

On observe que T_{equ} dépend uniquement du rapport A_{BS}/A_{HS} et pas de la constante élastique intermédiaire A_{HB} . Une conclusion similaire peut être faite dans le cas de potentiel dont la forme est dépendante de la distance d'équilibre r_i^0 conduisant à des termes linéaires additionnels dans les expressions du champ de ligand et du couplage qui sont notées h_{shape} et J_{shape} respectivement. En effet, les équations 2.49 et 2.50 peuvent être réécrites différemment en remplaçant les constantes élastiques A_i par $A'_i = A_i / (r_i^0)^2$, $i = HS, BS, HB$. Par exemple, une augmentation de A'_{HB} qui peut correspondre soit à une augmentation de A_{HB} ou à une diminution de r_{HB}^0 , aura pour conséquence d'accroître le couplage effectif $J_{harmono} + J_{shape}$ (Fig. 2.18 (a)). On retrouve d'ailleurs la quantité $r_{HS}^0 \times r_{BS}^0 / (r_{HB}^0)^2$ dans le terme J_{shape} introduite dans la section précédente.

On note que le champ effectif $h_{harmono} + h_{shape}$ est indépendant de la distance inter-site intermédiaire r_{HB}^0 alors qu'il est dépendant du rapport r_{HS}^0 / r_{BS}^0 , modifiant la température d'équilibre T_{equ} (Fig. 2.18 (b)). Ce résultat n'est apparemment valable que dans le cas unidimensionnel puisque l'on a vu que dans le cas d'un système 2D, r_{HB}^0 influence la valeur de T_{equ} .

2.3.3 Cas du potentiel élastique anharmonique.

Nous nous intéressons maintenant à l'hamiltonien total, en prenant en compte les termes anharmoniques dans les expressions du couplage $\tilde{J}(T)$ et du champ de ligand $\tilde{h}(T)$ données par les Eq. 2.43 et Eq. 2.44 respectivement. On rappelle l'hamiltonien du modèle anharmonique dans le cas unidimensionnelle et à l'équilibre thermodynamique :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - (J_{shape} + J_{harmono} + J_{anharmono} + J_2) \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \\ & - \frac{1}{2} \left(h_{shape} + h_{harmono} + h_{anharmono} + 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}}{2} \right) \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1}). \end{aligned} \quad (2.51)$$

Comme dans le cas d'un potentiel harmonique, la somme continue sur toutes les variables de distorsion $X_i = q_i / r_i^0$ dans le calcul de la fonction de partition permet de réécrire l'hamiltonien du modèle anharmonique comme un modèle de type Ising mais

avec un couplage et un champ dépendant de la température définis par les Eq. 2.33 et 2.34. A l'équilibre thermodynamique et dans le cas unidimensionnel, les degrés de liberté du réseau jouent un rôle dans les fluctuations thermiques en changeant les interactions et le champ de ligand à chaque température. L'ajout du terme anharmonique dans le potentiel élastique donne naissance à une dépendance en température non linéaire pour le couplage $\tilde{J}$ et le champ effectif $\tilde{h}$. La contribution de la dégénérescence du réseau (ou des phonons intermoléculaires) est plus compliquée dans le cas de potentiel anharmonique mais la température d'équilibre T_{equ} est comme dans le cas du potentiel harmonique, indépendante de la constante élastique intermédiaire A_{HB} (ainsi que de la distance d'équilibre r_{HB}^0). T_{equ} est déterminée en résolvant l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{h}(T_{equ}) &= \frac{1}{4} \ln \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}} \right) \times 2k_B T_{equ} + \frac{1}{8} \ln \left(\frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) \times 2k_B T_{equ} - \frac{\Delta(T_{equ})}{2} \\ &+ \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{[1 + \frac{7}{9} (\beta_{equ} A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta_{equ} A_{HS})^{-2}]}{[1 + \frac{7}{9} (\beta_{equ} A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta_{equ} A_{BS})^{-2}]} \right\} \times 2k_B T_{equ} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.52)$$

où $\beta_{equ} = 1/k_B T_{equ}$. L'évolution avec la température du champ de ligand effectif est représentée sur la Fig. 2.19 pour différentes valeurs du rapport A_{BS}/A_{HS} , permettant de résoudre graphiquement l'Equ. 2.52. La température T_{equ} du modèle anharmonique est comparée à celle du modèle harmonique dans l'insert de la Fig. 2.19 où l'abscisse a été choisie de telle sorte que la dépendance de T_{equ} dans le cas harmonique soit exactement linéaire, en utilisant la relation 2.50. On constate que la température T_{equ} diminue pour des valeurs croissantes du rapport A_{BS}/A_{HS} dans les deux cas, ce qui conduit à une augmentation (resp. diminution) de la concavité du puit de potentiel élastique correspondant à une liaison de type BS-BS (resp. HS-HS). L'augmentation de ce rapport est directement relié à une diminution (resp. une augmentation) de la densité d'état des phonons intermoléculaires d'un réseau BS (resp. HS), ce qui renforce la différence en terme de dégénérescence totale (intra- et intermoléculaire) entre l'état (molécule + réseau) BS et HS. La phase HS est donc stabilisée à basse température conduisant à la diminution observée de la température T_{equ} . On peut également voir que la température d'équilibre T_{equ} est plus basse dans le modèle anharmonique que celle du modèle harmonique pour un même rapport A_{BS}/A_{HS} , signifiant que l'ajout du terme non linéaire $h_{anharmo}$ dans le champ effectif amplifie le rapport des dégénérescences totales.

L'évolution thermique du couplage effectif non linéaire représentée sur les Fig. 2.20(a) et 2.20(b) montre des interactions ferroélastiques et antiferroélastiques respectivement, qui dépendent de la valeur choisie pour la constante élastique intermédiaire A_{HB} . La variation du couplage effectif $J_{shape} + J_{harmonic} + J_{anharmonic}$ avec la température est comparée avec le cas d'un potentiel harmonique. On voit clairement l'apport du terme non linéaire sur la coopérativité. A une même température T , l'intensité du couplage effectif est beaucoup plus important dans le cas du potentiel anharmonique. La différence

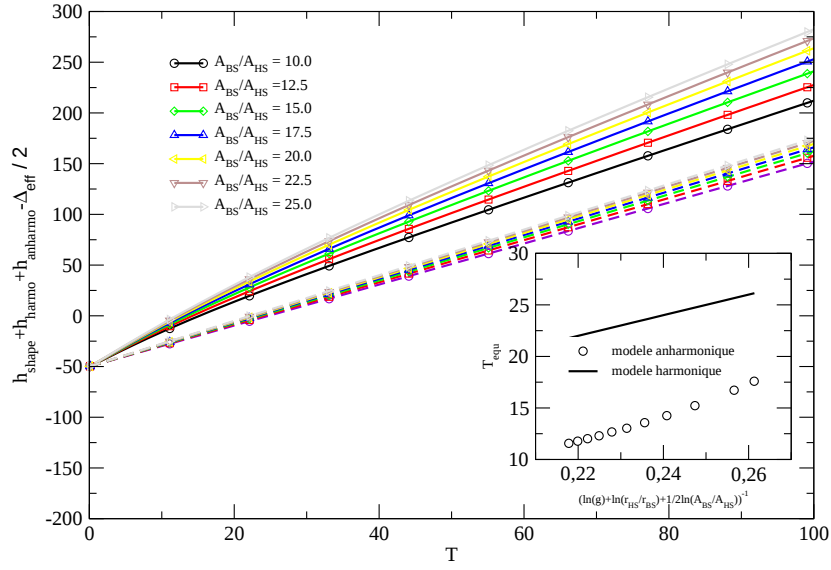


FIG. 2.19 – Evolution avec la température du champ de ligand effectif $h_{shape} + h_{harmo} + h_{anharmono} - \Delta_{eff}/2$ (trait plein) pour différentes valeurs du rapport des constantes de couplage A_{BS}/A_{HS} . Le champ de ligand effectif est comparé à celui du modèle harmonique avec $h_{anharmono} = 0$ (trait en pointillé). L'insert correspond à la résolution graphique de l'Eq. 2.52, déterminant la température d'équilibre T_{equ} pour différents rapports A_{BS}/A_{HS} dans le cas du modèle anharmonique, en comparaison avec la T_{equ} dans le cas d'un potentiel harmonique. Le choix de l'abscisse est tel que l'évolution de T_{equ} du modèle harmonique est linéaire (Eq. 2.50). Les autres valeurs de paramètres sont $\Delta = 100$, $g = 15$, $r_{HS} = 1.2$, $r_{BS}^0 = 1$ et $r_{HB} = 1.1$.

la plus frappante entre potentiel harmonique et anharmonique est observée dans leurs variations avec la constante élastique A_{HB} . En effet, dans le cas d'un potentiel harmonique, on a vu dans la section 2.2.2 que le signe du couplage effectif était indépendant de la température pour différentes valeurs de A_{HB} (A_{BS}/A_{HS} est fixé.), signifiant que la nature des interactions (ferroélastique/antiferroélastique) ne change pas durant la transition de spin. L'ajout du terme non linéaire dans le couplage effectif conduit à un comportement plus compliqué comme on peut l'observer sur la Fig. 2.21. Une transition ferroélastique-antiferroélastique ou successivement, une transition ferroélastique-antiferroélastique puis ferroélastique se produit avec l'augmentation de la température T pour $30 \leq A_{HB} \leq 38$ avec $A_{HS} = 10$ et $A_{BS} = 100$ (voir Fig. 2.21). Ce résultat n'est pas surprenant. Au cours de la transition de spin, les distorsions élastiques autorisent, avec l'aide des fluctuations thermiques, le réseau à se contracter ou à se dilater localement, favorisant soit la formation de molécules voisines dans le même état ou l'alternance ordonnée de paires premières voisines HS-BS à des températures intermédiaires. Ce changement de la nature des interactions entre molécules joue un rôle crucial dans l'apparition du phénomène de la transition en deux étapes. En effet, le modèle anharmoni-

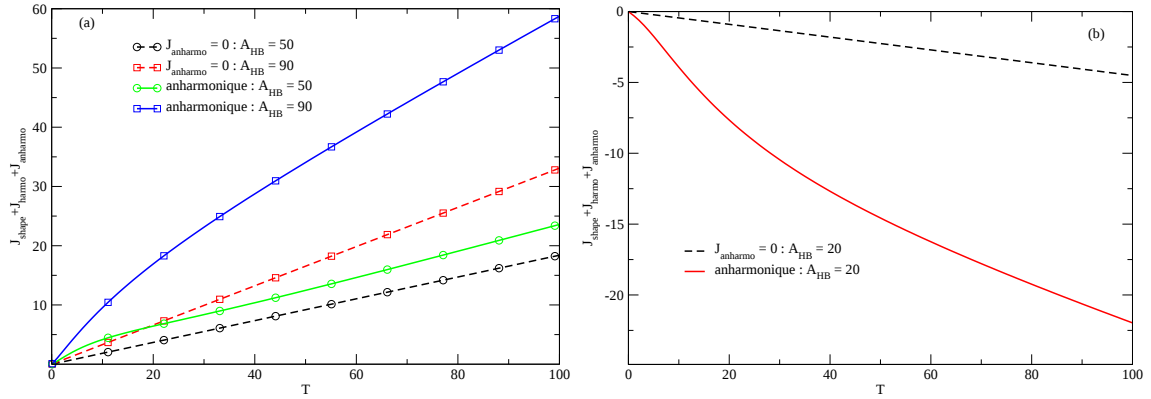


FIG. 2.20 – Evolution du couplage effectif $J_{shape} + J_{harmonic} + J_{anharmonic}$ avec la température dans le cas d'interaction (a) ferroélastique et (b) antiferroélastique pour trois valeurs différentes du couplage élastique intermédiaire A_{HB} . Les allures des courbes sont comparées au cas linéaire du potentiel harmonique. Les autres valeurs de paramètres sont : $A_{HS} = 10$, $A_{BS} = 100$, $\Delta = 100$ et $g = 15$.

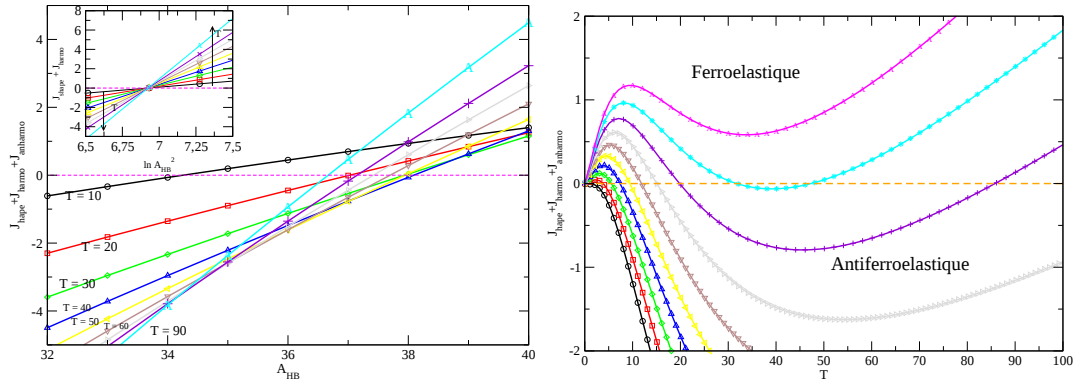


FIG. 2.21 – A gauche : Evolution du couplage $J_{shape} + J_{harmonic} + J_{anharmonic}$ avec la constante élastique intermédiaire A_{HB} pour différentes valeurs de température T . Le signe du couplage effectif change avec la température contrairement au cas d'un potentiel harmonique représenté dans l'insert. Pour ce dernier, si les interactions sont initialement ferroélastiques (resp. antiferroélastiques) à basse température, elles le resteront en augmentant la température, du fait de la dépendance linéaire du couplage effectif avec la température. A droite : Evolution du couplage effectif non linéaire avec la température pour des valeurs de A_{HB} comprise dans l'intervalle $A_{HB} \in [30, 39]$

nique permettrait de reproduire ce type de transition sans avoir la nécessité d'introduire en supplément des couplages ferroélastiques entre premiers voisins, des interactions antiferroélastiques entre seconds voisins comme c'est le cas dans les modèles de type Ising [104]. Le modèle anharmonique est susceptible de reproduire des transitions de spin

plus marginales, comme par exemple la transition incomplète, observée sur des composés binucléaires [105]. Dans ce cas, l'augmentation de la température entraîne un changement de la nature des interactions élastiques qui initialement ferroélastiques à basse température, deviennent antiferroélastiques à plus haute température. Ce changement favorise la formation de paires HS-BS à hautes températures, empêchant la conversion du système dans une configuration où 100% des molécules se trouvent dans l'état HS. De même, en absence de sites métalliques non équivalents, certains composés exhibent tout de même une transition en deux étapes [106]. Le modèle anharmonique semble adapté pour décrire ce type de transition sans avoir la nécessité d'introduire deux sous-réseaux couplés antiferroélastiquement comme cela a déjà été fait auparavant sur les modèles de type Ising [107]. Pour certaines valeurs de la constante élastique intermédiaire A_{HB} , le couplage effectif va être successivement ferroélastique à basse température (favorisant la formation de paires BS-BS), puis sur un certain intervalle de température, antiferroélastique, conduisant à la formation de paires HS-BS, avant de redevenir de nouveau ferroélastique à haute température (favorisant la formation de paires HS-HS), conduisant ainsi à la transition en deux étapes.

2.3.4 Evolution de la fraction HS n_{HS} et de la fraction de paires HS-BS n_{HB} .

L'effet du couplage élastique intermédiaire A_{HB} sur l'évolution thermique de n_{HS} et sur la fraction de paires HS-BS n_{HB} est étudié dans cette section. Les résultats sont représentés sur les Figs. 2.22(a) et 2.22(b) respectivement. La transition de spin devient de plus en plus abrupte avec des valeurs croissantes de A_{HB} . On n'observe toutefois pas l'apparition d'une transition du premier ordre avec la présence d'un cycle hystérésis. Comme dans le cas d'un modèle d'Ising avec des interactions limitées aux premiers voisins, le modèle anharmonique (et harmonique) en champ nul ne présente pas de transition ordre-désordre à une température finie dans le cas unidimensionnel (correspondant dans le cas du modèle d'Ising, à la dimension critique inférieure). Les modèles élastiques sont équivalents à un modèle de type Ising 1D avec des couplages qui dépendent de la température, aucune transition du premier ordre n'est donc attendue. L'évolution thermique de n_{HS} suggère cependant cette possibilité avec la présence d'interaction à plus longue portée ou à des dimensions plus grandes, ces deux cas permettant tous les deux d'augmenter le nombre de couplages entre voisins. On voit que les courbes de la Fig. 2.22(a) se croisent en un même point, correspondant à la température d'équilibre T_{equ} des modèles harmonique et anharmonique et reflétant l'indépendance du champ de ligand effectif avec A_{HB} . Le comportement de la fraction de paires HS-BS n_{HB} avec la température (Fig. 2.22(b)) montre que celle-ci diminue avec des valeurs croissantes du couplage élastique A_{HB} . Elle présente un maximum très marqué près de la température d'équilibre. Pour de petites valeurs de A_{HB} , celui-ci correspond au phénomène de nucléation qui atteint son maximum lorsque les deux espèces coexistent dans les mêmes proportions, alors que pour des grandes valeurs de A_{HB} , le maximum est moins important du fait de la formation de domaines de spin

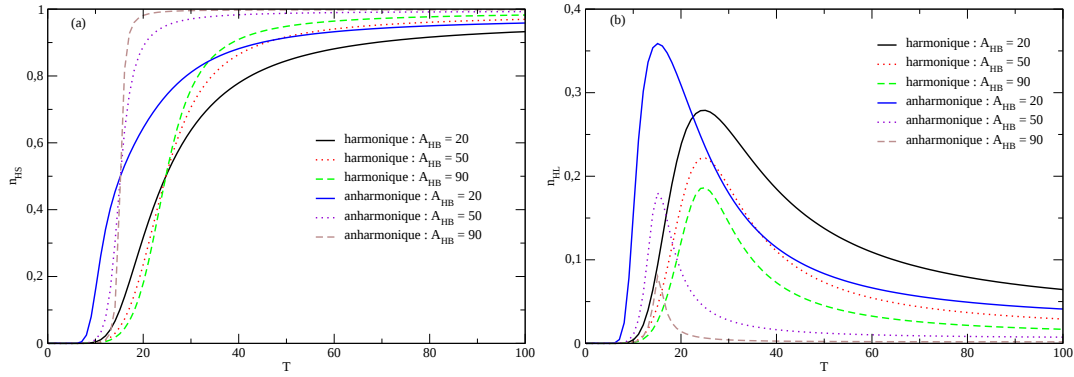


FIG. 2.22 – Evolution thermique de (a) n_{HS} et (b) n_{HB} pour $A_{HB} = 20$, $A_{HB} = 50$ et $A_{HB} = 90$ dans le cas harmonique et anharmonique. $A_{HS} = 10$, $A_{BS} = 100$, $\Delta = 100$ et $g = 15$.

qui limitent les liaisons HS-BS au sein du réseau. Dans ce dernier cas, les paires mixtes correspondent aux parois de domaines séparant les deux phases. A l'approche de T_{equ} , le nombre total de ces interfaces HS-BS est maximum.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit un nouveau modèle microscopique de spins couplés par des potentiels anharmoniques dépendant du spin, donnant une description de la nature des interactions dans les composés à transition de spin. L'étude de ses propriétés à l'équilibre thermodynamique sur un système 2D a révélé que ce modèle possédait une transition de phase ordre-désordre avec la température. Le modèle est capable de reproduire les transitions thermiques graduelles et abruptes du premier ordre avec le phénomène d'hystérésis. Le caractère de la transition (graduelle ou abrupte) peut être modifié en changeant les paramètres de couplages du modèle, en particulier J_2 . Dans le cas bidimensionnel et à l'équilibre thermodynamique, l'introduction des degrés de liberté du réseau permet de retrouver la séparation de phase cristallographique qui accompagne la formation de domaines de molécules de même état, dans la zone de bistabilité des matériaux fortement coopératifs. Contrairement au modèle élastique proposé par Miyashita *et coll*, la formation de domaines montre l'existence d'interactions à courte portée, en plus du caractère longue portée des interactions élastiques. La séparation de ces deux types d'interactions afin de faire le lien avec le modèle de Miyashita n'a malheureusement pas pu être réalisée. D'autre part, le caractère anharmonique du potentiel V_{elast} donne une vision plus réaliste de la nature des interactions intermoléculaires régnant dans le système et reproduit le phénomène de dilatation thermique des distances inter-sites. Dans le cas 1D, il a été montré que le modèle anharmonique était exactement équivalent à un modèle d'Ising 1D avec un couplage et un champ effectif dépendant non linéairement de la température. Le lien

avec le modèle élastique harmonique proposé par Boukheddaden *et coll* a pu être ainsi fait. Dans les deux cas l'ajout de constantes élastiques dépendants de l'état de spin permet d'ajouter la contribution entropique des phonons du réseau dans l'expression de la température d'équilibre T_{equ} . Le caractère anharmonique permet de montrer un changement avec la température de la nature des interactions (transition ferroélastique-antiferroélastique). Une étude analytique du modèle anharmonique à des dimensions supérieures, reste à faire afin de reproduire la transition thermique du premier ordre avec hystérésis et les transitions en deux étapes.

Chapitre 3

Etude du modèle anharmonique hors de l'équilibre thermodynamique

3.1 Introduction

A l'équilibre thermodynamique, les deux observables n_{HS} et r^{norm} décrivent la même physique et suivent des comportements qui se superposent quasiment. On a par ailleurs montré que dans le cas unidimensionnel, le modèle anharmonique était équivalent à un modèle de type Ising mais avec un couplage et un champ effectif dépendant de la température. Les degrés de liberté du réseau jouent un rôle sur les spins fictifs par l'intermédiaire des fluctuations thermiques. Ce n'est plus le cas lorsque l'on considère les processus hors de l'équilibre, les deux observables n'évoluant pas à la même échelle de temps.

3.2 Dynamique hors de l'équilibre

3.2.1 Equation maîtresse à deux variables

Les processus hors de l'équilibre ne disposent pas (encore) d'une théorie aussi complète et systématique que les phénomènes à l'équilibre ou quasi à l'équilibre thermodynamique. Dans le chapitre 2 section 2.2.1, on a utilisé une équation maîtresse à deux variables (Eq. 2.9) pour échantillonner l'espace des phases. Dans ce chapitre, on postule que l'évolution dynamique hors de l'équilibre d'un système en contact avec un bain thermique est gouvernée par cette même équation maîtresse à deux variables. Elle

peut dans ce cas être mise sous la forme d'une dérivée partielle continue :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t)}{\partial t} &= \int \prod_{i=1}^N d\vec{r}'_i \sum_{\{\sigma'\}} \left[\Omega(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\}) \mathcal{P}(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}, t) \right. \\ &\quad \left. - \Omega(\{\sigma\}, \{\vec{r}\} \rightarrow \{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}) \mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t) \right]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Les évolutions temporelles de toutes les moyennes thermiques associées aux observables étudiées dans la suite, seront déterminées à partir de l'Equ. 3.1. Le pas Monte Carlo t ne correspond plus seulement à une simple itération mais est assimilé à un temps, appelé parfois "temps Monte Carlo" (Monte carlo step en Anglais MCS). Il est important de signaler que ce temps Monte Carlo ne correspond pas au temps "réel", c'est à dire au temps provenant par exemple, des équations classiques de Newton ou de l'équation de Shrödinger en mécanique quantique. Le temps Monte Carlo est défini arbitrairement et dépend des différentes étapes incluses dans un pas Monte Carlo. Par ailleurs, il n'a pas été possible de relier le temps Monte Carlo au temps réel, donnant un certain désavantage aux méthodes Monte Carlo, par rapport à des algorithmes qui intègrent directement les équations de la dynamique, comme par exemple la dynamique moléculaire. Les méthodes Monte carlo restent tout de même avantageuses pour le calcul de moyenne thermodynamique.

Nous suivons ici une approche similaire à celle qui avait été utilisée pour étudier les aspects dynamiques du modèle d'Ising sous champ [80]. La probabilité $\mathcal{P}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}, t + dt)$ pour que le système se trouve dans la configuration $(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ à l'instant $t + dt$ ne dépend uniquement que de la probabilité à deux variables à l'instant t . Le processus est donc markovien lorsque l'on considère simultanément les deux variables. En revanche, si l'on considère l'évolution temporelle de la probabilité à une variable $\mathcal{P}(\{\sigma\}, t)$, la dynamique n'est plus markovienne. En effet, si on somme sur l'ensemble des variables de réseau, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{P}(\{\sigma\}, t)}{\partial t} &= \int \prod_{i=1}^N d\vec{r}'_i \sum_{\{\sigma'\}} \mathcal{P}(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}, t) \times \int \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \left[\Omega(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\}) \right] \\ &\quad - \mathcal{P}(\{\sigma\}, t), \end{aligned} \quad (3.2)$$

ce qui ne correspond plus à une équation maîtresse pour l'ensemble des $\{\sigma\}$. La probabilité $\mathcal{P}(\{\sigma\}, t + dt)$ ne dépend pas uniquement de l'instant t immédiatement précédent, mais de toute l'histoire du système, du fait de la présence des variables de réseau qui peuvent être vues dans ce cas, comme des variables cachées. A un instant donné t , les variables de spin fournissent de l'énergie aux variables de réseau ; énergie qui ne sera pas forcément redonnée à un temps $t + dt$ mais à des instants ultérieurs, montrant un effet plus réaliste du couplage molécule-réseau.

3.2.2 Importance du choix de la dynamique

Le choix du taux de transition $\Omega\left(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\}\right)$ permettant au système de transiter de la configuration microscopique $\left(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\}\right)$ à la configuration $(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ est très important dans l'étude des phénomènes hors de l'équilibre. En particulier, le taux de transition doit être défini en fonction du phénomène physique, donnant lieu à la transition. Par exemple, des dynamiques d'Arrhénius peuvent être utilisées pour simuler les processus de diffusion ou d'absorption qui s'opèrent par franchissement d'une barrière énergétique caractérisée par un état intermédiaire (point selle) [108]. Il existe une infinité de taux de transition qui vérifie la condition du critère de balance détaillée (cf annexe A), permettant le retour à la statistique de Boltzmann dans l'état stationnaire. Toutes les dynamiques Monte Carlo donneront naturellement la même valeur moyenne à l'équilibre thermodynamique (Fig. 3.1). En revanche, dans le régime transitoire, les dynamiques évoluent complètement différemment. Le choix de la dyna-

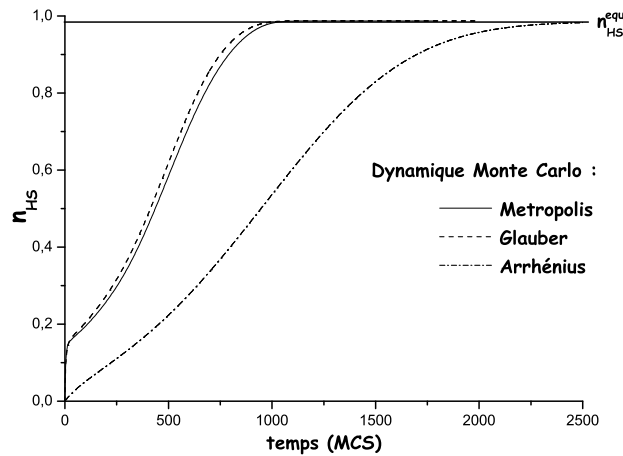


FIG. 3.1 – Evolution temporelle de la fraction HS n_{HS} pour différents types de dynamiques Monte Carlo dans le cas du modèle de type Ising. Le système a été préparé initialement à $t < 0$ dans l'état bas spin $n_{HS} = 0$. Au temps $t = 0$, le système est mis en contact avec un bain thermique dont la température T est supérieure à la température d'équilibre T_{equ} . Le système rejoint alors l'état d'équilibre n_{HS}^{equ} après un régime transitoire hors de l'équilibre thermodynamique. On voit clairement que les dynamiques de Metropolis, de Glauber et d'Arrhénius donnent des évolutions différentes du paramètre d'ordre n_{HS} , mais donnent une même valeur d'équilibre. Dans la suite, la dynamique la plus appropriée pour décrire les phénomènes hors de l'équilibre dans les composés à transition de spin est celle d'Arrhénius dont l'expression est donnée par l'Equ. 3.5.

mique dépend du phénomène physique étudié, son établissement rigoureux devrait être

basé sur la connaissance des processus microscopiques qui résultent de considérations de mécanique quantique. Dans le cas des composés à transition de spin, la détermination du taux de transition reviendrait par exemple, à calculer la probabilité de passer d'un niveau vibrationnel de l'état HS vers un niveau vibrationnel de l'état BS pour une molécule en contact avec un bain thermique à la température T et un bain de phonons intermoléculaires correspondant aux vibrations du réseau. Un tel calcul n'est pas actuellement réalisable. Cependant, il est bien connu que bon nombre des processus existants dans les composés à transition de spin, tels que la relaxation thermique en dehors du régime tunnel, sont des processus thermiquement activés, liés au franchissement de barrière d'énergie, dans une vision purement classique du phénomène. Il est donc particulièrement important d'intégrer cette vision de franchissement de barrière dans le choix du taux de transition.

Dans la suite, on reprend pour le taux de transition total $\Omega \left(\{\sigma'\}, \{\vec{r}'\} \rightarrow \{\sigma\}, \{\vec{r}\} \right)$ l'approche qui a été présentée au chapitre 2 section 2.2.1, qui consiste à découpler les dynamiques de spin et de réseau. Le choix particulier de deux taux de transition pour les deux variables est justifié par la présence de temps caractéristiques différents pour les processus électroniques et les processus de déformation du réseau dans l'approximation de Franck-Condon. En effet, les transitions électroniques se produisent à des temps de l'ordre de la femtoseconde alors que les déplacements atomiques et les relaxations vibrationnelles ont lieu à des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde-nanoseconde. Il a été montré que dans le cas des modèles de type Ising, les dynamiques les plus appro-

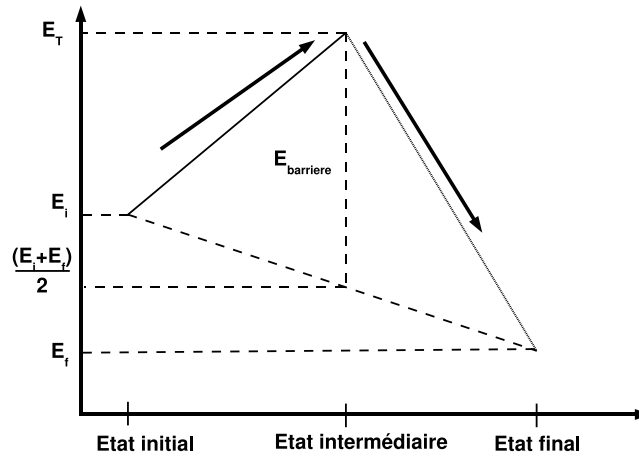


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la transition d'un état initial vers un état final par franchissement d'une barrière énergétique microscopique.

priées pour reproduire la forme sigmoïdale des courbes de relaxation thermiques sont de type Arrhénius [77]. Il existe plusieurs manières d'écrire une dynamique d'Arrhénius ; on choisit ici les dynamiques d'Arrhénius appelées généralement "one step dynamic"

(OSD) [109], par opposition aux dynamiques appelées communément "transition dynamic approximation" que nous n'évoquons pas davantage ici. La dynamique OSD, notée W_{OSD} , s'écrit de manière générale sous la forme :

$$W_{OSD} = \exp[-\beta(E_T - E_i)], \quad (3.3)$$

où E_T est l'énergie de l'état intermédiaire (point selle). On peut utiliser l'approximation suivante pour exprimer l'énergie du point selle E_T :

$$E_T = \frac{E_i + E_f}{2} + E_{barriere}, \quad (3.4)$$

où E_i et E_f sont les énergies de l'état initial et final respectivement. $E_{barriere}$ correspond à une énergie de barrière microscopique (cf Fig. 3.2). Une expression de la dynamique avait déjà été formulée phénoménologiquement pour la variable de spin [76] :

$$W_{spin}(\{\sigma\} \rightarrow \{\sigma'\}) = \frac{1}{\tau_{spin}^0} \exp[-\beta(E_{intra}^0 - \mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}))], \quad (3.5)$$

où $1/\tau_{spin}^0$ correspond à une fréquence intramoléculaire intrinsèque à la molécule. Ici $E_{barriere} = E_{intra}^0$ est l'énergie de barrière intramoléculaire séparant les deux états moléculaires. Cette énergie est constante et indépendante de la molécule choisie dans le réseau. Les propriétés des spins de type Ising entraînent la relation : $E_f - E_i = -2\mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$; le taux de transition W_{spin} ne dépend alors que de la configuration initiale (cf Equ. 3.5). De la même manière, on choisit pour la variable de réseau une dynamique de type Arrhénius :

$$W_{elast}(\{\vec{r}\} \rightarrow \{\vec{r}'\}) = \frac{1}{\tau_{lattice}^0} \exp\left[-\beta\left(E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}'\}) - \frac{\mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})}{2}\right)\right]. \quad (3.6)$$

où $1/\tau_{lattice}^0$ est la fréquence intermoléculaire liée au réseau. On a introduit ici une barrière d'énergie intermoléculaire qui, à la différence de la dynamique des spins, est non constante et définie localement :

$$E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}'\}) = E_{inter}^0 + \frac{\mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}'\})}{2}, \quad (3.7)$$

où $E_{barriere} = E_{inter}^0$ est un paramètre phénoménologique qui correspond à une énergie de barrière intermoléculaire de référence. On peut noter que E_{inter} est dépendant de l'hamiltonien du modèle anharmonique avec la configuration du réseau finale $E_f = \mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}'\})$. Les distorsions du réseau sont susceptibles d'abaisser ou d'élever localement l'énergie de barrière intermoléculaire, accélérant ou ralentissant la relaxation thermique. Cette distribution d'énergies de barrière supposée par Hauser [52] est présente directement dans la dynamique.

3.2.3 Détails des calculs numériques des moyennes thermodynamiques. Introduction des fonctions de corrélations spatiales

Pour l'étude du modèle anharmonique, il a été utile d'introduire deux observables, la fraction HS n_{HS} et le paramètre de maille renormalisé r^{norm} (cf chapitre 2). Pour l'étude des dynamiques hors de l'équilibre thermodynamique, on choisit de s'intéresser aux fonctions de corrélation spatiale des spins et du réseau. Les corrélations spatiales de spin ont déjà été introduites dans le chapitre 2 section 2.3.1 pour étudier les variations des fluctuations de n_{HS} avec la température ; son expression en fonction du temps t est la suivante :

$$C_{\sigma,\sigma'}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \sigma_i(t) \sigma_j(t) \rangle, \quad (3.8)$$

où le somme est réalisée sur les paires premières voisines i, j . On redéfinit de la même manière la fraction de paires HS-BS dépendante du temps $n_{HB}(t) = (1 - C_{\sigma,\sigma'})/4$. Des valeurs non nulles de n_{HB} au cours de l'apparition de la phase stable ou métastable sont la signature de deux phénomènes : 1) la nucléation de molécules formant ainsi des liaisons HS-BS et 2) l'apparition d'interfaces HS-BS séparant l'amas de molécules voisines HS des amas de molécules BS (formation de domaines).

De manière similaire, on définit les corrélations spatiales de réseau, notées dans toute la suite $C_{r,r'}$, sous la forme suivante :

$$C_{r,r'}(t) = \frac{\sum_{\langle k,l \rangle} \langle r_k r_l \rangle - M \times \langle r \rangle^2}{M \times \langle r \rangle^2}, \quad (3.9)$$

où les indices $\langle k, l \rangle$ ne correspondent pas à des sites mais à des liaisons premières voisines pour des raisons de clareté. $\langle r \rangle$ correspond à la distance moyenne séparant deux sites voisins qui est définie par l'équation 2.8 du chapitre 2 section 2.1.3. M est le nombre de produit entre liaisons premières voisines réalisables avec les conditions de bords libres. Cette dernière quantité normalise la fonction de corrélation spatiale de réseau $C_{r,r'}$. L'interprétation de $C_{r,r'}$ est beaucoup plus délicate et complexe que n_{HB} du fait du caractère continu de la variable de réseau. Toutefois, on constate qu'une valeur nulle de $C_{r,r'}$ correspond à un réseau non déformé par rapport à la valeur moyenne de $\langle r \rangle$ et que des valeurs non nulles des fonctions de corrélations de réseau attestent de la présence de distorsions locales de la maille. La quantité $C_{r,r'}$ peut par ailleurs prendre des valeurs positives ou négatives.

Le calcul des différentes moyennes thermodynamiques des différentes observables qui vont être étudiées dans la suite ne peut plus se faire que d'une seule manière. En effet, dans le chapitre 2, les moyennes à l'équilibre de n_{HS} et r^{norm} pouvaient être réalisées de deux manières équivalentes : la moyenne d'ensemble ou la moyenne temporelle, la principale différence dans les calculs numériques réside essentiellement dans l'évaluation des erreurs statistiques dans ces deux cas (cf Annexe A). En effet, à l'équilibre thermodynamique et en vertu du postulat de l'ergodicité, les moyennes temporelles pour

les grandeurs fluctuantes effectuées sur un système unique sont équivalentes à des moyennes prises à un même instant sur un ensemble de systèmes identiques. Dans ce cas, la moyenne thermique de la grandeur fluctuante A est remplacée par une moyenne d'ensemble et s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t dt' \overline{A(t')} \\ &= \overline{A},\end{aligned}\tag{3.10}$$

où $\overline{A(t')}$ correspond à une moyenne d'ensemble (dans notre cas l'ensemble canonique). La brisure de l'ergodicité et de l'invariance par translation dans le temps, lorsque l'on considère les processus hors équilibre, entraîne la non validité de l'Equ. 3.10. Seules les moyennes d'ensembles seront alors valables. D'un point de vue pratique, on effectue la moyenne sur un ensemble de configurations de systèmes identiques, indépendantes et équivalentes. On peut noter que parmi les dynamiques utilisées sur la Fig. 3.1, la dynamique d'Arrhénius est la plus lente pour le retour à l'état stationnaire, ce qui augmente considérablement les temps de calcul. D'autre part cette dynamique n'est pas normée, il faudra donc veiller à ce que les taux de transition vérifient les inégalités :

$$\begin{aligned}0 &< W_{spin} < 1 \\ 0 &< W_{elast} < 1 \quad .\end{aligned}\tag{3.11}$$

Dans la simulation on rejettera systématiquement toutes les propositions de nouvelles configurations qui induiraient un taux de transition ne vérifiant pas l'une des conditions 3.11. Les énergies de barrière intra- et intermoléculaires E_{intra}^0 et E_{inter}^0 doivent être choisies de telle façon que le retour à l'équilibre se fasse le plus rapidement possible en évitant que le système ne soit piégé dans un état métastable ou que les inégalités 3.11 soit trop souvent non vérifiées. Dans la suite du manuscrit, on choisit les valeurs $E_{intra}^0 = 10$ et $E_{inter}^0 = 5$ pour les énergies de barrière intra- et intermoléculaires.

3.2.4 Temps caractéristiques intra- et intermoléculaires

La dynamique d'Arrhénius (Equ. 3.5), introduite dans le modèle de type Ising par Nishino *et coll* permet de définir une échelle de temps caractéristique τ_{spin}^{scale} [77]. L'expression de $1/\tau_{spin}^{scale}$, qui peut être interprétée comme une fréquence intramoléculaire associée aux renversements spontanés des spins, s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau_{spin}^{scale}} = \frac{1}{\tau_{spin}^0} e^{-\beta E_{intra}^0}.\tag{3.12}$$

Dans ce cas, la fréquence intrinsèque $1/\tau_{spin}^0$ peut être assimilée à la fréquence de molécules indépendantes dans l'état fondamental. La description simpliste de l'hamiltonien à une molécule ne permet pas ici de discuter davantage de $1/\tau_{spin}^0$ qui est supposé

indépendant de l'état de spin. Il a été montré que dans une approche statique, l'approximation peut être compensée par des dégénérescences additionnelles [74]. On peut avoir la même compensation dans le modèle dynamique car τ_{spin}^0 et les dégénérescences sont présents dans le facteur pré-exponentiel de l'équation d'évolution.

L'approximation de deux dynamiques distinctes pour les variables de spin et de réseau donne une seconde échelle de temps caractéristique pour la dynamique de réseau, notée dans la suite $\tau_{lattice}^{scale}$. La fréquence intermoléculaire associée au changement de la structure du réseau s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{lattice}^{scale}} = \frac{1}{\tau_{lattice}^0} e^{-\beta E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})}. \quad (3.13)$$

La fréquence $1/\tau_{lattice}^0$ est également choisie indépendante de l'état de spin et de celui du réseau. En revanche, contrairement au temps caractéristique des spins, $\tau_{lattice}^{scale}$ est défini localement et dépend des configurations de spin et du réseau. Des déformations élastiques vont ainsi pouvoir accélérer ou freiner l'évolution dynamique des variables de réseau. L'hamiltonien du modèle anharmonique ne tient compte des modes de vibrations intramoléculaires qu'au travers d'une dégénérescence additionnelle dans l'hamiltonien à une molécule et les distances intermoléculaires correspondent aux distances entre deux cations métalliques voisins. On se limitera donc dans tout le reste du manuscrit à l'approximation de deux dynamiques distinctes.

Le choix des temps caractéristiques est crucial, son influence a été étudiée de la manière suivante. On effectue des relaxations thermiques pour différentes valeurs de fréquences intramoléculaires τ_{spin}^0 en simulant le cas d'un matériaux fortement coopératif. Le système est initialement préparé dans un état complètement HS ($n_{HS} = 1$ et $r^{norm} = 1$). A $t > 0$, on trempe le système à une température $T < T_{equ}$, tel que la configuration HS devienne défavorable. Le système va alors relaxer vers l'état le plus stable en s'échappant de l'état métastable. Le résultat est représenté sur la Fig. 3.3 (a). On constate que la fraction HS n_{HS} relaxe de l'état HS vers l'état BS avec une allure sigmoïdale, ce qui correspond au phénomène d'auto-accélération observé chez les composés à transition de spin hautement coopératifs. On observe que quelque soit la valeur de τ_{spin}^0 (même $\tau_{spin}^0 = \tau_{lattice}^0$), les molécules relaxent d'abord, induisant des pressions internes et provoquant des distorsions locales du réseau ; ces pressions internes entraînent un changement progressif de r^{norm} pour finalement rejoindre un réseau correspondant au paramètre de maille BS ($r^{norm} = 0$). De plus les distorsions locales provoquent également les changements d'états de spin ; le couplage électron-réseau du modèle anharmonique est par le fait plus réaliste que le paramètre de couplage constant du modèle habituel de type Ising. D'autre part, des valeurs élevées de τ_{spin}^0 entraînent non seulement une augmentation du temps de relaxation des molécules τ_{spin}^{relax} (Fig. 3.3 (c)), mais aussi une augmentation du temps de relaxation associé au réseau $\tau_{lattice}^{relax}$ (Fig. 3.3 (b)), alors que $\tau_{lattice}^0$ est gardé constant. On voit clairement que malgré le choix de deux dynamiques distinctes pour les deux variables, celles-ci sont tout de même couplées dans l'hamiltonien et donc s'influencent l'une et l'autre lors de la relaxation thermique. Notons que ces temps de relaxation sont différents, de l'ordre de 10000 – 14000 pour $\tau_{lattice}^{relax}$

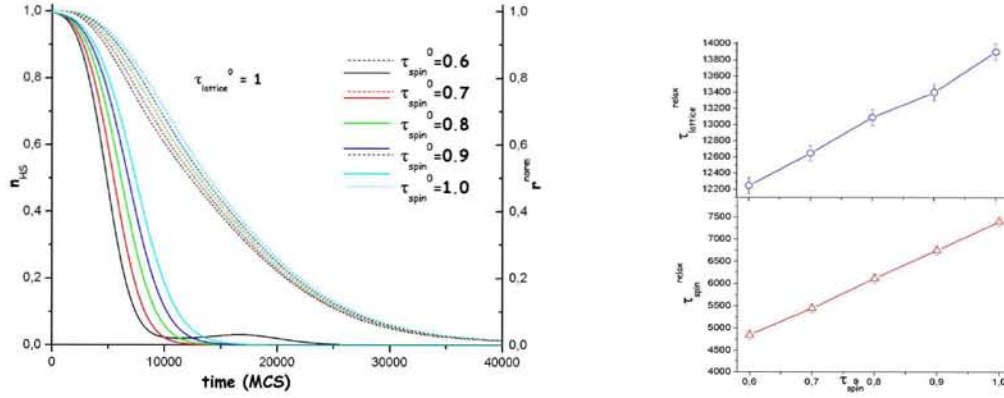


FIG. 3.3 – (a) Evolution temporelle (pas MCS) de la relaxation thermique de la fraction HS n_{HS} (traits pleins) et du paramètre de maille renormalisé r^{norm} (en pointillés) après une trempe thermique à la température $T = 2$ pour différentes valeurs du temps caractéristique de spin τ_{spin}^0 , le temps caractéristique $\tau_{lattice}^0$ étant fixé. Les moyennes Monte carlo ont été calculées sur plus de 20000 configurations initiales. Les valeurs des paramètres du modèle anharmonique sont choisies pour simuler un matériau hautement coopératif : $J_0 = 998.85$, $J_1 = 0.15$ et $J_2 = 2.05$. Les autres valeurs de paramètres sont : $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$. Les temps de relaxation associés au (b) réseau $\tau_{lattice}^{relax}$ et aux (c) molécules τ_{spin}^{relax} pour différentes valeurs de τ_{spin}^0 sont représentés à droite. Ces temps de relaxation correspondent au temps de demi-vie de la phase HS ($n_{HS} = 0.5$ et $r^{norm} = 0.5$ pour les spins et le réseau resp.). $\tau_{lattice}^{relax}$ est approximativement deux fois plus élevé que τ_{spin}^{relax} .

et de l'ordre 4000 – 7000 pour τ_{spin}^{relax} , montrant ainsi le temps de retard du réseau par rapport à la molécule. Pour finir, le paramètre phénoménologique τ_{spin}^0 ne doit pas être trop faible pour ne pas entraîner des allures pour les courbes de relaxation qui ne seraient pas physiques. En effet, pour $\tau_{spin}^0 = 0.6$, la relaxation de n_{HS} est très rapide par rapport à r^{norm} (Fig. 3.3 (a)). Le réseau a à peine commencé à se distordre que toutes les molécules ont relaxé vers l'état BS ($n_{HS} = 0$). Dans un réseau inadapté (avec des distances intermoléculaires trop proches encore du réseau HS), les molécules dans l'état BS vont partiellement transiter vers l'état HS, entraînant une allure de courbe de relaxation qui n'est jamais observée expérimentalement. Par conséquent, dans la suite, on posera $\tau_{spin}^0 = 0.8$.

3.3 Relaxation thermique du modèle anharmonique

3.3.1 Influence de J_2 sur la relaxation thermique

On a vu dans le chapitre 2 que le paramètre J_2 influençait majoritairement la largeur du cycle d'hystérésis. L'augmentation de ce paramètre entraîne une augmentation du

couplage spin-réseau et donc de la coopérativité. Pour des valeurs fixes des constantes élastiques A_{HS} et A_{BS} (et donc de J_1) et dans le cas du potentiel de Lennard Jones, une augmentation de J_2 correspond à une diminution du couplage élastique intermédiaire A_{HB} . On choisit d'étudier l'influence de J_2 (J_0 ne jouant pas un rôle très important dans la coopérativité) sur l'allure des courbes de relaxation thermique. On divisera l'analyse en deux parties : les valeurs fortes et les valeurs faibles de J_2 . Les valeurs fortes de J_2 ($1.25 < J_2 < 2.15$) correspondent au cas de systèmes coopératifs dont la fraction HS n_{HS} et le paramètre de maille renormalisé r^{norm} présentent une transition thermique abrupte avec hystérésis. Les valeurs faibles de J_2 ($0.5 < J_2 < 1.25$) correspondent aux matériaux faiblement coopératifs qui présentent une simple conversion de spin graduelle. Ces deux catégories sont séparées par un couplage intermédiaire ($J_2 \approx 1.25$) où

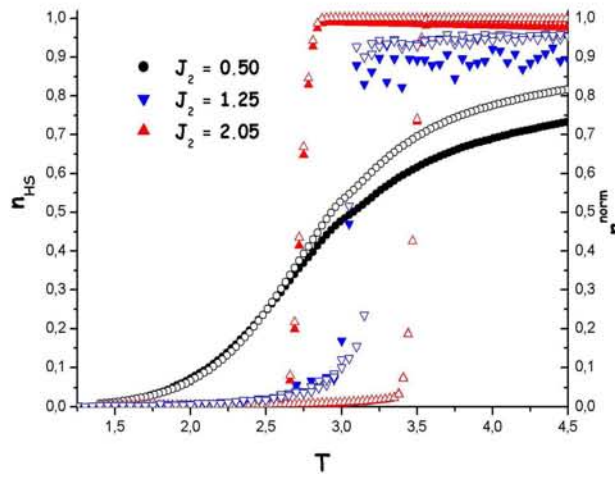


FIG. 3.4 – Les trois types de transitions thermiques : graduelle ($J_2 = 0.5$), abrupte sans ou avec un faible hystérésis ($J_2 = 1.25$) et abrupte avec un large hystérésis ($J_2 = 2.05$). Les autres valeurs de paramètres sont : $J_0 = 1000$, $J_1 = 0.15$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$.

n_{HS} et r^{norm} présentent une transition abrupte sans hystérésis. L'évolution thermique à l'équilibre de n_{HS} et de r^{norm} est représentée pour trois valeurs choisies de J_2 sur la Fig. 3.4, illustrant les trois types de transitions possibles. Les résultats sont tout d'abord représentés pour des fortes valeurs du couplage J_2 sur la Fig. 3.5.

On constate que plus on diminue le couplage J_2 , plus la forme sigmoïdale de la courbe de relaxation de la fraction HS n_{HS} s'atténue, correspondant à une diminution de la coopérativité au sein du système. La perte du caractère sigmoïdal s'illustre tout d'abord par à une diminution de la durée de vie de l'état métastable comme on peut le constater sur les courbes (partie de la courbe aux temps courts). L'énergie de barrière séparant les deux états diminue. La queue de relaxation (courbes aux temps longs) dont l'origine est généralement attribuée à la présence d'interactions à courte portée, s'atténue également avec la diminution de J_2 , montrant le rôle prépondérant de ce paramètre

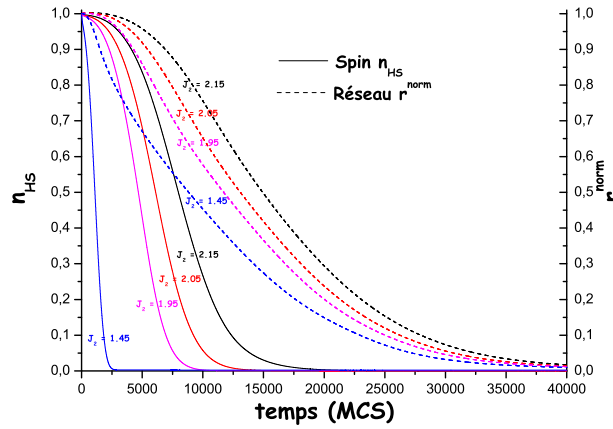


FIG. 3.5 – Relaxation thermique de n_{HS} (trait plein) et de r^{norm} (trait en pointillé) pour différentes valeurs du couplage J_2 forts ($1.45 \leq J_2 \leq 2.15$). Les moyennes ont été calculées sur 20000 configurations initiales. Les autres valeurs de paramètres sont : $\Delta = 7.2$, $\ln g = 2$ et $T = 2$.

dans les interactions directes à courte portée entre molécules via le réseau. Les courbes de relaxation du paramètre de maille r^{norm} ne sont quant à elle pas sigmoïdales. Elles accusent toutes un retard par rapport à leurs courbes de fraction n_{HS} respectives. Ce retard a tendance à s'accroître avec la diminution du couplage J_2 montrant un affaiblissement du couplage entre les molécules et le réseau. Cet effet est très net lorsque l'on diminue encore J_2 . Le résultat est représenté sur la Fig. 3.6 (a). Les courbes de la fraction n_{HS} ont des allures de mono-exponentielles étirées (pour $J_2 = 0.95$) ou mono-exponentielles (pour $J_2 = 0.7$ et $J_2 = 0.5$), synonymes de faibles interactions dans l'empilement cristallin. La présence de mono-exponentielles étirées atteste ici de l'existence d'une distribution des énergies de barrière $E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}'\})$ dans le système. D'autre part, les échelles de temps de la relaxation entre n_{HS} et r^{norm} sont devenues complètement différentes : un millier d'itérations suffisent aux molécules pour rejoindre l'équilibre, alors qu'il faut attendre de l'ordre de 30000 pas MCS pour que les distances intermoléculaires correspondent à un réseau BS (Fig. 3.6 (b)). Les très faibles valeurs de J_2 semblent uniquement affecter la relaxation n_{HS} , alors que les courbes de relaxation de r^{norm} ne semblent pas influencées (Fig. 3.6 (b)) : elles se superposent quasiment. Ce résultat peut être attendu dans le cas de systèmes très faiblement coopératifs. Les molécules évoluent de manière quasi indépendantes et interagissent très peu avec les molécules voisines, ceci étant dû à un très faible couplage des molécules avec le réseau. La diminution de la coopérativité, étudiée au travers du paramètre J_2 , se traduit donc par un découplage des molécules et du réseau.

L'évolution des temps de relaxation des deux observables avec le paramètre J_2 nous

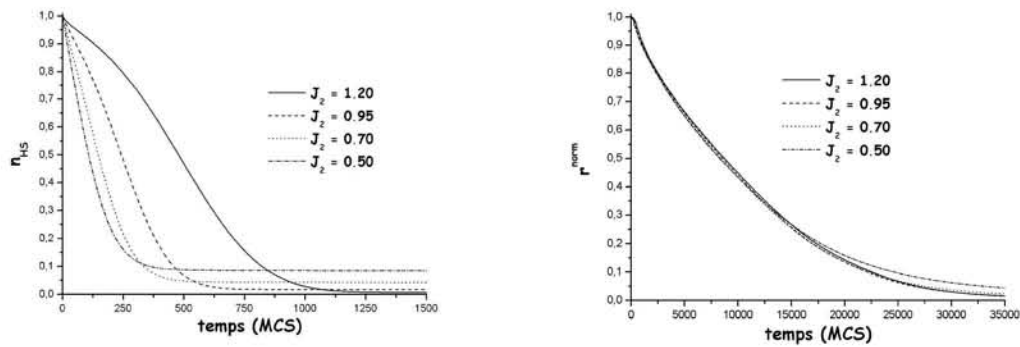


FIG. 3.6 – Relaxation thermique de (a) n_{HS} et de (b) r^{norm} pour différentes valeurs du couplage J_2 faibles ($0.5 < J_2 < 1.25$). Les moyennes ont été calculées sur 20000 configurations initiales. Les autres valeurs de paramètres sont : $\Delta = 7.2$, $\ln g = 2$ et $T = 2$. Les relaxations thermiques des deux variables sont représentées sur des graphiques différents car les échelles de temps sont complètement différentes : les molécules relaxent pour des temps de l'ordre de mille pas MCS alors que la variable de réseau nécessite de l'ordre de trente mille pas MCS.

renseigne également sur l'évolution de la force des interactions intermoléculaires et du couplage spin-réseau (Fig. 3.7 (a)). La diminution des temps de relaxation avec l'affai-

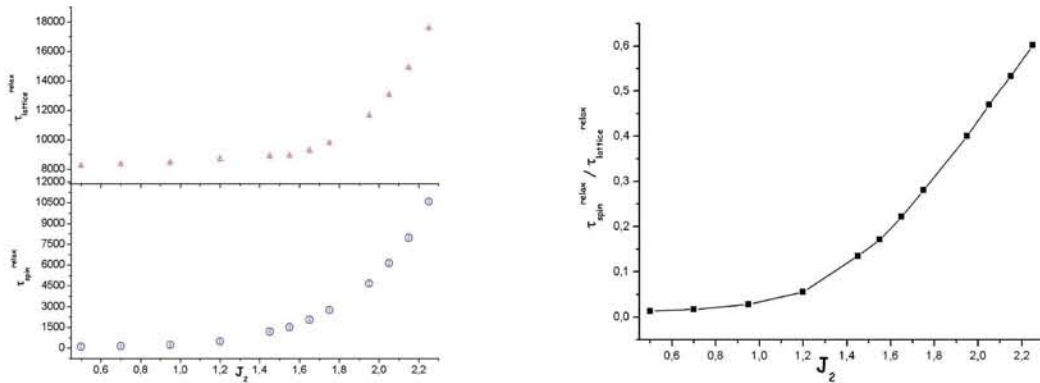


FIG. 3.7 – (a) Evolution avec le paramètre J_2 du temps de relaxation de r^{norm} , $\tau_{lattice}^{relax}$ (en haut) et de n_{HS} , τ_{spin}^{relax} (en bas). (b) rapport des temps de relaxation associés aux spins et au réseau en fonction du couplage J_2 .

blissement de J_2 est accompagnée d'un découplage des échelles de temps entre τ_{spin}^{relax} et $\tau_{lattice}^{relax}$. En effet pour des faibles valeurs de J_2 , le rapport des temps de relaxation, représenté sur la Fig. 3.7 (b), est très faible, les spins relaxant plus rapidement que le

réseau de plusieurs ordres de grandeur. L'augmentation de J_2 entraîne une augmentation de ce rapport. Pour des valeurs très élevées de J_2 , ce rapport devient proche de 0.7, signifiant que la relaxation des molécules et du réseau se déroulent à des échelles de temps très similaires. A ce stade, le couplage réseau-spin est très important et l'hypothèse de deux taux de transition supposés distinctes pour la dynamique Monte carlo devient de plus en plus incorrecte.

On s'intéresse maintenant à l'évolution temporelle des corrélations spatiales, définies dans la section 3.2.3, en fonction du couplage J_2 . Les courbes de la fraction de paires HS-BS n_{HB} , représentées sur la (Fig. 3.8 (a)), présentent la même allure générale avec un maximum se déplaçant aux temps courts lorsque J_2 diminue. Pour des systèmes coopératifs, l'évolution de n_{HB} peut être analysée de la manière suivante. Tout d'abord, les fluctuations thermiques entraînent la nucléation de la phase stable BS, conduisant à l'apparition de paires HS-BS. Ces germes de nucléation énergétiquement défavorables, atteignent, grâce à des fluctuations favorables, une taille critique à partir de laquelle des domaines de molécules voisines dans l'état BS croissent. Le maximum de la fraction n_{HB} est atteint lorsque la longueur totale des interfaces séparant la phase moléculaire HS des domaines BS est maximale. Ensuite ces domaines coalescent et la longueur totale des interfaces HS-BS se réduit, jusqu'à disparaître complètement, entraînant évidemment la diminution de n_{HB} . Plus la valeur du couplage J_2 est élevée par rapport aux fluctuations thermiques, plus la taille critique des germes de nucléation est difficile à atteindre et son apparition tardive ; par conséquent, le maximum de la longueur totale des interfaces se présente à des temps plus longs. On peut également noter que la hauteur du maximum diminue avec J_2 , ce qui s'interprète de la manière suivante. Les couplages favorisent la formation de paires HS-HS et BS-BS, la taille des domaines est donc plus importante, conduisant à une diminution de la longueur des interfaces HS-BS et donc de la valeur maximale de n_{HB} . Par comparaison, les évolutions tempo-

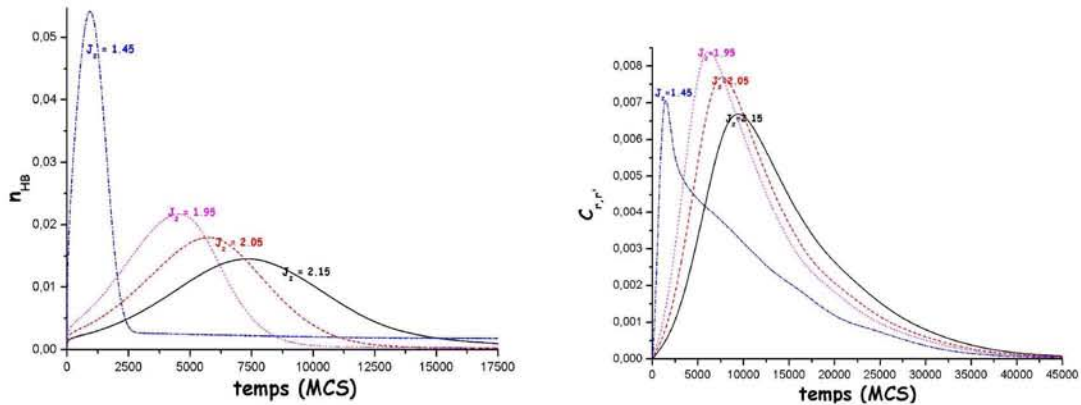


FIG. 3.8 – Evolution temporelle de (a) la fraction de paires HS-BS n_{HB} et (b) des corrélations spatiales du réseau $C_{r,r'}$ pour des valeurs couplages $1.45 < J_2 < 2.15$. Les autres valeurs de paramètres sont identiques à la Fig. 3.5.

nelles des corrélations spatiales de réseau sont représentées sur la Fig. 3.8 (b). Comme la fraction n_{HB} , $C_{r,r'}$ présente un maximum dont la position dépend de la valeur de J_2 . Ces maxima se situent d'une manière générale à des temps plus longs que pour la fraction n_{HB} , reflétant toujours le retard du réseau sur les changements d'état moléculaire. Des valeurs non nulles de $C_{r,r'}$ signifient la présence de distorsions élastiques dans le réseau. Les domaines de molécules de la phase stables BS se forment tout d'abord, les distorsions élastiques associées permettent la mise en place progressive de la phase cristallographique BS avec le paramètre de maille du réseau BS. La "clusterisation" de molécules BS précède la séparation de phase cristallographique, ce qui signifie qu'à un instant donné les domaines de molécules BS ne se superposent pas toujours avec la phase cristallographique BS. Le modèle anharmonique est donc capable de reproduire une différence en terme d'échelle de temps entre les composantes de spin et de réseau. La valeur maximale de $C_{r,r'}$ n'est clairement pas une fonction croissante du couplage J_2 , contrairement à ce qui a été observé pour n_{HB} , montrant un comportement non trivial de $C_{r,r'}$.

Les fonctions de corrélations spatiales n_{HB} et $C_{r,r'}$ sont représentées pour les faibles valeurs de J_2 sur les Fig. 3.9 (a) et (b) respectivement. La fraction de paires HS-BS n_{HB} suit systématiquement la même progression observée sur la Fig. 3.8 (a), le maximum se décale systématiquement vers des temps plus courts et sa valeur devient de plus en plus importante, lorsque J_2 diminue. Rappelons que les allures des courbes de relaxation de la fraction HS n_{HS} correspondantes sont de type mono-exponentielle, ce qui est caractéristique des matériaux faiblement coopératifs. Dans ce cas, la transformation de phase est gouvernée essentiellement par la nucléation de la phase thermodynamiquement stable sans l'apparition de domaines. Ceci explique que le pic devient de plus en plus élevé et étroit, la nucléation entraînant un nombre de paires HS-BS très important réparties uniformément dans le système, par rapport au phénomène de croissance de domaines, où les paires HS-BS ne se situent qu'aux interfaces de domaines de molécules. La fraction de paires mixtes n_{HB} ne s'annule pas au temps longs à cause de l'agitation thermique qui devient importante par rapport aux faibles interactions et qui élève la valeur à l'équilibre de la fraction HS n_{HS} . Le comportement des corrélations spatiales de réseau, représentées sur la Fig. 3.9 (b), est très différent de celui qui a été observé pour des valeurs fortes du couplage J_2 sur la Fig. 3.8 (b). En effet, le maximum de $C_{r,r'}$ qui était déjà présent pour des couplages forts, subsiste pour des valeurs faibles des couplages mais à des temps plus courts (à peine visible sur la Fig. 3.9, pour des temps $t \approx 1000\text{MCS}$). La valeur de ce maximum diminue avec la diminution de J_2 . Pour $J_2 \leq 0.95$, on observe l'apparition d'un second maximum à des temps de l'ordre de 7000 pas MCS. Sa présence doit être liée au mode d'apparition de la phase stable BS, qui est de plus en plus dominé par le phénomène de nucléation au fur et à mesure de la diminution du couplage J_2 . La déformation élastique engendrée par la nucléation est homogène dans le système, contrairement aux distorsion élastiques liées à la séparation de phase cristallographique qui se situent au niveau des parois de domaines. Ces parois de domaine correspondent à la relaxation progressive du paramètre d'ordre d'une phase structurale à une autre. Il est intéressant de représenter l'évolution avec J_2 du

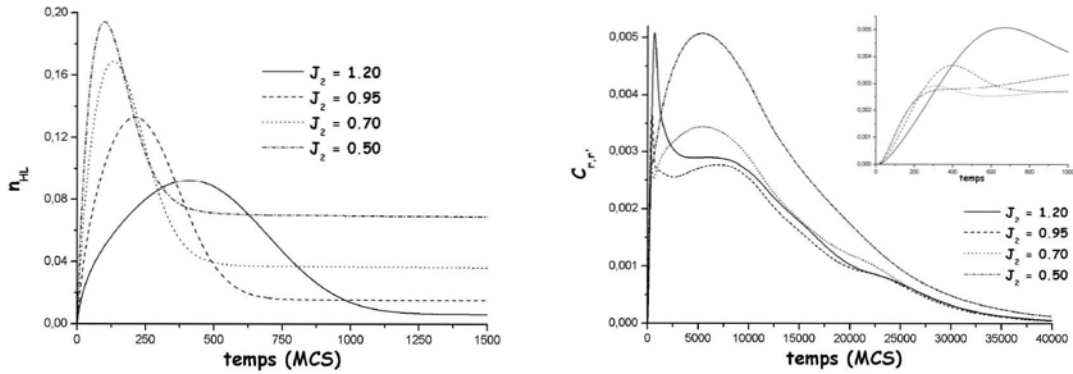


FIG. 3.9 – Evolutions temporelles de (a) n_{HB} et (b) de $C_{r,r'}$ pour des valeurs faibles de J_2 . L'insert de la figure (b) correspond à un zoom des courbes de corrélations spatiales aux temps courts $C_{r,r'}$ afin de visualiser les premiers maxima déjà présents pour des couplages de J_2 forts.

temps associé au maximum de n_{HB} et de $C_{r,r'}$ (celui qui est présent à toutes valeurs de J_2), notée respectivement τ_{spin} et $\tau_{lattice}$, qui peuvent être reliés d'une certaine façon à la durée de vie de l'état métastable observée d'un point de vue de la molécule et du réseau. En effet, le temps pour lequel le maximum de n_{HS} est atteint correspond, lorsqu'il y a formation de domaines de molécules, à la longueur maximale des interfaces qui séparent des domaines de molécules HS des domaines BS. La durée de vie de l'état métastable correspond au temps nécessaire pour qu'un germe de nucléation de la phase stable atteigne la taille critique à partir de laquelle il va pouvoir croître. cet instant se produit bien avant τ_{spin} . L'interprétation du maximum de $C_{r,r'}$ est plus difficile que celui de n_{HB} mais il peut être, à mon sens, également relié à la durée de vie de l'état métastable. τ_{spin} et $\tau_{lattice}$ décroissent très rapidement avec l'abaissement de J_2 (Fig. 3.10 (a)) et atteignent des valeurs proches de zéro pour $J_2 \leq 1.2$. En dessous de cette valeur, l'état HS devient instable et il n'y a plus de formation de domaines. Comme sur la Fig. 3.7, on note que également la diminution du couplage J_2 entraîne le découplage entre spin et réseau (Fig. 3.10 (b)).

Dans la suite, on étudie l'effet de la température sur la relaxation thermique dans le cas d'un couplage faible $J_2 = 0.5$ et d'un couplage fort $J_2 = 2.15$.

3.3.2 Matériau faiblement coopératif

Les Fig. 3.11 (a) et (b) présentent la relaxation de n_{HS} et r^{norm} après une trempe effectuée à différentes températures sur un matériau avec un couplage $J_2 = 0.5$, correspondant donc à un système faiblement coopératif. La grande différence entre les échelles de temps de la relaxation thermique des deux observables, nous a obligés à les représenter sur deux graphiques distincts. La forme des courbes de relaxation de

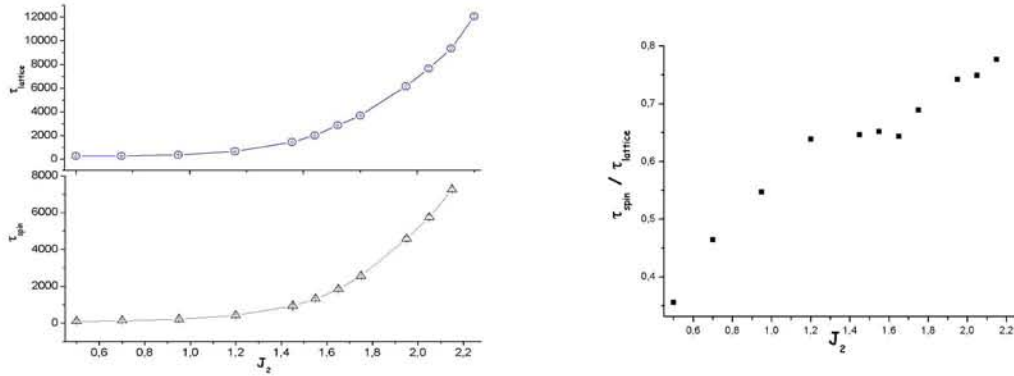


FIG. 3.10 – Evolution avec J_2 du temps correspondant au maximum des fonctions de corrélations spatiales et (b) du rapport $\tau_{spin}/\tau_{lattice}$.

la fraction HS est quasiment monoexponentielle à des températures élevées ($T = 2.8$), synonyme de la domination du phénomène de nucléation de la phase stable BS au sein du système. Elles semblent en revanche plus étirées à basse température. Les courbes de relaxation de r^{norm} sont très étirées et leurs allures dépendent également de la température. Le ralentissement de la dynamique est dû principalement à la température et au choix de dynamiques impliquant des énergies de barrière. En effet, si on s'intéresse à l'évolution temporelle de la configuration du système (spin+réseau) au cours de la relaxation thermique après une trempe à la température $T = 1.8$ (Fig. 3.12), on voit que comme prévue, l'apparition de la phase stable BS se fait par le phénomène de nucléation homogène : les spins BS nucléent sur l'ensemble du système sans former de domaines, entraînant avec un temps de retard la relaxation progressive et homogène du paramètre de maille.

Si on regarde l'évolution temporelle des énergies de barrière intermoléculaires E_{inter} représentées sur la Fig. 3.12, on observe qu'aux temps courts, la valeurs des énergies de barrière dans le système est élevée. Le réseau correspond à la phase HS, le retournement d'un spin HS→BS conduit à une molécule de configuration électronique BS dans un environnement structural défavorable HS. La nucléation des spins BS abaisse dans un premier temps ($t < 2480$) E_{inter} de manière progressive dans le système et permet la relaxation homogène des distances intersites. Lorsque le système est proche de l'équilibre thermodynamique, les énergies de barrière deviennent de nouveau importantes, elles correspondent à la conversion BS→HS qui devient très défavorable. A haute température, les fluctuations thermiques permettent de franchir aisément les barrières énergétiques alors qu'à basse température, elles gênent le retour à l'équilibre, conduisant à des relaxations plus étirées. Ce comportement correspond parfaitement à la tendance observée expérimentalement, à savoir que les queues de relaxation s'observent plutôt à basse température.

On peut le voir également en étudiant l'évolution de la largeur de la distribution des

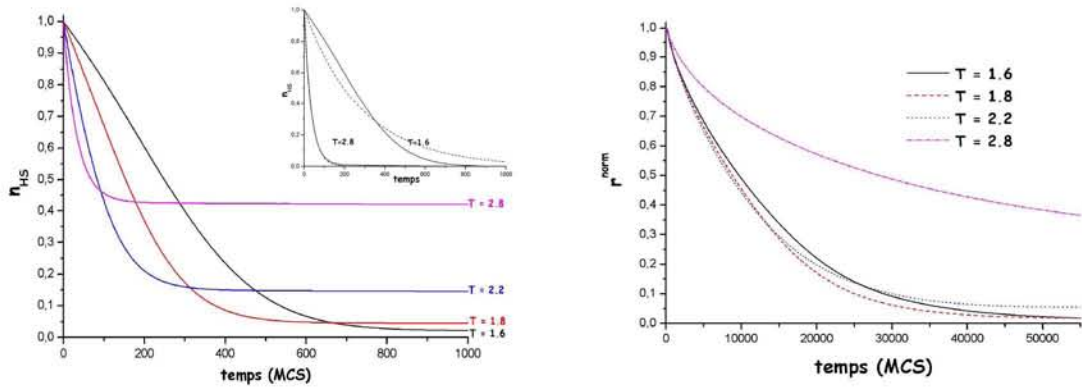


FIG. 3.11 – Evolution (a) de la fraction n_{HS} et (b) de la distance intersite moyenne r^{norm} pour différentes températures de trempe, dans le cas d'un couplage J_2 faible. L'allure de la relaxation de n_{HS} est de type mono exponentielle à haute température tandis qu'elle devient de type mono exponentiel étirée à plus faible température. L'insert représente un ajustement avec une fonction monoexponentielle (courbe en tirets) des courbes de relaxation (normalisées) pour la plus haute température ($T = 2.8$) et la plus basse température ($T = 1.6$) simulées. Alors que l'ajustement de la courbe représentant la trempe réalisée à $T = 2.8$ est correct, il est impossible à réaliser pour celle réalisée à $T = 1.6$, reflétant une déviation à la loi monoexponentielle pour les basses températures. Les autres valeurs de paramètres sont $J_0 = 1000$, $J_1 = 0.15$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$.

énergies de barrière au cours de la relaxation qui est représentée sur la Fig. 3.13 . A $t = 0$, toutes les énergies de barrière par site prennent la valeur $E_{inter} \approx 495$. Lorsque la nucléation de la phase BS commence, la distribution s'élargit vers des valeurs inférieures, car la configuration locale du réseau du système autour des sites qui ont nucléé devient défavorable, les molécules dans l'état BS étant séparées par des distances intersites supérieures à la distances d'équilibre $r^{norm} = 0$. L'abaissement progressif de E_{inter} favorise la relaxation du réseau, et de par le fait, la diminution de la largeur de la distribution de E_{inter} qui va se concentrer de nouveau vers des valeurs de barrière plus élevées ($E_{inter} \rightarrow 496$) , empêchant le retour à l'état HS. L'explication de l'existence d'une distribution d'énergie d'activation proposée par Hauser pour expliquer les écarts des courbes de relaxation à des relaxations purement exponentielles, se retrouve ici dans le modèle anharmonique dynamique. Le modèle de type Ising dynamique possédant une énergie de barrière constante, ne peut reproduire ce type de relaxation. On note également que le faible couplage réseau-spin ne peut induire un phénomène coopératif, l'abaissement local des énergies de barrière n'engendrant pas le changement d'état de molécules voisines.

L'évolution temporelle des fonctions de corrélations spatiales n_{HB} et $C_{r,r'}$ a également été déterminée pour les différentes températures de trempe sur la Fig. 3.14 (a) et (b).

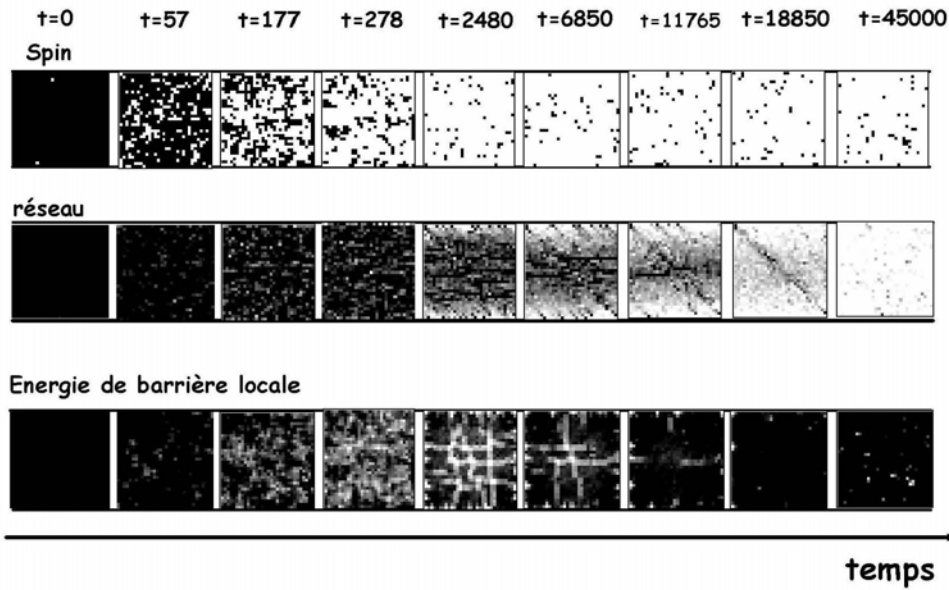


FIG. 3.12 – Evolution temporelle de la configuration de spin et du réseau au cours de la relaxation dans le cas d'un matériau faiblement coopératif à la température $T = 1.8$. Spin : L'état HS et BS correspond à la couleur noire et blanche respectivement ; Réseau : Les distances intersites des phases cristallographiques HS ($r^{norm} = 1$) et BS ($r^{norm} = 0$) sont représentées en noir et blanc respectivement. Les distances intermoléculaires intermédiaires ($0 < r^{norm} < 1$) sont représentées en dégradé de gris. Les énergies de barrière intermoléculaires locales $E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ sont également représentées en fonction du temps. La couleur noire (resp. blanche) correspond à des énergies de barrières élevées et (resp. faibles). Le dégradé de gris indique l'existence d'une distribution d'énergie de barrière dans le système.

L'augmentation de la température entraîne un décalage vers les temps courts et une augmentation de la valeur du maximum de la fraction de paires HS-BS n_{HB} car les fluctuations thermiques deviennent très importantes et facilitent le franchissement des barrières énergétiques. Le nombre moyen maximum de paires HS-BS est atteint plus rapidement et plus intense. La valeur de n_{HB} ne s'annule pas aux temps longs, à cause de la persistance de liaisons HS-BS du fait du faible couplage $J_2 = 0.5$ devant les effets de la température. Les corrélations de réseau $C_{r,r'}$ présentent toujours un premier maximum aux temps courts (voir section 3.3.1), peu visible sur la Fig. 3.14 (b), mais en revanche, la valeur du maximum ne semble pas suivre une évolution monotone avec la température du bain thermique.

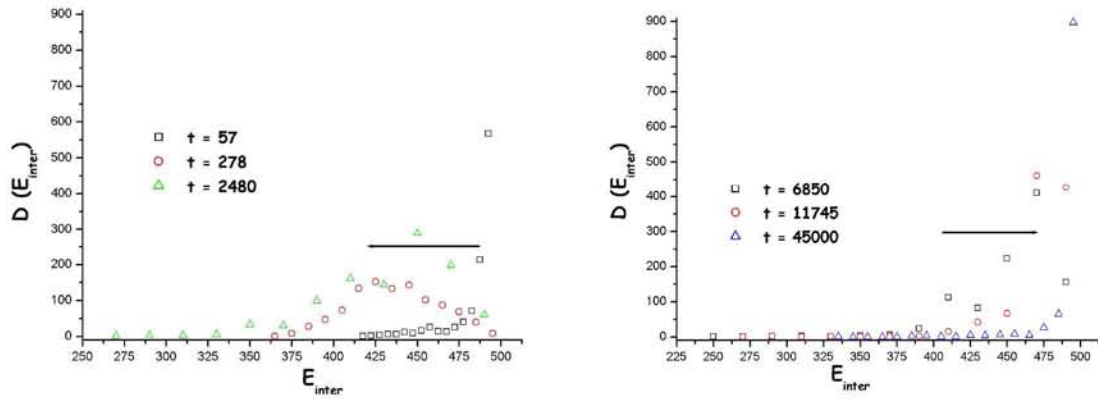


FIG. 3.13 – Evolution temporelle de la distribution des énergies de barrière E_{inter} lors de la relaxation thermique pour $J_2 = 0.5$. (a) $57 < t < 2480$: la distribution s'élargit progressivement vers des valeurs plus faibles de E_{inter} . (b) $6850 < t < 45000$ la largeur de la distribution diminue et rejoint des valeurs élevées.

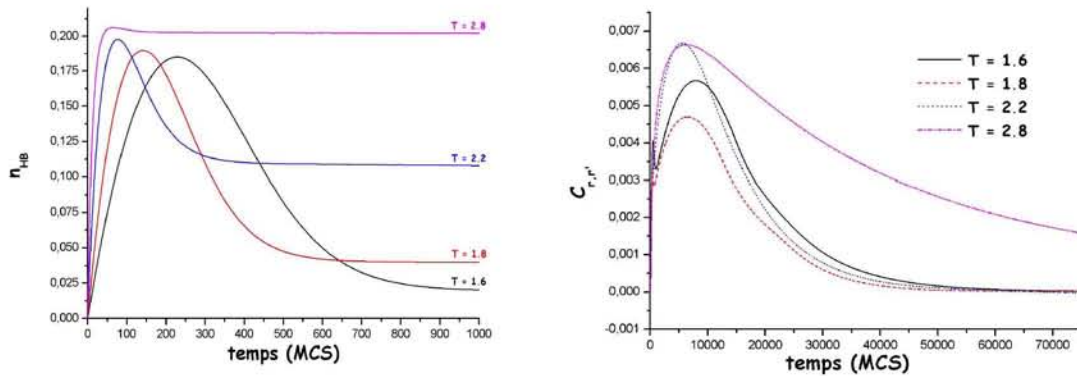


FIG. 3.14 – Evolution temporelle de (a) la fraction de paires HS-BS n_{HB} et de (b) la fonction de corrélation de réseau $C_{r,r'}$ pour différentes températures de trempe pour $J_2 = 0.5$.

Les temps de relaxation des deux variables ont été déterminés pour les différentes températures de trempe (Fig. 3.15 (a)). A toute température T , les deux temps de relaxation ne sont jamais du même ordre de grandeur, τ_{spin}^{relax} étant de l'ordre de la centaine de pas Monte Carlo alors que $\tau_{lattice}^{relax}$ varie d'environ ≈ 10000 à 30000 pas MC. Les dynamiques des deux variables semblent être indépendantes l'une de l'autre, car l'augmentation de $\tau_{lattice}^{relax}$ à des températures proches de la température d'équilibre T_{equ} n'affecte pas τ_{spin}^{relax} . Cette différence d'échelle de temps de relaxation est également confirmée sur la Fig. 3.15 (b) où est représenté le rapport des deux temps de relaxation $\tau_{spin}^{relax} / \tau_{lattice}^{relax}$. Celui-ci n'excède jamais la valeur de 0.03. Ces résultats traduisent encore

une fois la présence d'interactions spin-réseau très faibles.

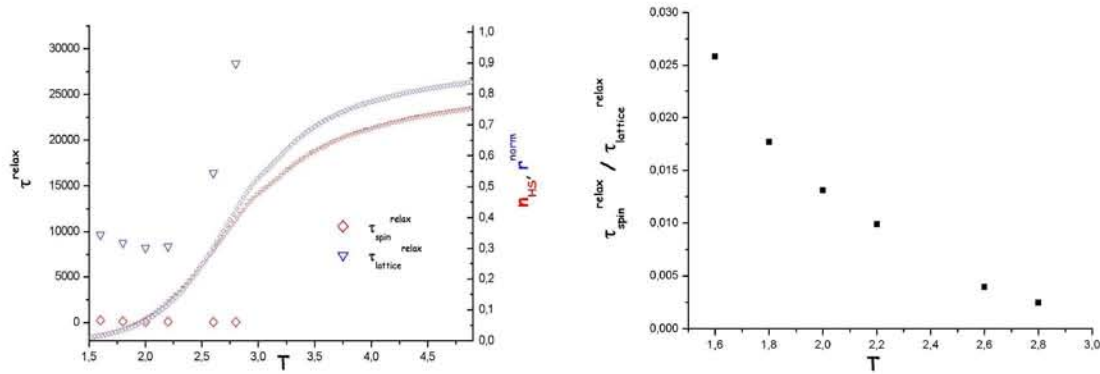


FIG. 3.15 – Evolution avec la température (a) des temps de relaxation de n_{HS} (τ_{spin}^{relax} , symbole : diamant) et de r^{norm} ($\tau_{lattice}^{relax}$, symbole : triangle inversé). Les temps de relaxation ont été mesurés lorsque n_{HS} (ou r^{norm}) atteint la valeur 0.5. Les évolutions thermiques graduelles des deux moyennes thermiques correspondant à $J_2 = 0.5$ sont reportées pour donner un repère aux différentes températures de trempe. (b) Evolution avec la température du rapport des temps de relaxation $\tau_{spin}^{relax} / \tau_{lattice}^{relax}$.

3.3.3 Matériau fortement coopératif

L'évolution de la relaxation thermique pour différentes températures de bain thermique dans le cas d'un système hautement coopératif est très différente d'un matériau avec de faibles interactions intermoléculaires. Les évolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et du paramètre de maille moyen r^{norm} pour $J_2 = 2.05$ sont représentées sur les Fig. 3.16 (a) et (b) pour différentes températures. Quelque soit la température, l'allure de la courbe de relaxation de la fraction HS n_{HS} a un caractère sigmoïdal, caractéristique de la présence d'une forte coopérativité donnant lieu au phénomène d'autoaccélération de la relaxation. Le réseau relaxe toujours en retard par rapport aux molécules mais à des échelles de temps qui permettent tout de même de les représenter sur un même graphique. En revanche les Fig. 3.16 (a) et (b) montrent deux tendances opposées pour les temps de relaxation en fonction de la température : la figure (a) (resp. (b)) montre que l'augmentation de la température conduit à une relaxation plus rapide (lente) des deux moyennes thermiques n_{HS} et r^{norm} . Pour mieux comprendre, l'évolution des temps de relaxation avec la température a été représentée sur la Fig. 3.17 (a). On constate que les temps de relaxation des spins τ_{spin}^{relax} et du réseau $\tau_{lattice}^{relax}$ augmentent lorsque le système est trempé à basse température et à des températures proche de la zone de bistabilité. Les origines de cette augmentation sont différentes. A faible température, les fluctuations thermiques sont très faibles devant la hauteur de l'énergie de barrière existant dans l'enthalpie libre. La probabilité de la franchir est

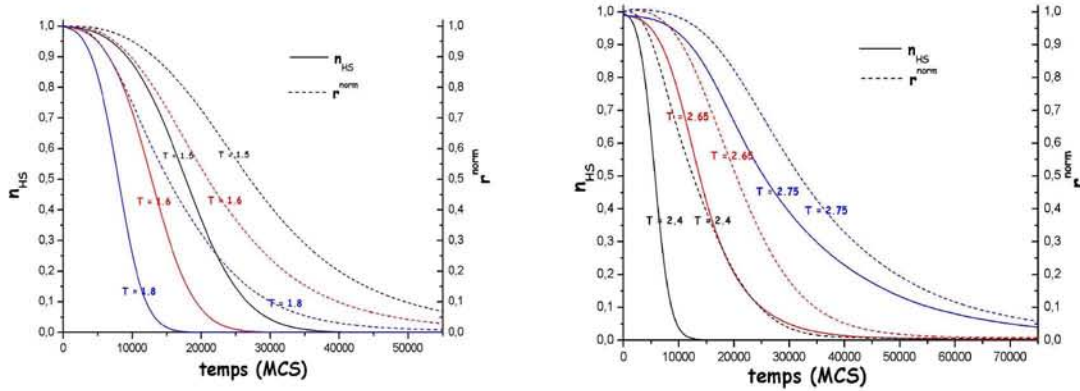


FIG. 3.16 – Evolution temporelle de la fraction HS n_{HS} (trait plein) et de la distance intersite moyenne r^{norm} (trait en pointillé) pour différentes températures de trempe dans le cas d'un couplage fort $J_2 = 2.05$. Les Fig (a) et (b) montrent deux comportements différents de la relaxation thermique avec la température de trempe.

donc très faible, par conséquence, le temps de retour à l'équilibre est élevé. Pour des températures trop faibles ($T \rightarrow 0$), les temps de relaxation divergent alors qu'en réalité, le retour à l'équilibre est toujours possible et se fait à l'aide de processus quantiques, par effet tunnel, que notre approche classique ne peut naturellement pas reproduire.

L'augmentation de τ_{spin}^{relax} et $\tau_{lattice}^{relax}$ est encore plus marquée lorsque la température de

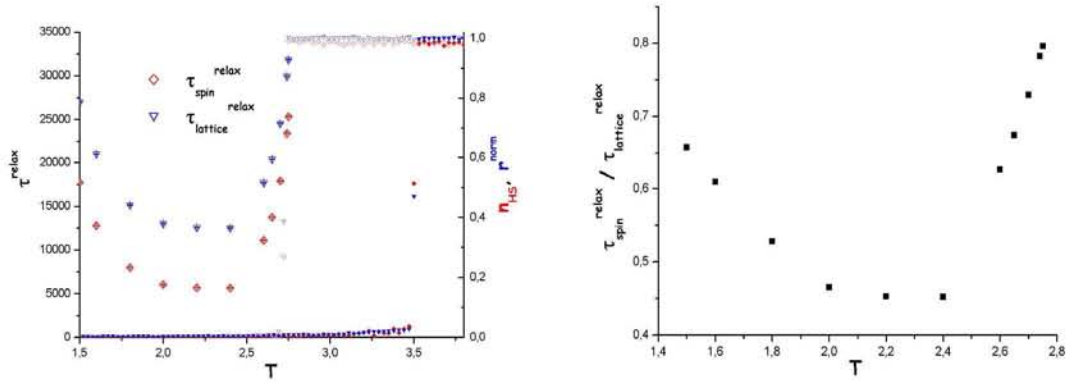


FIG. 3.17 – Evolution (a) des temps de relaxation des deux variables n_{HS} (symbole : diamant) et r^{norm} (symbole : triangle inversé) pour différentes températures de trempe dans le cas d'un couplage fort $J_2 = 2.05$. La transition de spin abrupte avec hystérésis est représentée pour donner un repère aux températures de trempe. Les temps de relaxation correspondent au temps de demi-vie. (b) Evolution du rapport des temps de relaxation avec les différentes température de trempe.

trempe approche la zone de bistabilité. En effet, à l'approche du cycle d'hystérésis, les deux minima de l'enthalpie libre correspondant à l'état HS ($n_{HS} = r^{norm} = 1$) et l'état BS ($n_{HS} = r^{norm} = 0$) sont très proches d'un point de vue énergétique et sont séparés par une barrière énergétique très importante. Les deux états sont donc sensiblement équivalents d'un point de vue énergétique. Il est très difficile de s'échapper d'un état pour rejoindre l'autre. Le rapport des temps de relaxation, représenté sur la Fig. 3.17 (b), montre qu'à basse température et surtout à des températures proches du cycle d'hystérésis, les temps de relaxation τ_{spin}^{relax} et $\tau_{lattice}^{relax}$ sont du même ordre de grandeur. Les interactions intermoléculaires couplent fortement les deux variables dans ces deux zones de températures. Ce rapport est de l'ordre de 0.6-0.7 à basse température (à comparer avec 0.03 de la section 3.3.2) et atteint la valeur extrême de 0.8 pour des températures proches de la zone de bistabilité. Il est important de se rappeler de l'approximation qui a été faite pour les dynamiques Monte Carlo distinctes pour les deux variables, basée sur l'hypothèse d'échelles de temps caractéristiques différentes entre les variables de spin et de position. Or à ces températures, spins et réseau relaxent en même temps, ce qui montre la limite de cette approximation. Pour l'étude de la relaxation thermique proche de ces températures, les deux variables devraient être couplées dans la dynamique. A des températures intermédiaires ($2 < T < 2.4$ sur la Fig. 3.17 (b)), les spins et les variables de distorsion sont moins couplés, le rapport des temps de relaxation étant situé entre 0.3 et 0.4.

Il est instructif de comparer l'évolution temporelle de l'état d'un système après une trempe à basse température ($T = 1.5$) à celle effectuée à une température intermédiaire ($T = 2.4$). Les configurations instantanées de spin et du réseau à différents instants au cours de la relaxation thermique après une trempe à $T = 1.5$ sont représentées sur la Fig. 3.18. Comparons-les tout d'abord au cas du matériau faiblement coopératif étudié dans la section précédente. L'allure de l'état du système est complètement différente dans le cas d'un matériau faiblement coopératif, comme on l'avait déjà constaté dans l'étude des propriétés à l'équilibre dans le chapitre 2. On constate tout d'abord la nucléation de molécules dans l'état BS (blanc) qui vont ensuite former des petits domaines ($t = 9350$) dans lequel la phase cristallographique BS ($r^{norm} = 0$) s'installe progressivement avec un temps de retard. Ces domaines croissent, entraînant la séparation de phase hétérogène avec la présence de la phase structurale HS (noir) et BS (blanc) au même instant dans le système. Comme à l'équilibre thermodynamique, des parois domaines séparant les deux phases cristallographiques (dégradé de gris) apparaissent et correspondent à une relaxation progressive des distances intersites entre la phase avec le paramètre de maille HS et celle avec le paramètre de maille BS. Les domaines de molécules voisines dans le même état ne se superposent pas toujours avec les phases cristallographiques correspondantes. Les origines proviennent essentiellement de la vitesse de croissance de la phase structurale BS par rapport à celle de formation de clusters de molécules BS qui sont très différentes et de l'existence de ces parois de domaines qui ont une certaine épaisseur avec des distances intermédiaires entre les deux phases structurales. On peut observer également la présence d'une zone où les distances intersites diminuent alors que toutes les molécules sont encore dans l'état HS ($t = 14950$).

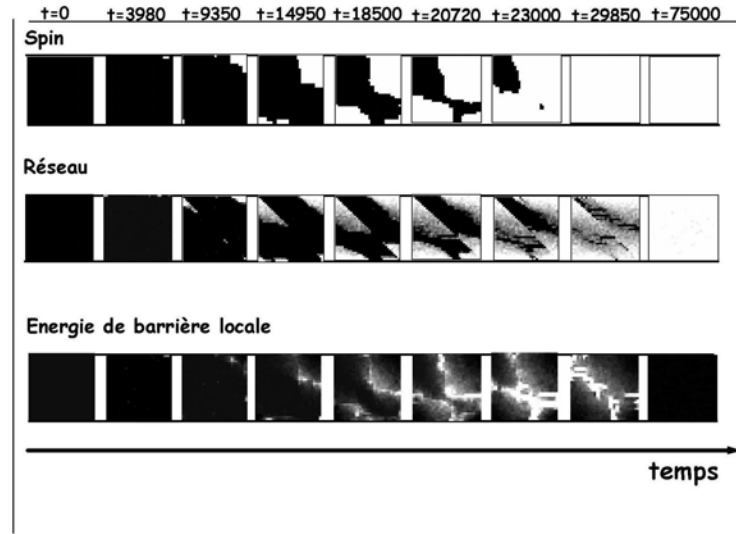


FIG. 3.18 – Evolution temporelle de la configuration de spin et du réseau après une trempe à basse température ($T = 1.5$) pour une valeur de couplage $J_2 = 2.05$. Les énergies de barrière locale $E_{inter}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ sont également représentées. Le code des couleurs est le même que dans le cas de la Fig. 3.12 de la section 3.3.2. La situation est différente par rapport au cas d'un matériau faiblement coopératif présenté dans la section 3.3.2.

On peut supposer que la contraction locale du cristal entraîne une succession de dilatation et contraction du réseau, indépendamment de l'état de spin. Ce phénomène peut être attribué à la nature longue portée des interactions élastiques ([88]). On constate qu'aux temps courts, les énergies de barrière sont élevées (représentées en noire sur la Fig. 3.18) du fait de la forte coopérativité entre les molécules HS qui s'opposent à la nucléation de la phase stable BS. Lorsque les domaines de molécules BS se forment, les valeurs des énergies de barrière E_{inter} s'abaissent au niveau des parois (dégradé de gris.), conduisant à la croissance de ces domaines et à une accélération du processus de transformation de phase. Les énergies de barrière sont élevées au sein des deux phases HS et BS, ce qui explique que la relaxation thermique se fasse par le mouvement des parois, contrairement au cas faiblement coopératif où l'abaissement des énergies étaient quasiment uniforme dans le système.

De la même manière, l'évolution temporelle de l'état du système (spin+réseau) après une trempe à la température $T = 2.4$, est représentée sur la Fig. 3.19. La situation est très similaire au cas de la trempe effectuée à la température $T = 1.5$ pour des temps courts. Les molécules BS apparaissent par nucléation ($t = 1700$) puis elles forment des domaines ($t = 4200 \rightarrow 11250$). La phase cristallographique BS commence à s'installer dans les clusters de molécules ($t = 6000$) et une séparation de phase est observée.

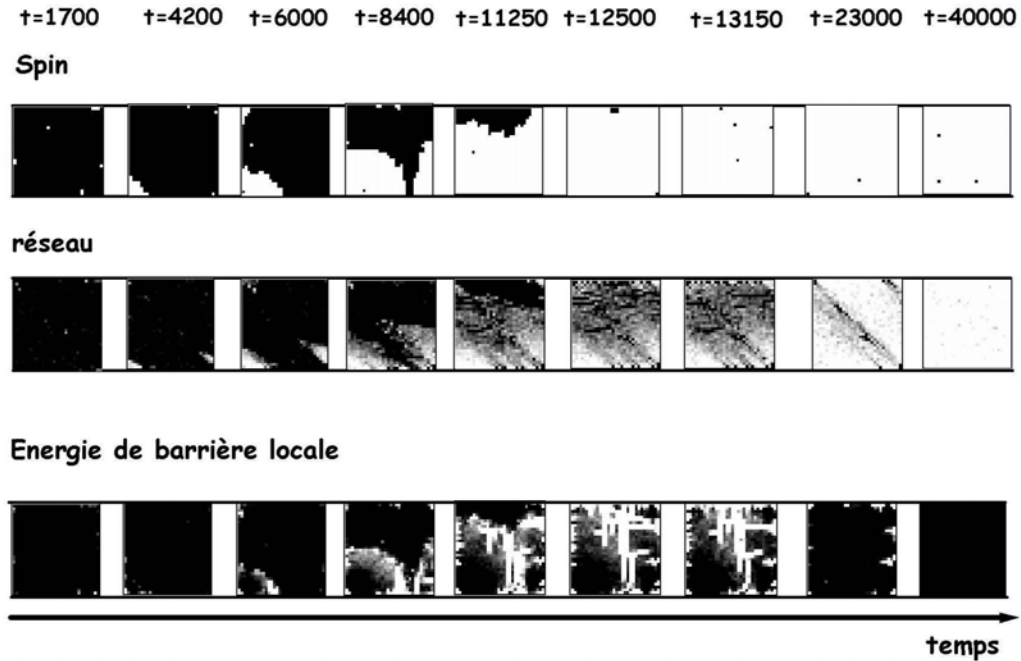


FIG. 3.19 – Evolution temporelle des configurations de spin et du réseau au cours d’une relaxation thermique après une trempe à la température $T = 2.4$ avec un couplage de $J_2 = 2.05$.

Pour $t = 12500$, toutes les molécules sont converties à l’état BS. Le réseau relaxe alors de nouveau de manière uniforme dans le système et la séparation de phase structurale devient plus floue. On peut supposer que si la décorrélation temporelle entre les spins et les variables de réseau est encore plus importante, les molécules seront toutes converties dans l’état BS, avant même que le réseau ait commencé à réagir et aucune séparation de phase cristallographique ne sera plus visible, malgré la forte coopérativité régnant au sein du système. Les molécules apparaîtront sous la forme de domaines, mais à des échelles de temps trop rapides par rapport au réseau. Or on ne peut observer expérimentalement par mesures de diffraction que les changements structuraux. On voit clairement que domaines de molécules ne sont pas synonymes de séparation de phase structurale dans l’étude des cinétiques hors de l’équilibre. La séparation de phase n’apparaît que dans le cas de système fortement coopératif mais cette condition n’est pas suffisante. Les paramètres extérieurs jouent également un rôle très important comme par exemple ici la température de trempe. Nous verrons que ceci est encore plus souvent vérifié dans le cas de la photoexcitation où un autre paramètre de contrôle externe vient s’ajouter : l’intensité du faisceau incident.

3.4 Photoexcitation

3.4.1 Introduction du processus optique dans la dynamique

Dans cette section, la modélisation des processus de photo-excitation, en particulier de la cinétique de peuplement de l'état métastable HS à basse température (effet LIESST) est étudiée. On reprend ici l'approche réalisée par Boukheddaden et coll [81] pour tenir compte de la contribution des processus photo-induits dans le modèle de type Ising dynamique. Un traitement exact et rigoureux aurait requis la connaissance de l'hamiltonien total, i.e. l'hamiltonien du système (spin+réseau) et du champ électromagnétique ainsi que le terme d'interaction du rayonnement avec la matière. Ce dernier est encore très mal connu. C'est pourquoi on se limitera ici à l'utilisation d'une dynamique phénoménologique : on introduit "simplement" un terme additionnel dans les taux de transition afin de tenir compte des processus optiques. On suppose ici que le champ électromagnétique n'affecte que le changement de l'état moléculaire, donc le spin fictif, favorisant la transition BS→HS. Dans cette approche, seul le taux de transition des spins W_{spin} est modifié. Ce dernier s'écrira comme la somme de deux probabilités de transition correspondant à deux processus, d'origine thermique et optique. Le taux de transition total s'écrit alors sous la forme :

$$W_{spin}(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i) = \frac{1}{\tau_{spin}^{scale}} e^{\beta \mathcal{H}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})} + \frac{I_0 S}{2} (1 - \sigma_i), \quad (3.14)$$

où on reconnaît le terme correspondant au processus thermique étudié dans la section précédente. Le second terme est le terme décrivant le processus de photoexcitation. I_0 est l'intensité du faisceau incident identique partout dans le système et S la section efficace d'absorption, tenant compte également de l'efficacité quantique du processus. L'écriture du taux de transition total sous la forme de la somme 3.14 est basée sur un certain nombre d'hypothèses. On constate tout d'abord que le terme optique décrit un processus d'excitation à une molécule. En effet, aucun caractère coopératif des mécanismes photoinduits n'avait été mis en évidence dans les composés à transition de spin. Pour ce dernier cas, il deviendrait nécessaire de tenir compte de l'interaction entre les distorsions structurales et les processus de photoexcitation, ce qui reviendrait à modifier le taux de transition des vecteurs position du réseau, W_{elast} . Il faudrait alors introduire les relaxations du réseau associées avec les excitations locales. La section efficace S devrait être définie localement et être dépendante de la configuration microscopique de spin et du réseau $(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$. Cet effet de coopérativité photoinduite appelé "l'effet domino" est négligé dans cette étude, la section efficace étant une constante dans le terme optique. Le terme non linéaire ne pourra provenir que du processus thermique. D'autre part, l'equ. 3.14 montre l'absence de couplages entre les processus thermique et optique, signifiant que le faisceau de lumière n'échauffe (i.e. modifie localement la température) pas le système. On considère également que les échelles de temps entre les deux processus sont très différentes, de la même manière que l'on a découplé la dynamique des spins et du réseau. Les processus de photoexcitation peuvent être vus

comme instantanés.

On s'intéressera dans la suite à étudier le modèle anharmonique dynamique avec les effets de la photo-excitation en analysant deux cas opposés comme précédemment, i.e. pour un couplage faible $J_2 = 0.5$ et fort $J_2 = 2.15$. Les effets de la valeurs de l'intensité I_0 (S reste constant et fixé à 1) sur les cinétiques de peuplement de l'état métastable HS lors de la photoexcitation seront analysés à une "basse température" $T = 1.5$. D'un point de vue pratique, la procédure de simulation sera la suivante : on prépare le système dans une configuration BS ($n_{HS} = r^{norm} = 0$) et à $t = 0$ le système est à la fois trempé à la température du bain thermique T et soumis à une irradiation lumineuse d'intensité I_0 . Les différentes moyennes thermiques sont effectuées sur 20000 configurations initiales indépendantes.

3.4.2 Matériau faiblement coopératif

Les évolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et de la distance intersite moyenne r^{norm} durant le processus de photoexcitation sont représentées sur la Fig. 3.20 pour différentes intensités I_0 du faisceau incident, à basse température $T = 1.5$ et dans le cas d'une faible valeur de couplage, $J_2 = 0.5$. Au vue de l'évolution, de n_{HS} , le changement

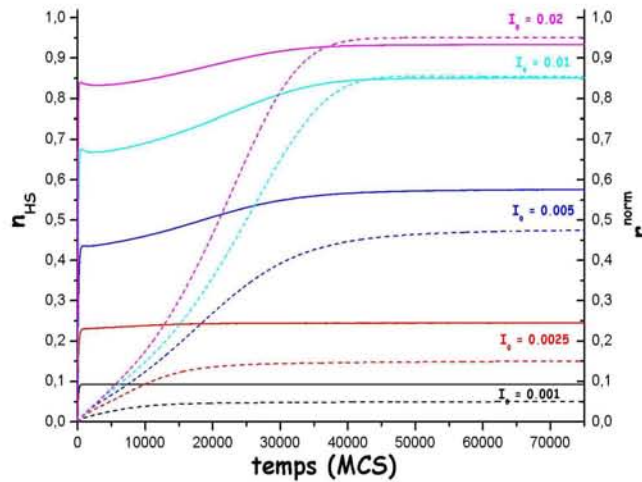


FIG. 3.20 – Evolutions temporelles de n_{HS} (trait continu) et r^{norm} (trait en pointillé) durant la photoexcitation pour différentes valeurs d'intensité I_0 , ($T = 1.5$) et pour $J_2 = 0.5$.

d'état moléculaire pour atteindre la valeur "d'équilibre dynamique" sous lumière est extrêmement rapide (presque instantané) par rapport à l'augmentation du paramètre de maille moyen du réseau r^{norm} et ceci quelque soit la valeur de I_0 . Le réseau ne commence à se distordre de manière significative qu'à partir du moment où n_{HS} atteint la valeur stationnaire. Les deux variables évoluent à des échelles de temps complètement

différentes du fait d'un couplage spin-réseau faible. Le changement d'état magnétique se fait uniquement par le phénomène de nucléation de la phase métastable HS. Le réseau se dilate de manière progressive, uniforme et homogène dans le système, conduisant à la présence d'un unique paramètre de maille dans l'échantillon. Aux temps longs, le système atteint un état photostationnaire où la photoexcitation est compensée par le retour induit par les fluctuations thermiques. Les distances intersites s'accommodent ensuite en fonction de la valeur de n_{HS} . Ce résultat a deux origines : le caractère linéaire et non coopératif (découplé d'interaction avec les distorsions locales du réseau) du terme associé au processus optique dans le taux de transition de spin de l'Equ. 3.14 et des faibles interactions élastiques intermoléculaires. Par conséquent, les molécules seront converties de manière quasi indépendantes. On constate que la fraction HS dans l'état photostationnaire augmente avec I_0

Les évolutions temporelles de la fraction moyenne de paires voisines HS-BS n_{HB} pour différentes intensité I_0 (Fig. 3.21 (a)) atteignent des maxima très piqués aux temps courts (quasi invisible) puis relaxent de manière plus ou moins prononcée vers la valeur "d'équilibre". Pour des intensités fortes ($I_0 = 0.02$ ou $I_0 = 0.01$), la relaxation de n_{HB} est bien visible, correspondant au fait que la conversion du système est presque complète. Pour tous les autres cas, le peuplement de l'état métastable est très incomplet. On assiste donc dans un premier temps à la formation de paires HS-BS et dans un deuxième temps, la stagnation à de faibles valeurs de n_{HS} conduit à une stabilisation des paires mixtes au sein du système. Les évolutions temporelles des fonctions de

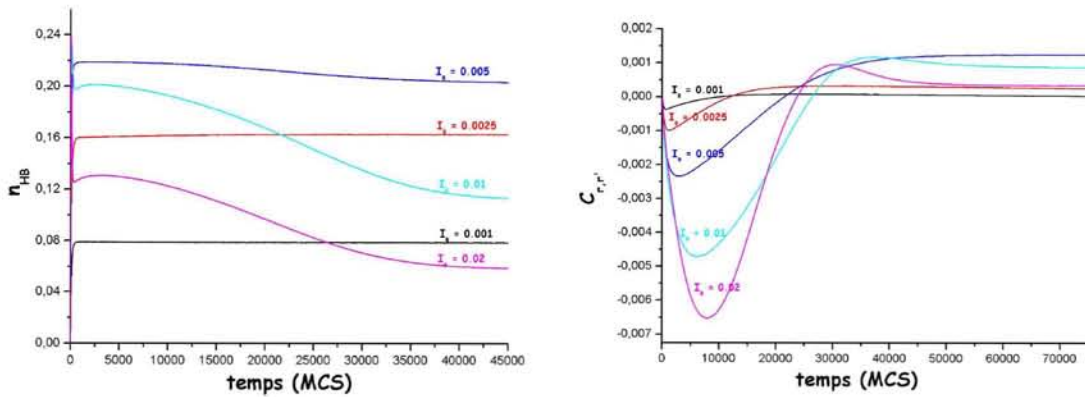


FIG. 3.21 – Evolutions temporelles des fonctions de corrélations spatiales pour différentes valeurs de l'intensité du faisceau incident I_0 à basse température $T = 1.5$ et dans le cas d'un matériau faiblement coopératif ($J_2 = 0.5$) : (a) fraction moyenne de paires mixtes HS-BS n_{HB} et (b) fonctions de corrélation de réseau $C_{r,r'}$.

corrélations spatiales associées au réseau $C_{r,r'}$ pour différentes intensités I_0 , représentées sur la Fig. 3.21 (b), présentent des allures complètement différentes de celles qui avaient été observées lors de la relaxation thermique dans la section précédente. Quelque soit l'intensité du faisceau incident, $C_{r,r'}$ oscille autour de la valeur nulle en devenant suc-

cessivement négative puis positive avant d'atteindre une valeur stationnaire. L'instant t correspondant au minimum négatif, ainsi que l'intensité de ce minimum augmente avec la valeur de I_0 . L'origine de ce résultat n'est pas claire, elle peut être attribuée à des distorsions qui sont en moyenne lentes devant la rapidité du changement d'état moléculaire dans l'ensemble du réseau, ce qui expliquerait que l'augmentation de l'intensité I_0 accentue le phénomène. La distance intersite moyenne quadratique $\langle r \rangle^2$ augmente plus rapidement que la moyenne des distorsions locales du réseau $\langle r_k r_l \rangle$. Lorsque le système atteint l'état stationnaire, i.e. lorsque n_{HS} et r^{norm} deviennent indépendantes du temps, les fonctions de corrélation $C_{r,r'}$ ne s'annulent pas toujours, notamment pour I_0 de valeur intermédiaire ($I_0 = 0.005$ et 0.01), signifiant qu'il existe encore des contraintes élastiques locales.

3.4.3 Matériau fortement coopératif

La modélisation du peuplement de l'état photoinduit pour un composé fortement coopératif ($J_2 = 2.15$) à l'aide du modèle anharmonique dynamique, est représentée sur la Fig. 3.22 pour différentes valeurs de I_0 . Comme pour le cas d'un matériau faiblement coopératif, plus l'intensité lumineuse I_0 augmente et plus le peuplement de l'état métastable est rapide. Toutefois, les évolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et de r^{norm} sont complètement différentes par rapport à celles reportées dans la section 3.4.1. En effet, on observe que n_{HS} et r^{norm} restent quasi nulles pour des temps courts, ce qui correspond au temps d'incubation observé expérimentalement. Il est connu que

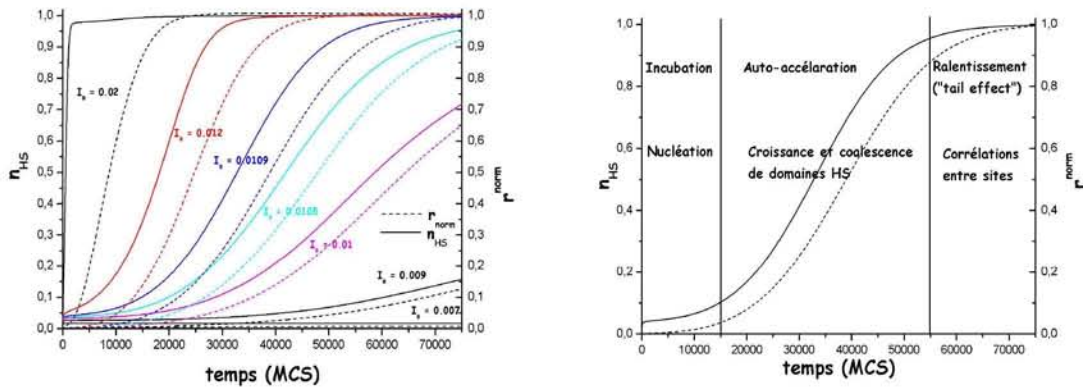


FIG. 3.22 – (a) Evolutions temporelles de n_{HS} (traits pleins) et r^{norm} (traits pointillés) durant le peuplement de l'état métastable pour différentes valeurs d'intensité lumineuse I_0 , à basse température ($T = 1.5$) dans le cas d'un matériau fortement coopératif ($J_2 = 2.15$). (b) Représentation des différentes étapes au cours de la photoexcitation dans le cas d'un matériau fortement coopératif.

cet effet provient d'interactions molécules-réseau fortes qui empêchent la nucléation

et la croissance de la phase métastable HS dans la matrice hôte BS. Plus l'intensité du faisceau incident est élevée devant les interactions intermoléculaires, plus ce temps d'incubation sera court, ce qui est bel et bien observé sur la Fig. 3.22 (a). Lorsque le temps d'incubation est atteint, les germes de nucléation atteignent la taille critique à partir de laquelle des domaines de la phase métastable croissent et la photoexcitation s'accélère. Aux temps longs, les courbes ralentissent à cause des interactions à courte portée ayant pour origine les corrélations existantes entre deux sites proches voisins. Il est intéressant de noter que pour le cas fortement coopératif, la coopérativité s'oppose en quelque sorte à la photo conversion car pour une intensité identique l'état photostationnaire correspond toujours à des valeurs plus élevées de n_{HS} et r^{norm} dans le cas faiblement coopératif. Par exemple pour $I_0 = 0.007$, aucune photoconversion ne s'opère dans le cas fortement coopératif. Les différentes étapes de la photoexcitation sont indiquées sur la Fig. 3.23 (b) dans le cas fortement coopératif. Ces résultats, montrant l'effet de la coopérativité sur l'allure des courbes de photoexcitation, ont déjà été reproduites avec l'étude du modèle de type Ising dynamique au moyen du paramètre d'interaction constant. Le modèle anharmonique nous permet d'accéder à l'évolution du paramètre de maille moyen. Il est intéressant de définir et d'analyser les temps caractéristiques de photoexcitation (τ_{spin}^{relax} et $\tau_{lattice}^{relax}$) des deux moyennes thermiques en fonction de l'intensité du faisceau exciteur (Fig. 3.23). Comme on pouvait déjà le constater sur la Fig. 3.22 (a), le réseau réagit toujours en retard par rapport aux molécules. Dans le cas de la photoexcitation, ceci provient du fait que ce sont les molécules qui sont affectées par le faisceau lumineux incident, du fait du choix du taux de transition et que les distorsions élastiques locales sont la conséquence de l'augmentation de volume de la molécule à la transition BS→HS. Les temps caractéristiques associées à la molécule τ_{spin}^{relax} et au réseau $\tau_{lattice}^{relax}$ diminuent avec l'augmentation de l'intensité I_0 . On observe également que le rapport $\tau_{spin}^{relax} / \tau_{lattice}^{relax}$ diminue avec les valeurs croissantes de I_0 . A faible valeur de I_0 , ce rapport tend vers 0.9, signifiant que le changement d'état moléculaire se déroule sur la même échelle de temps que la dilatation du réseau et les remarques faites dans la section 3.3.3 concernant la validité de notre approximation de taux de transition distincte pour les deux variables s'appliquent également ici. Pour des valeurs très fortes de I_0 (≈ 0.02), les molécules ont toutes été converties dans l'état métastable HS alors que le réseau n'a pas eu le temps de réagir. La Fig. 3.24 représente les évolutions temporelles des configurations instantanées de spin et du réseau pour $I_0 = 0.02$. Les molécules transitent très rapidement vers l'état métastable HS ($n_{HS} \approx 1$ à $t = 1400$) par le phénomène de nucléation puis de croissance de domaines de molécules voisines dans le même état. Le réseau commence seulement à se dilater de manière significative pour $t = 5000$. L'augmentation des distances intersites se produit de manière homogène et sans qu'aucun phénomène de séparation de phase structurale ne soit visible, puisque les variables de position ne "voient" plus que des molécules dans l'état HS. Cet exemple montre bien que le fait qu'un matériau possède des interactions intermoléculaires très fortes, n'est pas une condition suffisante pour observer une séparation de phase cristallographique et que les paramètres de contrôle externes jouent un rôle crucial. La température T ou l'intensité

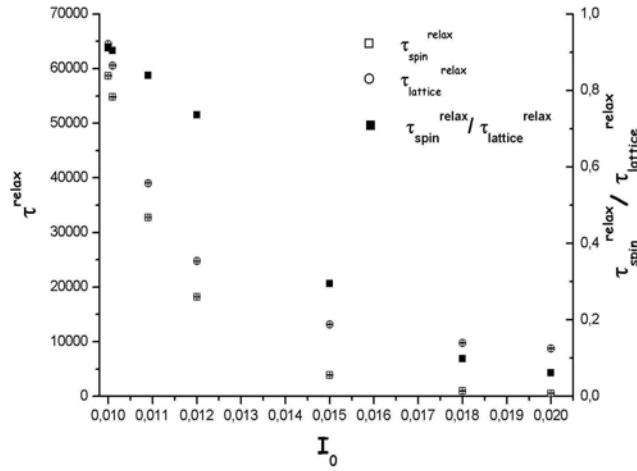


FIG. 3.23 – Dépendance avec l'intensité I_0 des temps caractéristiques de photoexcitation vers l'état stationnaire de la fraction HS τ_{spin}^{relax} et du réseau $\tau_{lattice}^{relax}$ et du rapport de ces deux temps $\tau_{spin}^{relax} / \tau_{lattice}^{relax}$. L'augmentation de I_0 entraîne une diminution des temps de relaxation des deux variables. Pour de grandes valeurs de l'intensité incidente I_0 , spins et variables de positions sont décorrélés temporellement. Les temps de relaxation correspondent à l'instant où la fraction HS a atteint $n_{HS} = 0.5$ et $r^{norm} = 0.5$.

lumineuse I_0 permettent de décorréler temporellement ou non les spins et les variables de réseau. Dans le cas d'un matériau faiblement coopératif, les faibles interactions intermoléculaires conduisent à la décorrélation des deux variables quelque soit la valeur des paramètres de contrôle. Dans ce cas, les molécules apparaissent uniquement par le phénomène de nucléation et il n'y aura jamais de séparation de phase structurale. Dans le cas de matériaux fortement coopératifs, les interactions spin-réseau couplent fortement les deux variables. Lorsque celles-ci sont corrélées temporellement, les paramètres de maille HS et BS ont le temps de s'installer dans les domaines de molécules HS ou BS respectivement. On assistera à une séparation de phase hétérogène d'un point de vue à la fois moléculaire et structural. Le développement, ainsi que la vitesse de croissance de la phase structurale dans les domaines moléculaires reste encore un point à éclaircir. Lorsque les deux variables sont décorrélées temporellement, on aura une séparation de phase moléculaire, mais aucune séparation de phase cristallographique ne sera observée. La cinétique de croissance des phases cristallines, gouvernée par les paramètres de contrôle extérieures, apparaît au moins aussi importante que le caractère fortement coopératif du matériau. Ceci constitue un des résultats les plus importants sur l'étude du modèle anharmonique que le modèle de type Ising ne pouvait pas reproduire, puisque celui-ci s'intéressait à la formation de domaines de molécules voisines dans le même état. L'importance du stimulus externe sur les mesures expérimentales de diffraction pourront donc être appréhendée avec le modèle anharmonique. Ce sera

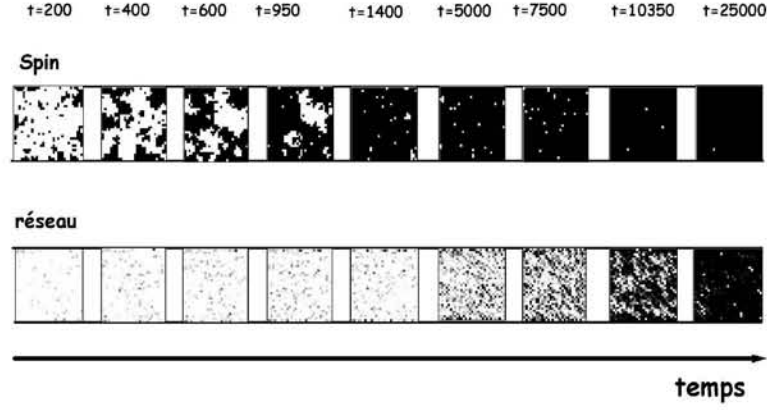


FIG. 3.24 – Evolutions temporelles des configurations de spin et de réseau durant le peuplement de l'état métastable HS pour une intensité lumineuse forte $I_0 = 0.02$, à basse température $T = 1.5$ et pour une couplage $J_2 = 0.02$. Le code des couleurs est le même que pour la Fig. 3.12.

l'objet du chapitre suivant.

Les évolutions temporelles des fonctions de corrélations durant le peuplement de

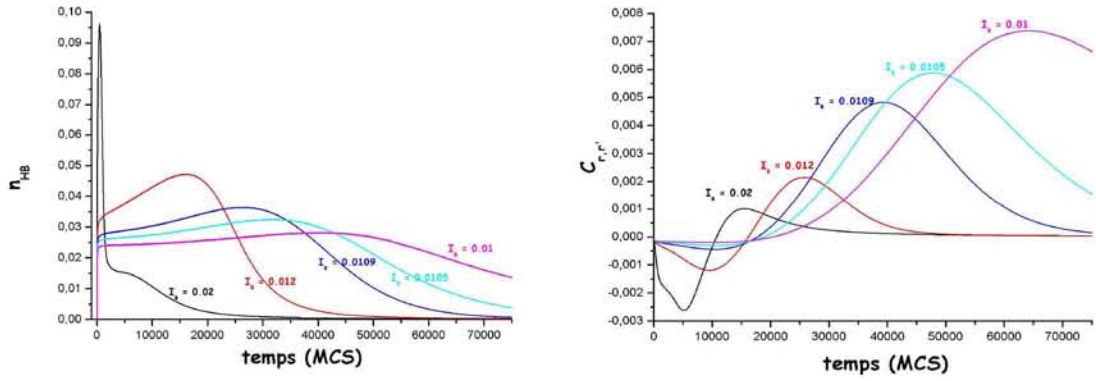


FIG. 3.25 – Evolutions temporelles de (a) la fraction moyenne de paires mixtes n_{HB} et (b) des corrélations de réseau $C_{r,r'}$ durant la photoexcitation et pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse I_0 .

l'état métastable HS dans le cas d'un matériau fortement coopératif ($J_2 = 2.15$) sont

représentées sur les Fig. 3.25 (a) et (b). La fraction de paires HS-BS n_{HB} possède une valeur maximum qui se décale vers les temps courts, en augmentant l'intensité I_0 . Comme dans le cas de la relaxation thermique pour des systèmes avec un fort couplage intermoléculaire, une valeur non nulle de n_{HB} correspond d'abord au phénomène de nucléation puis de croissance de domaines de la phase métastable. Le maximum de n_{HB} correspond toujours à l'instant où la longueur des interfaces séparant les phases de molécules HS et BS est maximale. Lorsque les domaines moléculaires HS coalescent, la longueur de ces interfaces diminue et donc la fraction n_{HB} . La Fig. 3.25 (a) montre qu'une augmentation de I_0 conduit à une augmentation de la longueur des interfaces HS-BS et donc à une diminution de la taille des domaines moléculaires. Quant aux fonctions de corrélations spatiales de réseau $C_{r,r'}$, on retrouve le minimum négatif très marqué aux temps courts pour de fortes valeurs de l'intensité lumineuse I_0 . Comme dans le cas du système faiblement coopératif, ce minimum provient d'une décorrélation temporelle des variables de spin et de réseau.

3.4.4 Effet seuil avec le modèle anharmonique dynamique

La réponse du système à l'application d'une intensité lumineuse I_0 , renseigne sur la nature et la force des interactions intermoléculaires. En effet, dans les sections précédentes (sec. 3.4.2 et 3.4.3), on a constaté que la réponse d'un système faiblement coopératif (Fig. 3.20) était radicalement différente d'un système fortement coopératif (Fig. 3.22) dans le cas du modèle anharmonique. La Fig. 3.26 compare ces deux cas étudiés précédemment. Chaque point correspond à la valeur moyenne de n_{HS} et de r^{norm} prise à $t = 75000$ (voir explication de la simulation sur la Fig. 3.26) et pour une intensité I_0 , cela correspond à l'état photostationnaire en quelque sorte. Pour un faible couplage $J_2 = 0.5$, l'évolution de n_{HS} et r^{norm} en fonction de l'intensité appliquée est graduelle. Les faibles interactions spin-réseau et le caractère linéaire de la partie photo excitation contenue dans le taux de transition conduisent à un comportement quasi indépendant des molécules et aucune effet seuil n'est observé dans ce cas. Il en est tout autrement dans le cas d'un couplage fort $J_2 = 2.15$. En effet, les deux moyennes thermiques n_{HS} et r^{norm} transitent brutalement de valeurs quasi nulles à des valeurs proches de 1, correspondant à un peuplement complet de l'état métastable. Ce comportement non linéaire a pour origine la présence de très fortes interactions intermoléculaires. En effet, lorsque l'intensité I_0 est trop faible, les interactions élastiques couplent les molécules et s'opposent à la transition BS→HS et par conséquent à la dilatation du réseau. À partir d'une certaine valeur seuil, la coopérativité qui était un frein au peuplement de l'état métastable, en devient un moteur. Les molécules ne sont plus indépendantes, le changement d'état de l'une de celles-ci, entraîne la distorsion locale du réseau qui favorise le changement des molécules voisines. Le modèle anharmonique est donc à même de reproduire "l'effet seuil" observé expérimentalement en donnant une description plus réaliste que le modèle de type Ising. Il permet également de modéliser l'augmentation des distances intersites qui accompagnent le peuplement de l'état métastable à basse température.

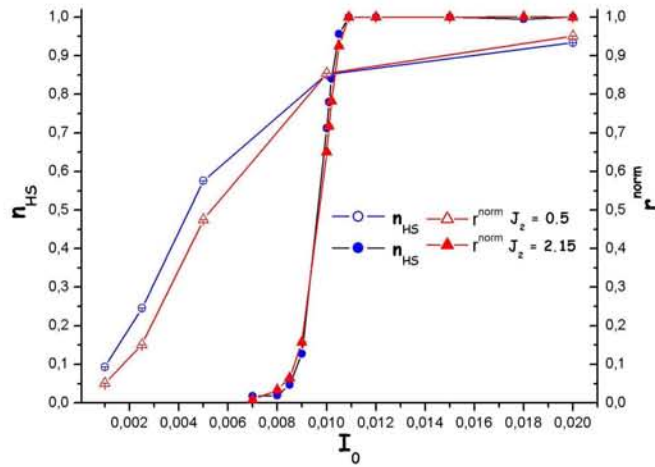


FIG. 3.26 – Evolution de la fraction HS n_{HS} et de la distance intersite moyenne r^{norm} avec l'intensité lumineuse appliquée I_0 . On prépare le système dans l'état fondamental BS ($n_{HS} = r^{norm} = 0$) dans l'obscurité. A $t = 0$, on applique une intensité lumineuse I_0 et à $t = 75000$, on enregistre la valeur prise par n_{HS} et r^{norm} . Les différents points sur la figure correspondent à la moyenne effectuée sur les valeurs de n_{HS} et r^{norm} enregistrées à $t = 75000$ provenant de 20000 simulations indépendantes.

3.5 Conclusions et perspectives : équilibre dynamique LITH

Conclusions

L'étude des propriétés hors de l'équilibre montre tout d'abord que le modèle anharmonique dynamique reproduit les résultats expérimentaux qui avaient déjà été modélisés à l'aide du modèle de type Ising dynamique. Ces résultats concernent l'évolution de la fraction HS n_{HS} où l'on retrouve, entre autre, les allures monoexponentielles ou sigmoïdales des matériaux faiblement ou fortement coopératifs respectivement, ainsi que les courbes de peuplement de l'état métastable HS à basse température. L'introduction des degrés de liberté du réseau ainsi que des potentiels dépendant du spin pour donner une description plus réaliste des interactions élastiques apportent des résultats supplémentaires par rapport au modèle de type Ising à une variable avec un couplage constant. Le modèle anharmonique permet d'étudier les cinétiques de relaxation du paramètre de maille, la contraction ou la dilatation du réseau durant la relaxation thermique ou la photoexcitation. L'introduction d'une dynamique de type Arrhénius pour les variables continues de position introduit une seconde échelle de temps dans la dynamique. La corrélation entre l'évolution temporelle des variables de spin et de réseau a pu être analysée pour les différents processus hors équilibre. Sur l'ensemble

des simulations effectuées dans ce chapitre, on constate que le réseau réagit toujours avec un temps de retard par rapport aux molécules.

On a vu qu'à l'équilibre thermodynamique, la fraction HS n_{HS} et la distance moyenne intersite r^{norm} donnait la même information sur le système. Un matériau faiblement coopératif effectue une transition thermique graduelle où le changement d'état moléculaire se fait par nucléation homogène. Cette nucléation conduit à une dilatation progressive et homogène des distances intermoléculaires, conduisant à la présence d'un unique paramètre de maille moyen dans le réseau. Dans le cas de matériaux fortement coopératifs, la transition thermique conduit au phénomène de bistabilité, avec aux températures de transition, l'apparition de domaines de molécules HS et BS, dans lesquels sont présents les paramètres de mailles correspondant aux phases HS et BS, conduisant à la séparation de phase cristallographique. A l'équilibre, la présence de fortes interactions intermoléculaires est synonyme de la coexistence des deux phases structurales HS et BS.

Dans le cas de processus hors de l'équilibre, la différence d'échelle de temps entre le changement d'état moléculaire et la cinétique de distorsion du réseau aboutit à une conclusion nuancée par rapport à l'équilibre. On a vu que l'apparition d'une séparation de phase cristallographique dépend non seulement du caractère coopératif du matériau mais aussi des corrélations temporelles entre les deux variables, celles-ci sont dépendantes des paramètres de contrôle extérieures. Les différents cas étudiés précédemment et les résultats obtenus sont résumés sur la Fig. 3.27. Des conjectures sont faites sur ce qui pourrait être observé sur le cliché de diffraction pour les différents cas. On note que dans le cadre du modèle anharmonique, on peut observer à la fois la relaxation sigmoïdale de la fraction HS n_{HS} et la présence d'un unique pic de Bragg pour une réflexion donnée à tout instant t . La coexistence de deux pics de Bragg dans l'espace réciproque dépend également des conditions expérimentales de diffraction, notamment de la résolution. La modélisation des conditions expérimentales de diffraction afin de reproduire les clichés de diffraction est l'objet du chapitre suivant.

Perspectives

Comme perspective, les équilibres dynamiques pourront être également appréhendés avec le modèle anharmonique dynamique. Les méthodes de simulation sont pratiquement identiques à celles qui ont été utilisées pour réaliser les cycles d'hystérésis dans le chapitre 2. La différence provient des choix des taux de transition qui sont, dans le cas présent, les dynamiques d'Arrhénius pour les deux variables avec le terme optique dans la dynamique de type Arrhénius (cf Equ. 3.14). On se limite à présenter deux cas extrêmes : le cas d'un couplage fort ($J_2 = 2.05$) et celui d'un couplage faible $J_2 = 0.5$. On fixe l'intensité lumineuse du faisceau incident $I_0 = 0.05$ et on effectue un processus de chauffage suivi d'un processus de diminution de la température avec une vitesse de variation de la température. A chaque température visitée, le système reste une durée de 75000 MCS. Au bout de cette durée, la température est augmentée ou diminuée de

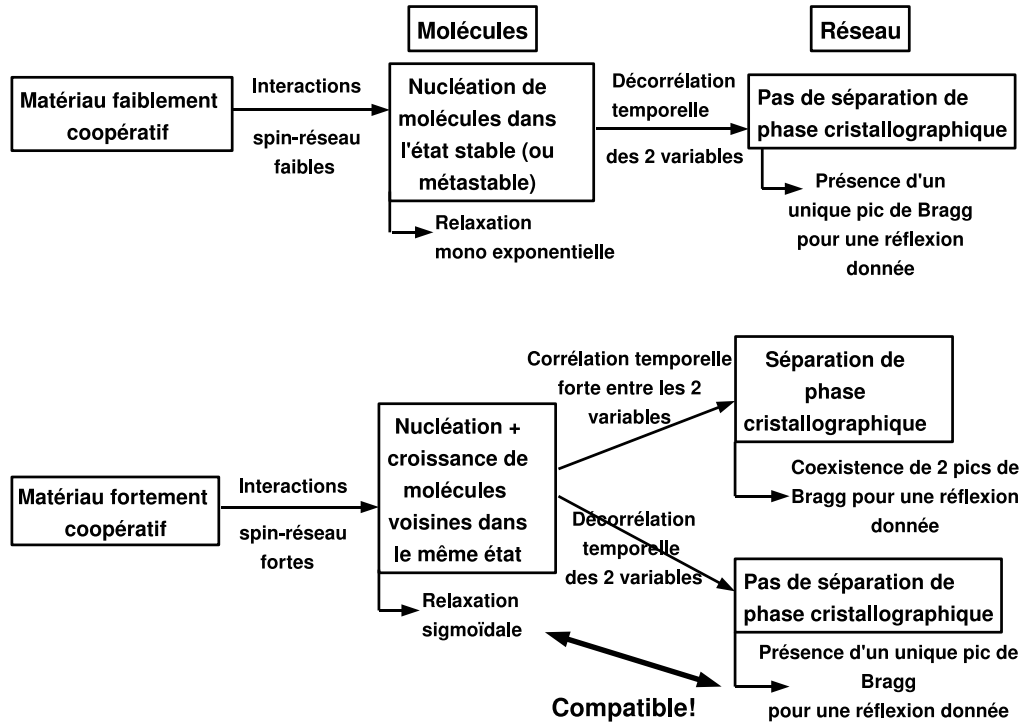


FIG. 3.27 – Représentation schématique résumant l'allure de la configuration du système en fonction de la force des interactions intermoléculaires et des corrélations temporelles entre les deux variables. Des conjectures concernant le résultat possible observé sur le cliché de diffraction sont proposés pour les différents cas de figures traités.

0.15. Les valeurs moyennes de la fraction HS n_{HS} et de la distance intersite moyenne normalisée r^{norm} ont été réalisées sur environ un millier de cycles indépendants. La Fig. 3.28 (a) montre que dans le cas du couplage fort, on retrouve le phénomène de bistabilité photo-induite avec la présence d'un cycle d'hystérésis pour la fraction HS n_{HS} . Ce phénomène est uniquement dû aux interactions élastiques intermoléculaires fortes présent dans l'hamiltonien du modèle anharmonique (et donc dans les processus thermiques) et non à l'existence de coopérativité dans le terme de photoexcitation (effet "DOMINO"). La nouveauté est l'accès aux variables de réseau qui suivent fidèlement les variables de spin, ce qui va permettre d'étudier les processus thermiques sous lumière (LITH, LIOH), de point de vue du réseau. La Fig. 3.28 (b) montre la simulation d'un équilibre dynamique dans le cas d'un matériau faiblement coopératif. Aucune bistabilité photoinduite n'est observée et n_{HS} et r^{norm} varient graduellement avec la température. Les équilibres dynamiques avec le modèle anharmonique feront l'objet d'études futures.

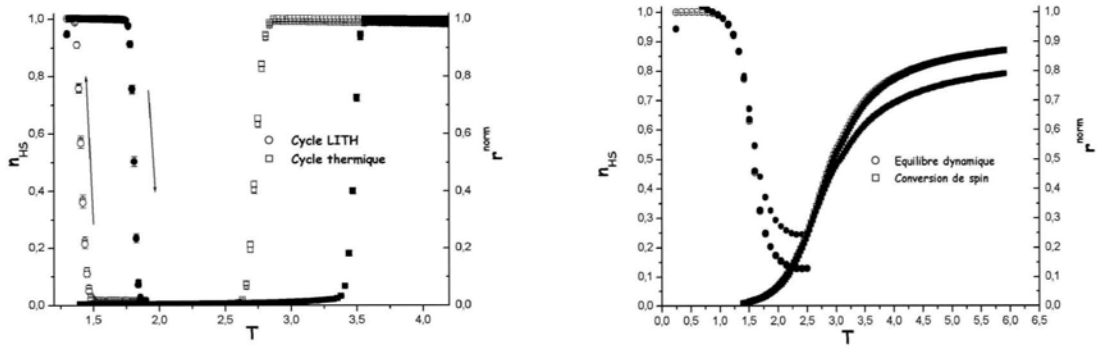


FIG. 3.28 – Simulation de l'équilibre dynamique (symb. cercles) dans le cas d'un couplage (a) fort $J_2 = 2.05$ et faible $J_2 = 0.5$. Les autres valeurs de paramètres sont (a) $J_0 = 998.85$ et (b) $J_0 = 1000.4$. Les autres paramètres sont identiques pour les deux graphiques : $J_1 = 0.15$, $\Delta = 7.2$, $\ln g = 2$. Les changements d'état dans l'obscurité ($I_0 = 0$, symb. carré), i.e (a) la transition de spin et (b) la conversion graduelle, sont représentés pour donner une référence en température.

Chapitre 4

Modélisation des mesures de diffraction dans les composés à transition de spin avec le modèle anharmonique

4.1 Introduction : la mise en conditions expérimentales de diffraction

Les chapitres 2 et 3 ont montré que le modèle anharmonique permettait de reproduire l'ensemble des phénomènes à l'équilibre et hors de l'équilibre observés dans les composés à transition de spin. L'introduction des distances intersites permet de suivre les déformations du réseau, les changements structuraux au cours de la transition de spin à l'équilibre, de la relaxation thermique ou de la photoexcitation hors de l'équilibre au travers du paramètre de maille renormalisé r^{norm} . L'évolution de la configuration du réseau au cours du changement d'état de spin a montré que le modèle anharmonique était capable de mettre en évidence l'existence d'une augmentation ou d'une diminution homogène et uniforme des distances intersites ou d'une séparation de phase cristallographique dans le système en fonction de la force des couplages élastiques et des paramètres de contrôle externe. Mais si la fraction HS n_{HS} calculée dans les chapitres précédents étaient, comme on l'a vu, une quantité que l'on peut directement déterminer expérimentalement par mesures magnétiques, optiques ou Mössbauer, il en est autrement pour r^{norm} . En effet, les courbes d'évolution de cette quantité liée au réseau n'est observable, comme on l'a vu dans le chapitre 1, que par mesures de diffraction des rayons X ou neutrons. Les phases structurales doivent posséder un ordre à longue portée pour être détectées par cette technique expérimentale. Afin de calculer et reproduire les clichés de diffraction tels qu'ils sont mesurés expérimentalement, il est nécessaire de tenir compte d'un certain nombre de facteurs. Dans la suite, la stratégie générale adoptée est la suivante : à partir d'une simulation Monte Carlo, on génère

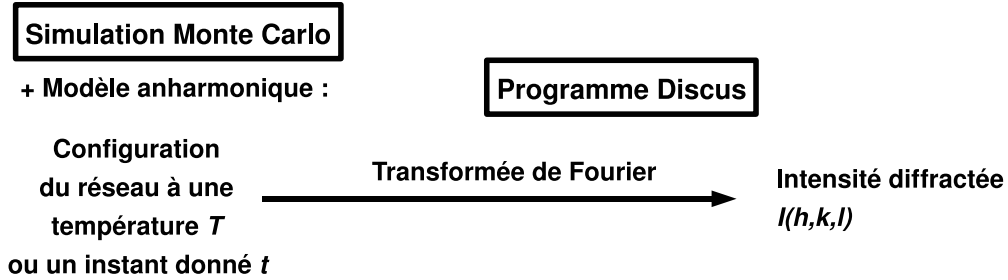


FIG. 4.1 – Schéma de la démarche adoptée pour la reproduction des clichés de diffraction à partir des simulations Monte Carlo et du modèle anharmonique.

à chaque itération (MCS) une configuration du système $(\{\sigma\}, \{\vec{r}\})$ dont l'énergie est donnée par l'hamiltonien du modèle anharmonique, et on calcule la transformée de Fourier (T.F.) de cette configuration d'une manière adéquate (Fig. 4.1). Dans la section suivante, le programme *DISCUS* qui sera utilisé pour le calcul de la T.F. est présenté.

4.2 Calcul numérique de l'intensité diffractée $I(h, k, l)$

4.2.1 Présentation du programme *DISCUS*

Discus, mis au point dans les années 90 par Neder et Proffen [110] est un programme très flexible qui permet de simuler n'importe quelle structure cristalline. Il a été particulièrement employé pour traiter des problèmes de désordre cristallin, en particulier dans les alliages [111]. Le principale objectif est de modéliser les défauts dans les structures et de calculer la diffusion diffuse correspondante. En effet, tandis que les données de diffraction de Bragg peuvent révéler l'information à un corps, comme par exemple les positions atomiques, les déplacements d'un atome autour d'une position d'équilibre (ellipsoïdes d'agitation thermiques) et l'occupation de site, la diffusion diffuse contient les informations à deux corps (les corrélations spatiales) et nous renseigne sur la manière dont les molécules interagissent dans l'empilement cristallin. Le programme *DISCUS* permet de construire un réseau cristallin initialement parfait et d'introduire dans un deuxième temps des défauts en modifiant la nature chimique ou la position des atomes ainsi que de créer des lacunes ou d'insérer des atomes interstitiels. Il est également possible d'inclure les déplacements thermiques ou de générer des microdomaines (petites régions désordonnées dans le réseau) ainsi que des interactions

entre microdomaines. Si ce logiciel est idéal pour interpréter la diffusion diffuse, il n'est pas limité uniquement à cette tâche mais peut être utilisé pour simuler des structures parfaitement périodiques ou complètement apériodiques.

Il existe trois moyens différents de générer une structure en utilisant *DISCUS*. Le cristal peut être créé 1) à partir de la connaissance de l'unité asymétrique et du groupe d'espace ou 2) en insérant individuellement des atomes (ou molécules) dans un espace triclinique (sans symétrie) ou 3) peut être lu à partir d'un fichier contenant les positions des molécules en coordonnées fractionnaires de l'ensemble du cristal. C'est cette dernière possibilité que nous utiliserons par la suite. Lors de la simulation Monte Carlo, la configuration du système à un instant donné correspond à l'état de spin (état moléculaire) σ_i et aux déplacements (d_{x_i}, d_{y_i}) par rapport à la position initiale $\vec{r}_i$ de l'ensemble des sites i du réseau. Il est aisé de convertir chaque configuration en un format d'entrée adapté qui peut être lu par *DISCUS* et interprété comme une structure cristalline. On peut alors déterminer la T.F. de la configuration du réseau pour accéder à l'intensité diffractée en chaque point de l'espace réciproque.

4.2.2 La transformée de Fourier pour le calcul de l'intensité diffractée

Le principe d'une expérience de diffraction consiste à mesurer à l'aide d'un détecteur l'intensité diffractée $I_{\vec{H}}$ dans différentes directions choisies de l'espace réciproque. On rappelle l'expression de $I(\vec{H})$:

$$I(\vec{H}) \propto \|F(\vec{H})\|^2, \quad (4.1)$$

où $F(\vec{H})$ est le facteur de structure (quantité complexe) donné par :

$$F(\vec{H}) = \sum_{i=1}^N f_i^{mol}(\vec{H}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_i} \times e^{-B\|\vec{H}\|^2}, \quad (4.2)$$

où on somme sur l'ensemble des sites $i = 1, \dots, N$ du réseau. $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est le vecteur de diffraction et $\vec{r}_i$ la position de chaque molécule i ; f_i^{mol} correspond au facteur de forme moléculaire de l'entité placée sur le site i . Il est calculé pour tout vecteur $\vec{H}$ du réseau réciproque. B correspond au facteur de Debye Waller isotrope et décrit la contribution de l'agitation thermique sur la forme et l'intensité des pics de Bragg. Dans ce formalisme, le facteur de Debye Waller est considéré comme identique pour tous les atomes de la structure. Tenir compte du facteur de Debye Waller B dans l'Equ. 4.2 correspond à la situation où la radiation incidente sonde la moyenne temporelle de la structure. Dans notre cas, le cristal construit à partir de la simulation Monte Carlo d'un système en contact avec un bain thermique simule un arrêt sur image, où la radiation voit la structure à un instant donné. Le programme ne prendra donc pas en compte le

paramètre B dans le calcul de la T.F et on posera dans toute la suite $B = 0$.

Il a été montré que le calcul explicite, i.e. le calcul direct de la somme 4.2 de la transformée de Fourier comportait plusieurs avantages par rapport à un calcul par transformée de Fourier rapide (F.F.T. Fast Fourier Transform en Anglais) [112]. Le calcul direct permet de calculer les clichés de diffraction pour des plans de n'importe quelle taille et forme dans l'espace réciproque. De plus, en limitant le calcul à une grille équidistante et en divisant la somme en sommes sur les molécules de même type, le temps de calcul est très largement diminué par rapport à la F.F.T. [113]. Deux problèmes se posent lorsque l'on simule les clichés de diffraction : les effets de taille et la cohérence spatiale de la radiation incidente.

Effet de taille finie - conditions périodiques

La taille du système de simulation ($N = 1024$ sites) est petite par rapport à la taille de cristaux qui sont utilisées dans les expériences de diffraction. Si on considère par exemple, un cristal de taille finie dont le nombre de mailles est N_a , N_b , N_c dans la direction $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ du réseau, la position d'une molécule située dans la maille indexée par les indices m , n et p s'écrit simplement :

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (4.3)$$

où $\vec{r}_i^0$ correspond à la position du site i dans le repère de la maille. L'intensité diffractée s'écrit alors :

$$I(\vec{H}) \sim \frac{\sin^2 \pi N_a \vec{H} \cdot \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{H} \cdot \vec{a}} \times \frac{\sin^2 \pi N_b \vec{H} \cdot \vec{b}}{\sin^2 \pi \vec{H} \cdot \vec{b}} \times \frac{\sin^2 \pi N_c \vec{H} \cdot \vec{c}}{\sin^2 \pi \vec{H} \cdot \vec{c}} \sum_{i,j}^{N_{maille}} f_i f_j^* e^{2\pi i \vec{H} \cdot (\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j^0)}, \quad (4.4)$$

où N_{maille} est le nombre de molécules par maille et f_j^* est le complexe conjugué du facteur de diffusion. Les fonctions trigonométriques de l'Equ. 4.4 sont les fonctions d'interférence dans les trois directions de l'espace. Lorsque le cristal est infini, ces fonctions sont des peignes de Dirac et présentent des maxima ("infinis") au niveau des noeuds du réseau réciproque (h, k, l entiers relatifs) et l'Equ. 4.4 correspond aux pics de Bragg observés lors de mesures de diffraction. Lorsque la taille du cristal est finie et "petite", ces fonctions d'interférence présentent un certain nombre de maxima secondaires entre les pics de Bragg principaux : ce sont les effets de taille finie. Le programme *DISCUS* permet d'éviter la présence de ces maxima secondaires qui perturbent l'allure du cliché de diffraction. Le calcul de la T.F. est réalisé sur une grille de points équidistants ; l'astuce est de choisir judicieusement l'intervalle entre ces points de telle sorte que le calcul soit effectué en des points où la fonction d'interférence s'annule. Il ne subsiste alors que les maxima principaux. Un exemple est donné sur la Fig. 4.2. Précisons que l'élimination des maxima secondaires ne donne pas les véritables conditions périodiques puisque les pics de Bragg ne sont pas des fonctions de Dirac.

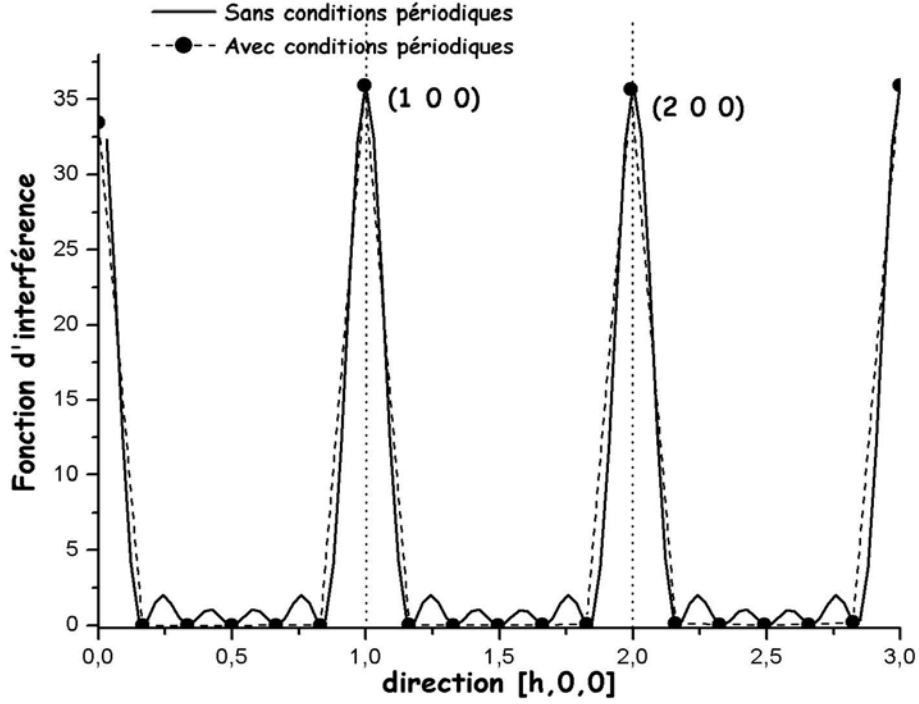


FIG. 4.2 – Représentation du calcul de la fonction d'interférence selon la direction $[h, 0, 0]$ pour un cristal de très petite taille avec $N_a = 6$ sans (trait plein) et avec les "conditions périodiques" (tirets). La fonction d'interférence présente des maxima principaux au niveau des noeuds du réseau et des maxima secondaires dus aux effets de taille finie. Pour éviter la présence de ces maxima secondaires, on peut calculer la fonction d'interférence en des points où elle s'annule. Dans cet exemple, si la grille pour le calcul de T.F. est choisie de telle sorte que l'intervalle entre deux points correspond à $1/6$, la contribution des effets de taille disparaît. Sur un intervalle 1D $[0, 3]$, le nombre de points constituant la grille doit être de $18 + 1$ (cercles pleins). Cette approche permet d'approximer les conditions périodiques.

Modélisation de la cohérence de la radiation incidente

Si on effectue la somme 4.2 directement sur l'ensemble de toutes les molécules du réseau, cela signifie que l'on suppose qu'elles diffractent toutes de manière cohérente. Dans les expériences de diffraction, seuls les atomes contenus à l'intérieur de la largeur de cohérence spatiale de la radiation incidente diffusent de manière cohérente. Les différentes parties du cristal successivement éclairées par la radiation diffusent de manière incohérente et les intensités diffractées par chacune de ces zones sont sommées. Le calcul de la T.F. par l'Equ. 4.2 additionne les amplitudes de toutes les ondes. Pour des cristaux de très grandes tailles, cela peut conduire à des oscillations parasites de

haute fréquence. Ce problème concerne essentiellement le calcul de la diffusion diffuse qui n'est pas l'objectif de ce travail. En revanche, on a vu que la mise en évidence expérimentale de la séparation de phase cristallographique par mesure de diffraction dépendait de la résolution expérimentale. Une phase structurale ne peut être détectée que si sa taille caractéristique est du même ordre de grandeur (ou plus important) que la largeur de cohérence spatiale de la radiation incidente. Le calcul directe de la T.F. par l'Equ 4.2. n'est évidemment pas adapté pour reproduire les clichés de diffraction observés pour les composés à transition de spin.

Pour palier à ces problèmes et pour s'approcher plus fidèlement des conditions expériment-

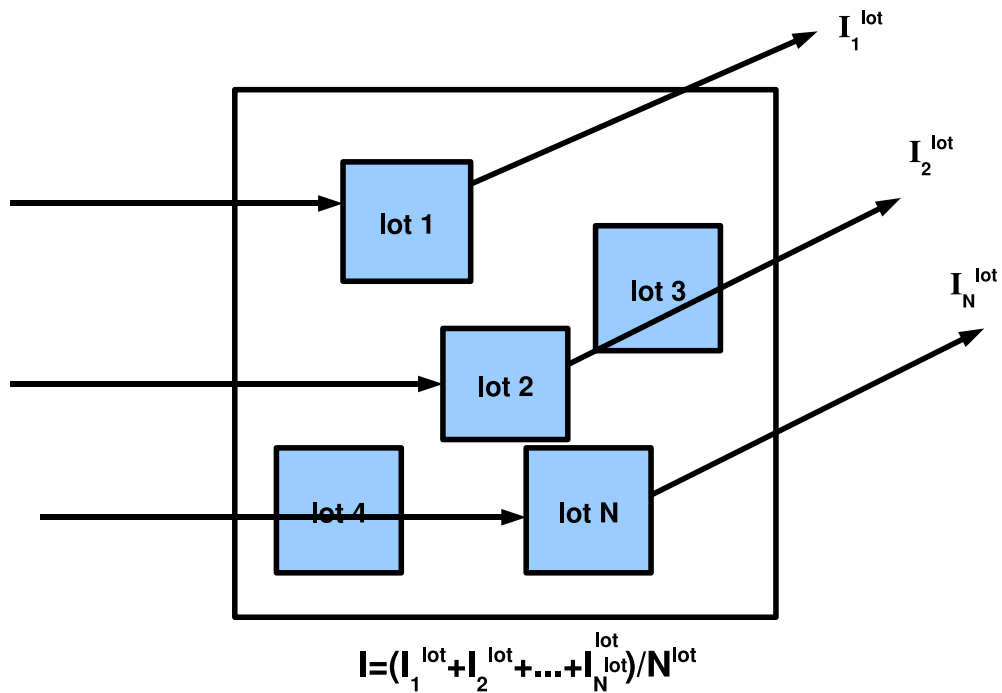


FIG. 4.3 – Représentation schématique du calcul de l'intensité diffractée en subdivisant le cristal simulé en sous systèmes ("lots"). Dans notre cas, la taille du lot modélise en quelque sorte la largeur de cohérence de la radiation incidente. L'intensité totale $I(\vec{H})$ est la somme des intensités calculées sur les différents lots. Cette procédure permet de modéliser la résolution expérimentale, indispensable pour détecter une séparation de phase structurale.

ales, *DISCUS* propose une alternative à l'Equ. 4.2 pour déterminer l'intensité diffractée par un cristal. L'idée consiste à subdiviser le cristal en "lots", i.e. en sous système (Fig. 4.3). On définit dans un premier temps la taille, la forme et le nombre de ces lots, puis on procède de la manière suivante :

1. Un lot k est choisi au hasard dans le système
2. On calcule l'intensité diffractée par ce lot $I_k^{lot}(\vec{H})$
3. On répète les étapes 1 et 2 pour un nombre N^{lot} de lots.
4. L'intensité totale $I(\vec{H})$ correspond à la moyenne des intensités I_k^{lot} calculée sur les N^{lot} :

$$I(\vec{H}) = \frac{1}{N^{lot}} \sum_k^{N^{lot}} I_k^{lot}(\vec{H}). \quad (4.5)$$

L'Equ. 4.5 montre que la taille des lots simule en quelque sorte la largeur de cohérence de la radiation incidente à l'intérieur de laquelle les molécules diffusent de manière cohérente. Il est important de choisir un nombre de lots suffisamment grand pour couvrir complètement le cristal simulé afin que l'intensité totale moyenne I soit valable statistiquement. De même, le volume des lots doit être assez grand pour que les intensités diffractées aient un sens physique.

4.2.3 Test de la transformée de fourier sur un système modèle

Pour montrer la nécessité de simuler les conditions expérimentales de la diffraction en vue de reproduire entre autre, les séparations de phase cristallographique, on compare le calcul direct de la T.F par l'Equ. 4.2 à celui qui prend en compte la résolution expérimentale. On simule un "système modèle" 2D artificiellement. Le cristal est composé de 32×32 molécules (1024 mailles carrées) et est subdivisé en deux blocs ayant le même nombre de molécules, l'un contenant des molécules dans l'état HS et l'autre des molécules BS (Fig. 4.4). Chaque phase possède son propre paramètre de maille. Pour ce faire, un fichier d'entrée est créé dans lequel on place les positions des molécules BS et HS en coordonnée fractionnaire. Le réseau HS est choisi comme référence pour le calcul des coordonnées fractionnaires. Pour simplifier, on choisit de représenter dans le fichier d'entrée les molécules dans l'état HS par des atomes de Fer (Fe) et les molécules BS par des atome de Cuivre (Cu), afin de simuler une différence de facteur de diffusion moléculaire f_i^{mol} dans l'Equ. 4.2. Le calcul de l'intensité diffractée par le réseau de la Fig. 4.4 a été effectué dans le plan $(h, k, 0)$, avec h et $k \in [-3; 3]$. Le calcul direct de la T.F. par l'Equ. 4.2 est représenté sur la Fig. 4.5. On constate que pour une réflexion $(h, k, 0)$, deux pics de Bragg sont observés, correspondant à la présence des phases structurales HS et BS formant des domaines avec leurs propres paramètres de maille. La forme des pics de Bragg dépend de la forme du volume sur lequel on effectue le calcul de T.F. Dans ce premier test, le "volume" est le système tout entier et correspond donc à un carré. La forme des pics de Bragg correspondra alors à une croix. On observe en particulier la présence de maxima secondaires. Le calcul de l'intensité diffractée $I(h, k, l)$ effectué en simulant la largeur de cohérence de la radiation du faisceau est représenté sur la Fig. 4.6. Le cliché simulé est beaucoup plus "lisse" par rapport à la Fig. 4.5. La séparation de phase ressemble beaucoup plus à ce qui est

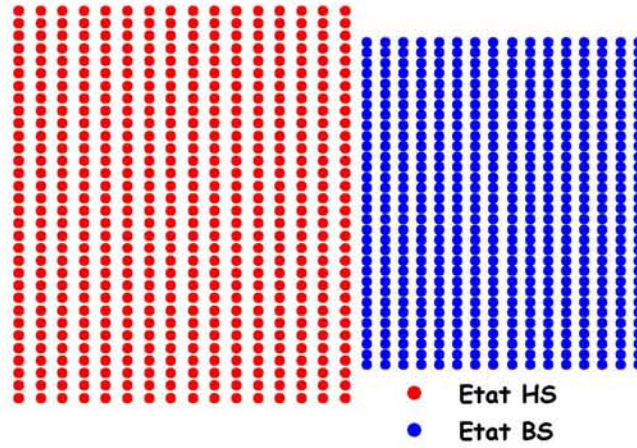


FIG. 4.4 – Représentation d’un système modèle pour comparer le calcul de la T.F à partir de l’Equ 4.2 à celui qui prend en compte la largeur de cohérence de la radiation incidente. Ce système est constitué de deux blocs contenant le même nombre de molécules. Le bloc de gauche (resp. droite) est constitué de molécules HS (resp. BS) séparées par la distance intersite r_{HS}^0 (resp. r_{BS}^0). La maille de référence pour le calcul en coordonnée fractionnaire est la maille HS.

observé expérimentalement puisque l’on tient compte de la résolution dans le calcul. La forme des pics de Bragg est maintenant circulaire car la forme des volumes des lots dans lesquels on calcule les intensités I^{lot} , est elle-même circulaire. On constate également que plus on observe le cliché aux grands angles de diffraction θ (valeurs de h et k élevées), plus la séparation entre les deux pics de bragg augmentent, facilitant la mise en évidence de la séparation des phases HS et BS. Dans notre cas, on a vu dans le chapitre 2 que les distances intersites d’équilibre HS et BS avaient été exagérées, ce qui explique que l’on peut distinguer deux pics HS BS distincts même lorsque l’on se trouve aux bas angles ; ce n’est pas le cas expérimentalement. Dans cet exemple la taille linéaire du lot (Fig. 4.6) constitue environ 1/3 de celle de l’échantillon ($N = 32$), ce qui peut paraître trop élevée. On a vu que la taille du lot ne devait pas être trop petite pour que le calcul de l’intensité I^{lot} soit significatif. D’autre part, la taille du système a été limitée afin de rendre le temps de calcul raisonnable, en particulier lorsque les configurations du réseau provenant de simulation Monte Carlo seront considérées. Dans la suite, tous les clichés de diffraction seront calculés en découpant le système en lot. Il est important de vérifier si le logiciel est adapté pour reproduire l’évolution des clichés de diffraction aux cours du changement d’état de spin. Pour cela, on prépare des systèmes modèles dans lequel on fait varier la taille des domaines structuraux HS et BS. On choisit ici de calculer le profil des intensités selon la direction $(h, 0, 0)$ avec $h \in [-3; 3]$ pour différentes tailles de blocs HS BS Fig. 4.7. le système est ini-

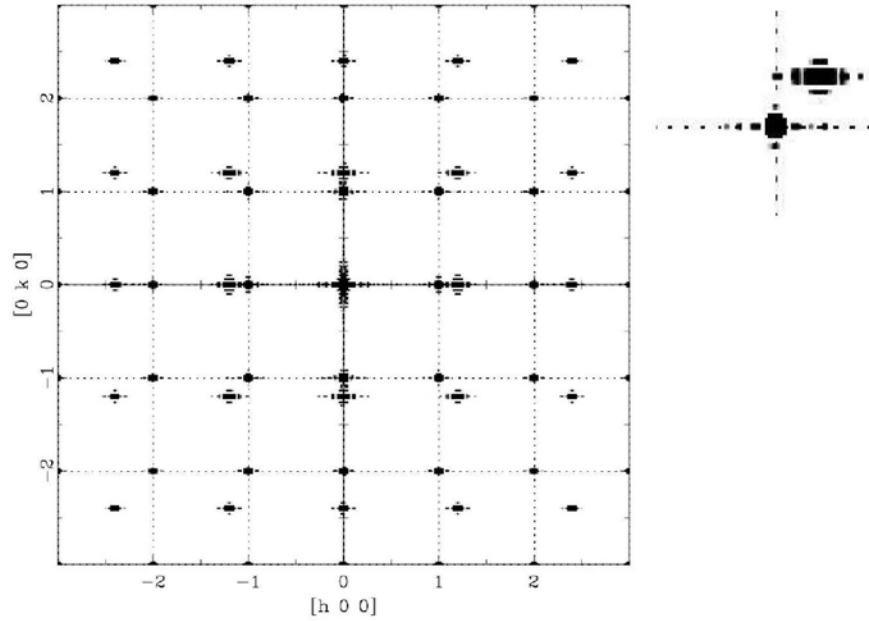


FIG. 4.5 – Calcul explicite de la T.F. : représentation de l'intensité diffractée dans le plan $(h,k,0)$. La séparation de phase est signalée par la présence de deux pics de Bragg correspondant à la coexistence des phases structurales HS et BS. Les deux mailles des deux phases HS et BS sont représentées. Un grossissement de la réflexion $(1,1,0)$ est représenté où l'on voit la présence du pic HS et BS. Le calcul a été effectué sur une grille contenant 301×301 points équidistants (les conditions périodiques ne sont pas ici utilisées).

tialement dans l'état BS (Fig. 4.7(a) : BS 100%); un seul pic de Bragg I_{BS} est visible et se trouve à la position correspondant au paramètre de maille réciproque BS ($((r_{BS}^0/r_{HS}^0)^{-1} = 1.2/1 = 1.2)$). On modifie le système en introduisant un domaine structural HS (25%), diminuant ainsi le bloc BS (Fig. (b) : BS 75%). On constate l'apparition d'un deuxième pic de Bragg I_{HS} correspondant à la présence du domaine HS avec la distance intersite BS ($((r_{BS}^0/r_{HS}^0)^{-1} = 1.2/1.2 = 1)$). Les intensités de Bragg I_{HS} sont visuellement plus faibles que les intensités I_{BS} . La séparation de phase structural est nettement observée. Les intensités I_{HS} et I_{BS} deviennent identiques lorsque les tailles des deux domaines sont identiques (Fig : (c) BS 50%, HS 50%). La diminution du domaine BS entraîne la diminution des intensités I_{BS} (Fig. (d) : BS 25%, HS 75%) jusque leurs disparition totale (Fig. (e) : HS 100%). On a simulé avec succès une transition BS→HS suivie par le réseau et observée par diffraction dans le cas de matériaux fortement coopératifs.

Ces deux tests simples montrent que le programme *DISCUS* est bien adapté pour reproduire les clichés de diffraction et simuler les séparations de phase. On va maintenant

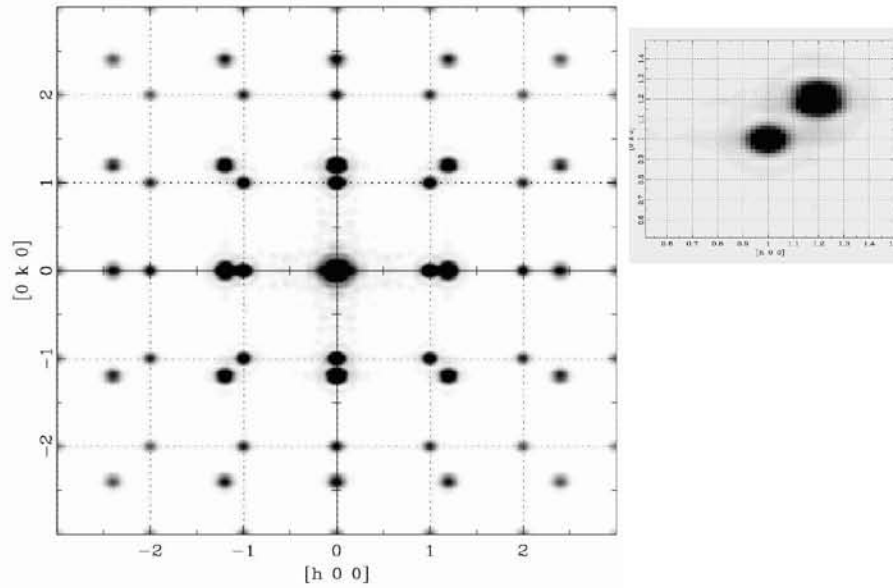


FIG. 4.6 – Calcul de la T.F en subdivisant le système en "lots". Le cliché de diffraction est plus "lisse" que sur la Fig. 4.5. On observe toujours la séparation de phase cristalllographique. Les mailles réciproques HS et BS y sont indiquées. Un grossissement de la réflexion $(1, 1, 0)$ est représenté où l'on voit la coexistence du pic HS et BS. Le calcul de l'intensité diffractée moyenne $I(\vec{H})$ (Equ. 4.5) a été réalisé sur 150 lots de taille $10 \times 10 \times 1$ et de forme circulaire.

l'appliquer aux phénomènes à l'équilibre et aux cinétiques hors de l'équilibre observés par la diffraction chez les composés à transition de spin.

4.3 Interprétation des mesures de diffraction dans les composés à transition de spin

4.3.1 Méthode générale pour la reproduction des mesures de diffraction à partir du modèle anharmonique.

Dans toute la section 4.3, on utilise une procédure systématique pour modéliser les mesures de diffraction. Elle sera valable à la fois pour les phénomènes à l'équilibre (la transition thermique) et les cinétiques hors de l'équilibre (relaxation thermique et photoexcitation).

Les étapes de la méthode sont les suivantes :

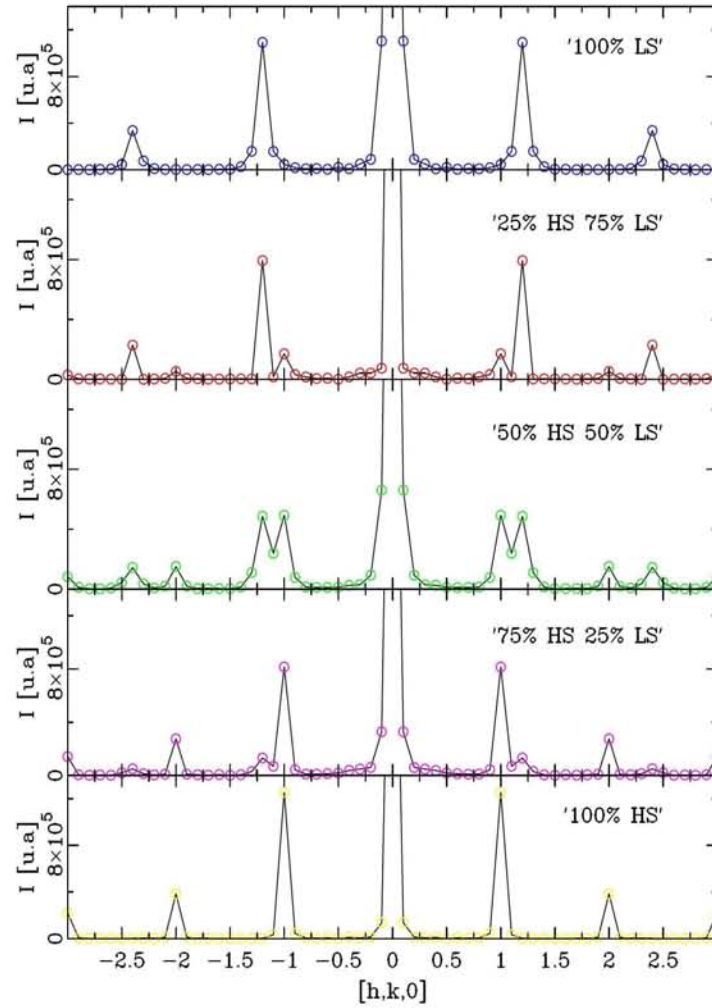


FIG. 4.7 – Evolution du profil d'intensité (en unité arbitraire u.a.) $(h,0,0)$ pour différentes proportions de phases HS et BS à l'aide de systèmes modèles. De haut en bas : La figure simule artificiellement la transition BS→HS, vue d'un point de vue de la diffraction. Le nombre ainsi que la taille des lots sont identiques à la Fig. 4.6. La T.F associée au calcul de $I(\vec{H})$ a été calculée sur une grille comprenant 61 points équidistants (ici on utilise les conditions périodiques) et la maille de référence est la maille de la phase structurale HS.

1. Le cliché de diffraction dans le plan $(h,k,0)$ avec $h,k \in [-4,4]$ est calculé à partir des configurations du système pour différentes températures T (transition thermique) ou instants t (processus hors de l'équilibre) générées par simulation

Monte Carlo en utilisant l'hamiltonien du modèle anharmonique (cf Fig. 4.1). Le système de simulation étant 2D, le réseau réciproque associé, et par là même le diagramme de diffraction est également 2D. L'indice l sera donc égal à zéro dans tous les calculs.

2. On sélectionne différentes réflexions pertinentes $(h, k, 0)$ à partir du cliché calculé.
3. Pour ces réflexions, un profil d'intensité 1D du ou des pics de Bragg est déterminé à l'aide du programme *DISCUS*.
4. Les profils obtenus sont intégrés en ajustant les courbes par des profils Gaussiens (exemple sur la Fig. 4.8).

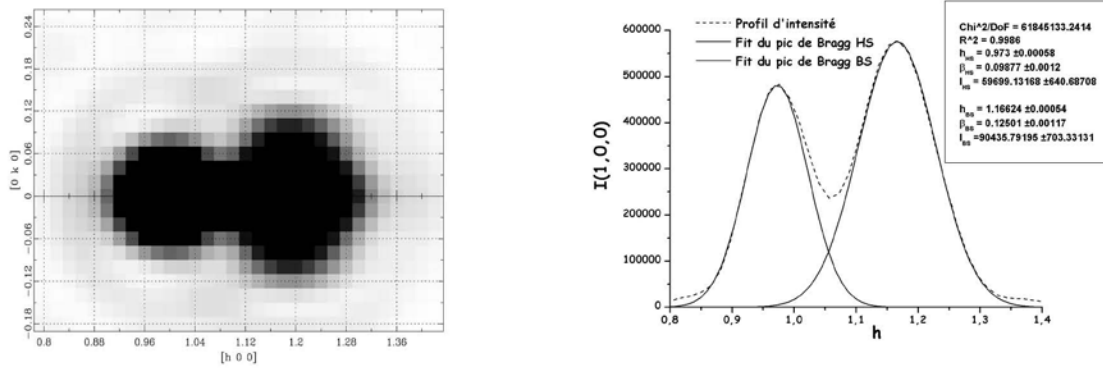


FIG. 4.8 – A gauche : Sélection d'une réflexion de Bragg (par exemple la réflexion (100)) et détermination d'un profil (la direction $h00$ en pointillé). A droite : intégration séparée des profils HS et BS à l'aide de gaussienne.

L'intégration des pics de Bragg permet d'accéder aux différentes quantités pertinentes déterminées lors de mesures de diffraction à savoir la position précise, la largeur à mi-hauteur du pic, ainsi que la valeur des intensités diffractées $I(h, k, l, T)$ ou $I(h, k, l, t)$ pour différentes températures T ou instants t . Lorsque l'on se trouvera en présence d'une séparation de phase cristallographique, on intégrera les deux pics associés aux phases HS et BS séparément ; on note dans la suite les intensités obtenues I_{HS} et I_{BS} respectivement. La position (h, k) de ces pics de Bragg, permet d'accéder à l'angle de diffraction 2θ correspondant, en utilisant la loi de Bragg que l'on rappelle ici :

$$2d_{h,k,l} \sin(\theta) = \lambda. \quad (4.6)$$

Dans notre cas, le réseau est carré ; la distance interréticulaire $d_{h,k,0}$ est reliée facilement aux indices de Miller (h, k) :

$$\begin{aligned} d_{h,k,0} &= \left\| \vec{H} \right\|^{-1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{h^2 \left\| \vec{a}^* \right\|^2 + k^2 \left\| \vec{b}^* \right\|^2}}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ sont les vecteurs du réseau réciproque. Dans toute la suite, la longueur d'onde est fixée à $\lambda = 0.7093\text{\AA}$. L'évolution de l'angle de diffraction permet de suivre la transformation des paramètres de maille au cours du changement d'état de spin et de repérer le mécanisme de la transition. On s'intéressera également à la largeur à mi-hauteur β qui sera estimée par la variance de la distribution gaussienne ajustée par le profil. La méthode utilisée est très grossière ; on intègre sur une dimension des taches de diffraction bidimensionnelles. Dans le cas de la présence de deux pics à intégrer, il est parfois difficile de les ajuster séparément avec des gaussiennes lorsqu'ils sont très proches l'un de l'autre (c'est le cas pour des angles de diffraction 2θ petits). Le choix d'un profil gaussien est également approximatif. Toutefois, cette méthode permet de réaliser une première approche et pourra être améliorée dans le futur.

4.3.2 Transition thermique à l'équilibre

Cas de la conversion de spin

On reprend l'exemple de la transition graduelle étudiée dans le chapitre 2 et 3, représenté pour une seule configuration sur la Fig. 4.9 (a). Les deux variables n_{HS} et r^{norm} varient continuellement de l'état BS vers l'état HS lorsque l'on augmente la température. On choisit, à l'inverse des chapitres précédents, de superposer les configurations de spin et de réseau du système sur la Fig. 4.9(b). On observe toujours la nucléation de la phase thermodynamiquement stable conjointement à une augmentation uniforme des distances intersites $r_{\langle i,j \rangle}$. L'évolution de l'intensité diffractée avec la

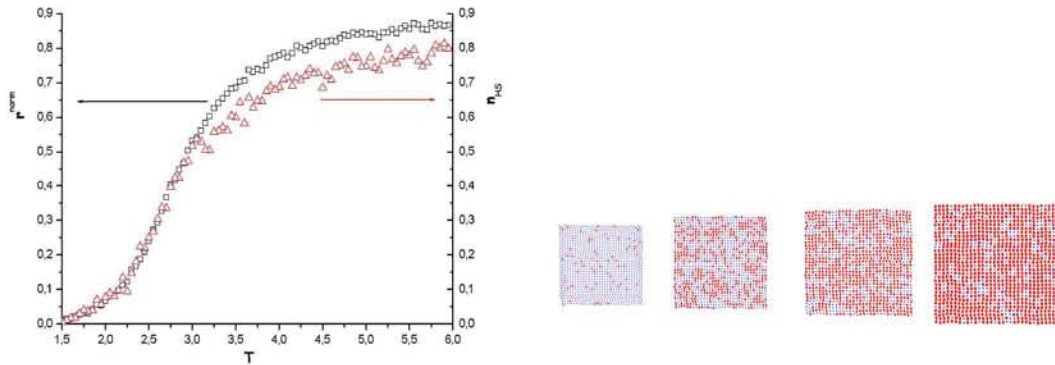


FIG. 4.9 – (a) Simulation d'un matériau faiblement coopératif. La conversion graduelle de spin est observée pour les deux variables n_{HS} et r^{norm} . Les valeurs de paramètre du modèle anharmonique sont : $J_0 = 1000.4$, $J_1 = 0.15$, $J_2 = 0.5$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$. (b) Evolution de la configuration du système (spin+réseau) au cours de l'augmentation de température. On observe une nucléation de la phase stable HS (cercle rouge) dans un système initialement dans l'état BS (cercle bleu). Les distances intersites et le volume du système augmentent de manière homogène et uniforme.

température a été calculée pour les réflexions (100), (110) et (200). Elle est représentée

sur la Fig. 4.10 (a) sous une forme normalisée I^{norm} :

$$I^{norm}(T) = \frac{I(T) - I_{BS}}{I_{HS} - I_{BS}}, \quad (4.8)$$

où I_{BS} (resp. I_{HS}) correspond à l'intensité à $T = 1.8$ (resp. $T = 4.5$), pris comme référence pour un réseau BS (resp. HS). Cette approximation est valable car les effets d'agitation thermique sont négligés. On observe une évolution graduelle de I^{norm} avec la température pour les différents pics de Bragg. Les positions correspondantes se déplacent continûment dans l'espace réciproque, comme on peut le constater sur la Fig. 4.10 (b), où est représentée l'évolution de l'angle de diffraction 2θ au cours de la conversion de spin pour la réflexion (100). Le réseau transite avec la température de l'angle de diffraction correspondant aux distances intersites BS ($d_{100}^{BS} = 1$) à celui qui correspond aux distances HS ($d_{100}^{HS} = 1.2$) en passant par des valeurs intermédiaires $2\theta_{HS} < 2\theta < 2\theta_{BS}$. On assiste donc à un déplacement progressif des pics de Bragg dans

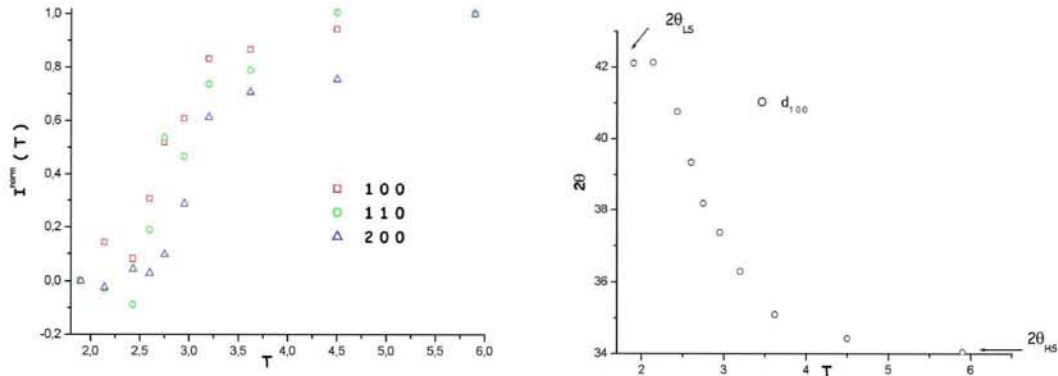


FIG. 4.10 – (a) Evolution de l'intensité normalisée $I^{norm}(T)$ avec la température pour différentes réflexions au cours de la conversion de spin. (b) Evolution de l'angle de diffraction 2θ avec la température pour la réflexion (100). Le système passe continûment du paramètre de maille BS au paramètre de maille HS.

l'espace réciproque, ce qui est le cas lorsque le réseau se dilate de manière homogène. On peut également le voir lorsque l'on regarde l'évolution d'une réflexion de Bragg (ici la (110)) dans le plan (h, k) (Fig. 4.11). Un unique pic de Bragg se déplace au cours de la conversion de spin. A chaque température une seule phase structurale existe dans le système, la relaxation structurale s'établit sur le système tout entier. On retrouve ce qui est observé dans les matériaux faiblement coopératif, comme par exemple le composé $\text{Fe}(\text{PM-Aza})_2(\text{NCS})_2$ pour lequel la conversion est très graduelle et s'établit de 100K à 300K

Il est intéressant de suivre l'évolution de la largeur à mi-hauteur β des pics tout au long du changement d'état de spin (Fig. 4.12). Cette quantité renseigne sur l'ordre structural à longue portée. En effet, plus le pic de Bragg est étroit (β petit), plus

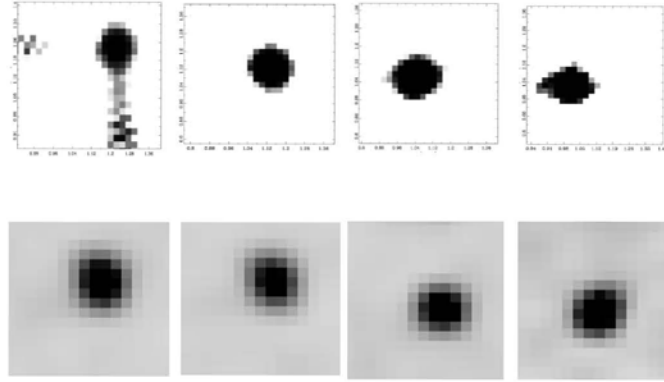


FIG. 4.11 – Simulation (en haut) du déplacement du pic (110) dans le plan (h, k) au cours de la conversion de spin. A chaque température, un unique pic de Bragg est présent ; il n’y a donc pas de séparation de phase cristallographique. C’est ce qui est observé expérimentalement dans les matériaux faiblement coopératifs, comme par exemple le composé $\text{Fe}(\text{PM-Aza})_2(\text{NCS})_2$ (en bas) (résultats non publiés).

l’ordre à longue portée est élevé. Au cours de la conversion de spin, β est tout d’abord faible à basse température lorsque le réseau est dans l’état BS, puis augmente pour des températures qui précèdent la température d’équilibre $T_{\text{equ}} \approx 3$; ceci traduit une augmentation du désordre structural au moment de la transition dû à la dilatation de la maille (particulièrement évidente pour la réflexion $(2, 0, 0)$ sur la Fig. 4.12). A ces températures, la largeur de la distribution des distances intersites est importante (cf chapitre 2), ce qui entraîne l’élargissement des pics de Bragg. A haute température, la largeur de cette distribution diminue, conduisant à une diminution de la largeur à mi-hauteur β . Le système se trouve alors dans la phase HS et l’ordre à grande distance est retrouvé.

Cas de la transition abrupte avec hystérésis.

On modélise maintenant la transition abrupte avec le phénomène d’hystérésis (Fig. 4.13(a)). La Fig. 4.13 (b) montre l’évolution de la configuration du système au cours d’un parcours dans le cycle hystérésis. On retrouve la formation et la coexistence de domaines de molécules dans le même état de spin au niveau des températures de transition. Cette séparation de phase moléculaire est accompagnée d’une séparation de phase cristallographique. Chaque domaine de spin possède son propre paramètre de maille ; on peut le voir très clairement en examinant la différence de "volume" entre les phases structurales HS et BS. Le phénomène de bistabilité est très nette puisqu’à une même température ($T = 2.9$), la configuration du système peut être soit complètement HS

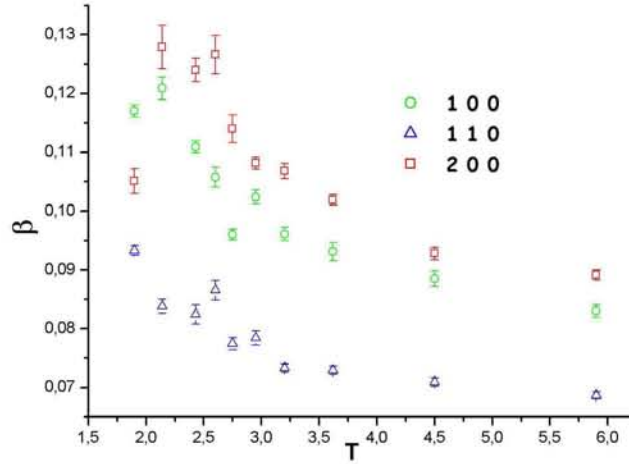


FIG. 4.12 – Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur β des pics de Bragg correspondant aux réflexions (100), (200) et (110). Cette quantité qui renseigne sur l'ordre structurale dans le système, présente un maximum (difficile parfois à percevoir nettement) correspondant à l'existence d'un désordre structural lors de la conversion de spin. Ce désordre est lié à un élargissement de la largeur de la distribution des distances intersites pendant la dilatation de la maille.

ou BS en fonction de la variation de la température ("cooling" ou "warming" mode).

La présence de deux phases structurales aux températures de transition se traduit par la coexistence des pics de Bragg HS et BS. On peut l'observer sur la Fig. 4.14, qui représente l'évolution de la réflexion (110) au cours du processus de refroidissement. Le système initialement dans l'état HS avec la configuration structurale HS transite dans l'état BS avec la phase structurale BS, avec à la température de transition du "cooling" mode, la présence des deux pics de Bragg. Ce résultat numérique est en accord avec ce qui est observé expérimentalement dans les matériaux présentant de fortes interactions intermoléculaires, comme par exemple le composé polymérique $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [55]. On s'intéresse à l'évolution avec la température de l'intensité du pic HS renormalisée $I_{HS}^{\text{norm}}(T)$ au cours d'un cycle d'hystérésis pour différentes réflexions dans l'espace réciproque (Fig. 4.15 (a)). On constate que l'on retrouve le même cycle que celui qui avait été déterminé en suivant la fraction HS n_{HS} (même température de transition, même température d'équilibre T_{equ}). Le modèle anharmonique permet donc de reproduire l'observation de la transition abrupte du premier ordre d'un point de vue de la molécule et de la diffraction. On peut également analyser l'évolution des positions des pics de Bragg HS et BS dans les "cooling" et "warming" modes. La Fig. 4.15 (b) montre que l'angle de diffraction 2θ associé à la distance interréticulaire d_{100} présente une transition abrupte entre l'angle de diffraction BS et celui HS dans les deux modes de variation de la température. Aux températures de transition, les deux

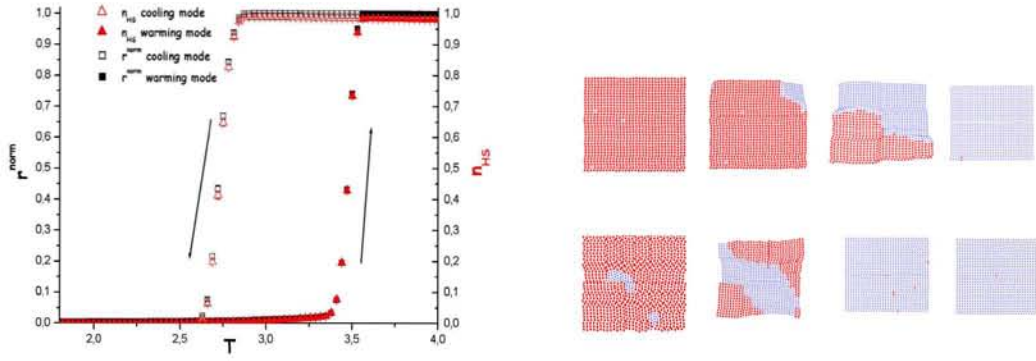


FIG. 4.13 – (a) Modélisation de la transition thermique du premier ordre avec le phénomène d'hystérésis. La fraction HS n_{HS} (symb. triangle) et la distance intersite moyenne r^{norm} (symb. cercle) présentent une transition abrupte avec des températures de transition différentes dans le processus d'échauffement (symb. plein) par rapport au processus de refroidissement (symb. vide). Les autres valeurs de paramètres sont $J_0 = 998.85$, $J_1 = 0.15$, $J_2 = 2.05$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$. (b) Evolution de la configuration du système dans le "cooling" mode (en haut) et dans le "warming" mode (en bas). On distingue clairement à la fois la présence de domaines de molécules voisines dans le même état et la séparation de phase hétérogène structurale.

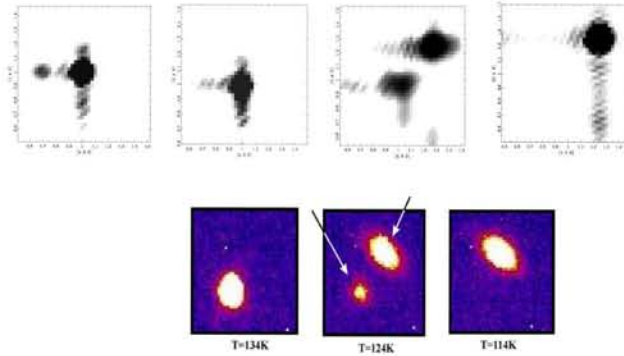


FIG. 4.14 – En haut : simulation de l'évolution de la réflexion (110) dans le plan (h, k) avec la température ("cooling" mode) dans le cas d'un matériau fortement coopératif. En bas : évolution d'une réflexion de Bragg au cours du "cooling" mode dans le cas du composé fortement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [55].

distances interréticulaires associées à la phase HS et BS, notées d_{100}^{HS} et d_{100}^{BS} coexistent, démontrant encore une fois la coexistence de deux phases structurales avec leurs propres

paramètres de maille qui diffractent individuellement de manière cohérente. Par ailleurs aucune réelle dépendance en température des positions des pics HS et BS n'est mise en évidence, il n'y a donc pas de relaxation structurale en dehors des parois de domaine. On peut noter que lorsque le système a subi un cycle d'hystérésis, il ne retrouve pas

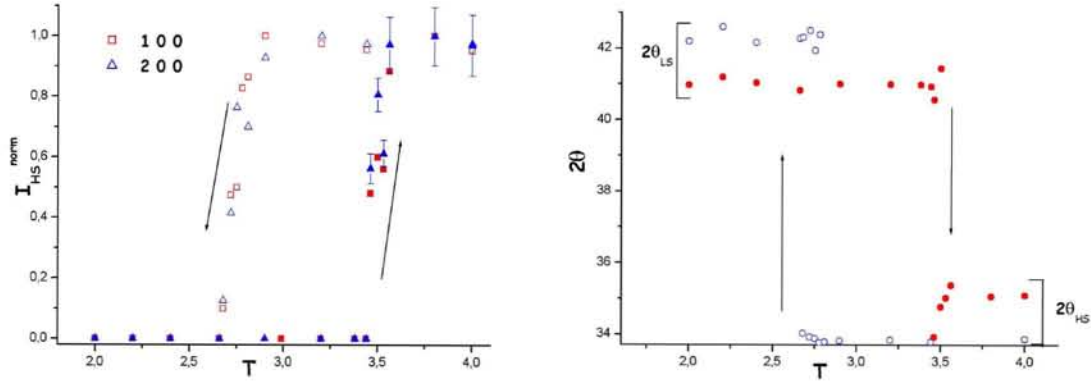


FIG. 4.15 – (a) Evolution thermique de l'intensité du pic de Bragg de la phase cristallographique HS I_{HS}^{norm} pour les réflexions (100) et (200). Les symboles pleins et vides représentent le warming et le cooling mode respectivement (b) Evolution thermique de l'angle de diffraction 2θ associé à la distance interréticulaire d_{100} .

exactement les angles de diffraction des deux phases et on obtient des distances interréticulaires légèrement différentes des angles initiaux, même si les deux phases HS et BS sont toujours différenciables. Il y a plusieurs raisons à ce résultat étrange. Tout d'abord, le problème vient de la méthode d'intégration des taches de diffraction qui rappelons-le se fait selon une direction. Le résultat peut être correcte si les taches sont parfaitement circulaires et que les profils les traversent selon leurs diamètres. Or on constate que dans les simulations, les pics de Bragg sont loin d'être circulaires et que le profil d'intensité n'est plus évident à déterminer. On peut ensuite constater visuellement sur la Fig. 4.13 (b) que la transition BS→HS ("warming" mode) donne naissance à un réseau HS désordonné. Ce dernier peut être confirmé en analysant l'évolution avec la température de la largeur à mi-hauteur des pics HS et BS au cours des processus d'augmentation et de diminution de la température (Fig. 4.16). Dans le "cooling" mode (symb. vide), on constate qu'à la température de transition correspondante ($T = 2.7$), le pic HS s'élargit (symb. carré), synonyme d'une diminution de l'ordre à longue portée du réseau HS. Ceci provient du fait qu'à cette température, la phase BS apparaît sous forme de domaines et diffracte de manière cohérente. D'une manière similaire, lorsque le pic BS apparaît à $T \approx 2.7$, sa largeur à mi-hauteur est importante. Le système est alors divisé en deux phases structurales distinctes avec un ordre à longue portée limité, ce qui explique les valeurs importantes des largeurs à mi-hauteur des deux pics dans cette zone de coexistence. Après le passage de la température de transition, le système est complètement dans l'état BS ($r^{norm} \rightarrow 0$), la phase BS s'étend alors à tout le système

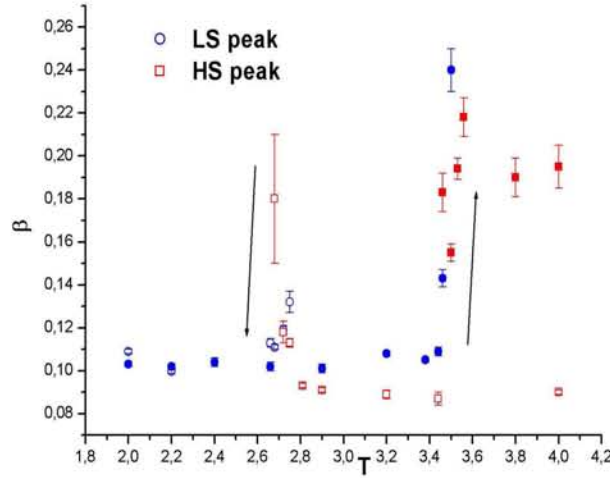


FIG. 4.16 – Evolution de la largeur à mi-hauteur β au cours du cycle d’hystérésis pour la réflexion 200. Les ”warming” et ”cooling” modes sont repérés par les symboles plein et vide respectivement. Les largeurs à mi-hauteur des pics HS et BS sont représentées par les symboles carré et cercle respectivement.

et l’ordre est à longue portée, ce qui entraîne la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg BS. On devrait s’attendre à un phénomène assez similaire lors de l’augmentation de la température ; ce n’est pas tout à fait le cas. En effet, en augmentant la température et en s’approchant de la température de transition du ”warming” mode ($T \approx 3.5$), les largeurs à mi-hauteur augmentent également dû à la reformation de la phase structurale HS dans le système, mais en atteignant des valeurs beaucoup plus élevées que dans le ”cooling” mode. Ensuite, lorsque le système se trouve complètement dans la configuration HS ($r^{norm} \rightarrow 1$), la largeur du pic de Bragg associé à cette phase structurale diminue légèrement mais reste tout de même anormalement élevée. β ne retrouve pas sa valeur initiale, ce qui confirme une perte de l’ordre structural au cours de la dilatation de la maille (clairement identifiable sur la Fig. 4.13 (b)). La périodicité du cristal est alors plus faible. L’origine de ce désordre lors d’une augmentation du volume n’est pas encore clairement déterminée. L’absence de conditions périodiques, rendant les sites non équivalents à cause de la différence de voisins peut entraîner une déformation du système au niveau de sa surface. Cette déformation peut par la suite s’étendre à tout le volume du système et conduire à un désordre et une perte partielle de la périodicité du cristal. On peut également remettre en cause l’introduction d’un rayon de coupure pour assurer la stabilité du réseau ; considérer les interactions avec les seconds voisins est la méthode la plus rigoureuse qui empêcherait peut être la création de ce désordre structural.

4.3.3 Relaxation thermique

système fortement coopératif

On modélise les mesures de diffraction obtenues lors de la relaxation thermique HS→BS ($T = 1.5$) hors de l'équilibre dans le cas d'un matériau fortement coopératif ($J_2 = 2.05$). Dans le chapitre 3, on a vu que d'un point de vue de la fraction HS n_{HS} , on retrouvait avec le modèle anharmonique la relaxation de forme sigmoïdale, due au phénomène d'autoaccélération, reliée à la présence de fortes interactions intermoléculaires au sein du réseau. Ce changement d'état de spin est accompagné d'une compression du système, entraînant la diminution de la distance intersite moyenne r^{norm} , et par conséquent du volume totale du cristal. La phase thermodynamiquement stable BS apparaît par le phénomène de nucléation et croissance de domaines de molécules voisines dans le même état dans lequel règne le paramètre de maille BS. Finalement des domaines de la phase BS coalescent et la phase métastable HS disparaît. L'ensemble de ces phénomènes déjà évoqués dans le chapitre précédent peut être observé en analysant l'évolution temporelle de la configuration du système (Fig. 4.17). Le cliché de diffraction dans le plan $(h, k, 0)$ avec $h, k \in [-3, 3]$ calculé à différents

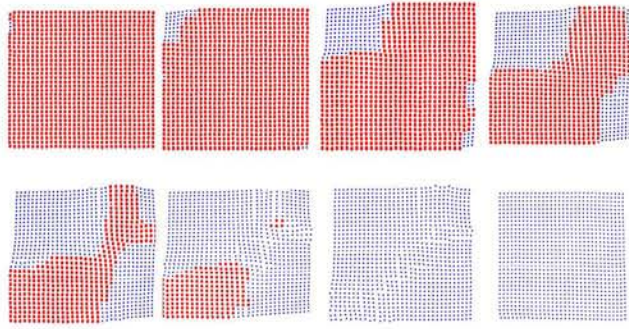


FIG. 4.17 – Configurations instantanées du système (spin+réseau) au cours de la relaxation thermique et dans le cas d'un matériau fortement coopératif ($J_2 = 2.05$). On assiste à la coexistence de la phase cristallographique HS (symb. gros cercle rouge) et BS (symb. petit cercle bleu).

instants t de la simulation à partir de configurations instantanées est représenté dans son intégralité sur la Fig 4.18. A l'instant $t = 9350$, la phase BS a commencé à croître dans le système (cf Fig. 4.17) mais la taille du domaine structural n'est pas encore assez importante pour être visible sur le cliché de diffraction correspondant ; seule la maille HS y est observée. Ce n'est qu'à l'instant $t = 14930$ que la séparation de phase cristallographique est détectée et que la coexistence des pics de Bragg HS et BS est observée sur le cliché de diffraction calculé. Le domaine BS diffracte alors de manière cohérente et donne lieu à une série de pic que l'on peut indexer à l'aide du réseau

réciroque BS. Lorsque le système atteint le temps $t = 20720$, un autre pic de Bragg, caractéristique d'un état BS apparaît ; ce phénomène est surtout visible aux grands angles de diffraction, pour des valeurs de h, k élevées. L'origine de l'apparition de la coexistence de trois pics pour une réflexion de Bragg provient du processus de multi-nucléation et de croissance de domaines de la phase structurale thermodynamiquement stable. Dans notre étude, le phénomène de multinucléation de goutte BS est limité à cause de la faible taille du cristal. Cependant, on constate qu'à l'instant $t = 20720$, le système peut être découpé grossièrement en trois domaines : deux domaines BS séparés par un domaine de la phases métastable HS. L'orientation de ces trois domaines l'un par rapport à l'autre peut être difficilement prévus du fait du caractère stochastique du phénomène de nucléation et de croissance de domaines. Les deux blocs structuraux BS possèdent les même distances intersites (le paramètre de maille BS) mais leurs orientations ne sont pas identiques. Ceci signifie que les angles de diffraction 2θ correspondant

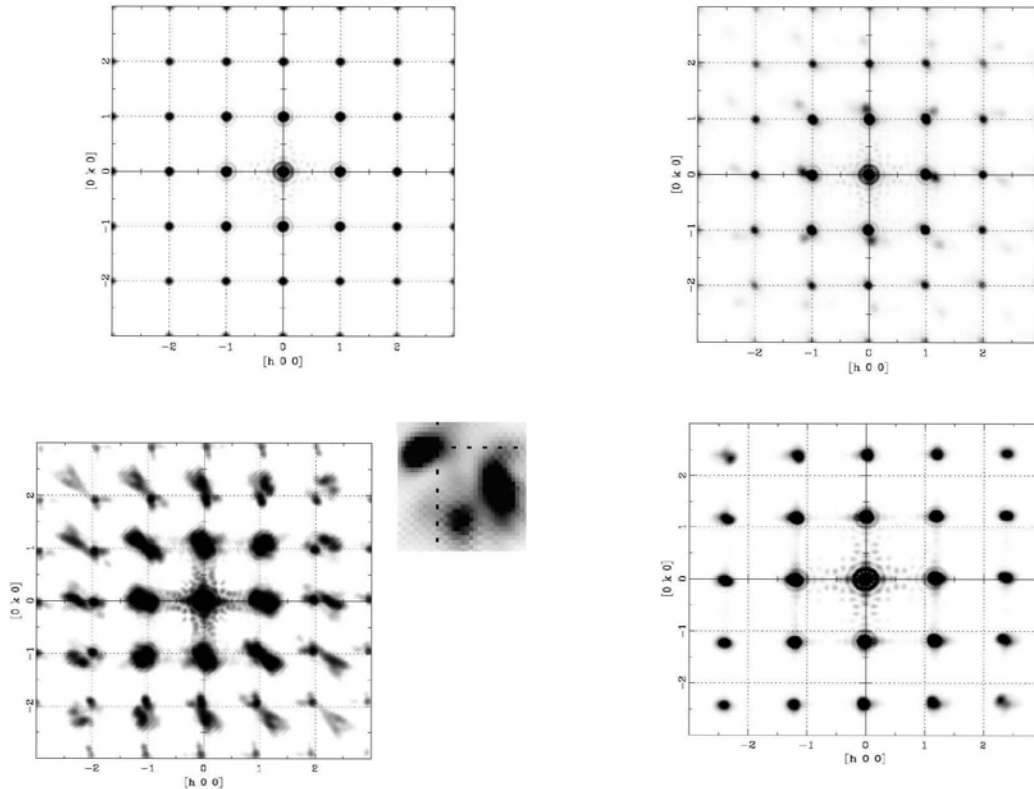


FIG. 4.18 – Calcul des clichés de diffraction dans le plan $(h, k, 0)$ à différents instants t au cours de la relaxation et dans le cas d'un matériaux fortement coopératif ($J_2 = 2.05$). Un grossissement avec une augmentation du contraste a été réalisé à $t = 20720$ sur la réflexion $(2, -2, 0)$ pour mettre en évidence l'apparition d'un troisième pic de Bragg correspondant à la coexistence d'un domaine structural HS et de deux blocs BS1 et BS2 désorientés l'un par rapport à l'autre.

à ces deux domaines BS, notés BS1 et BS2, seront identiques, mais les positions des pics de Bragg BS1 et BS2 ne se superposeront pas sur le diagramme de diffraction. A l'instant $t = 39860$, le système se trouve dans l'état complètement BS et un seul pic de Bragg BS est alors visible. La phase HS a disparu et les domaines BS1 et BS2 ont donc retrouvé la même orientation dans l'espace, il y a reconstruction structurale de la phase BS.

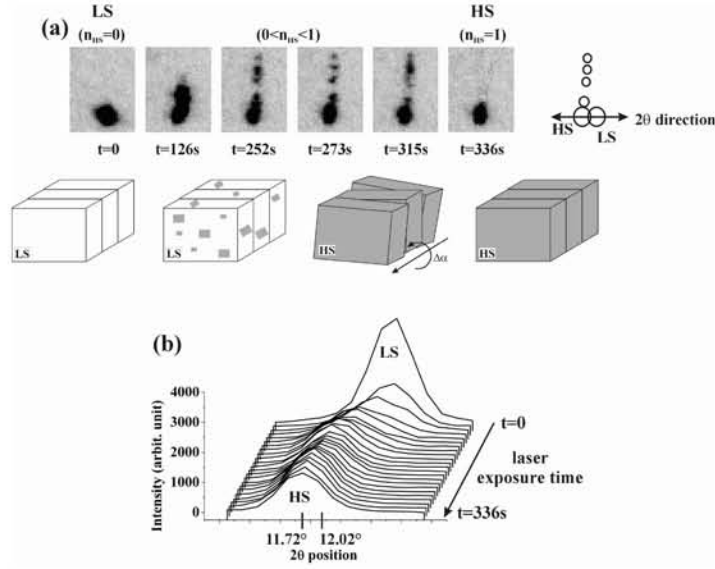


FIG. 4.19 – Cinétique de photoexcitation de l'état métastable HS observée expérimentalement par mesure de diffraction des rayons X pour le composé fortement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Figure extraite de la référence [56]. l'apparition de blocs désorientés l'un par rapport aux autres se traduit par la présence de plusieurs pics HS sur le cliché de diffraction.

Ce phénomène a déjà été observé lors de mesures de diffraction lors de la cinétique de photoexcitation de l'état métastable HS à basse température sur le composé hautement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La séparation de phase cristallographique HS-BS est accompagnée par l'apparition d'une multitude de pics HS correspondant à des blocs désorientés les uns par rapport aux autres, en apportant chacun leurs contributions dans l'allure du cliché de diffraction. Lorsque la photoexcitation est terminée, tous les domaines HS sont orientés dans la même direction et un seul pic HS est observé (cf Fig. 4.19). Le choix d'une orientation commune à tous les blocs pour retrouver une périodicité et l'ordre à grande distance est également difficilement prévisible. L'intégration de l'intensité des pics de diffraction a été réalisée sur la réflexion $(2, -1, 0)$ pour différents temps t (Fig. 4.20 (a)). L'intensité renormalisée du pic HS (resp. BS) I_{BS}^{norm} (resp. I_{BS}^{norm}) diminue (resp. augmente) au fur et à mesure du temps mettant en évidence la disparition (resp. l'apparition) de la phase structurale HS (resp. BS). Les processus ont lieu conjointement. Pour un temps intermédiaires ($t \approx 20000$), les

intensités des phases HS et BS sont très significatives, celles-ci possèdent donc un ordre à suffisamment longue distance, résultant de la séparation de phase. On peut également

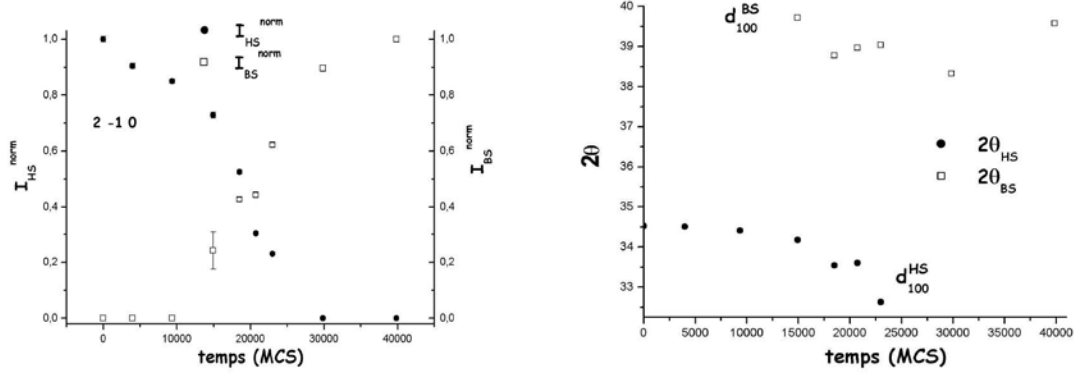


FIG. 4.20 – Evolution temporelle (a) des intensités diffractées calculées normalisées I_{BS}^{norm} et I_{HS}^{norm} correspondant aux pics BS et HS respectivement pour la réflexion $(2, -1, 0)$ et (b) de l'angle de diffraction 2θ pour la réflexion (100) .

le voir en analysant l'évolution temporelle de l'angle de diffraction 2θ sur la Fig. 4.20 (b) de la réflexion (100) . Les deux distances interréticulaires d_{100}^{HS} et d_{100}^{BS} pour des instants intermédiaires correspondent à ceux des phases HS et BS pures. Les distances fluctuent au cours de la relaxation thermique du fait de la présence de distorsions élastiques internes au cours de la compression du cristal.

Les largeurs à mi-hauteur β_{HS} et β_{BS} associées aux pics HS et BS (réflexion $(2, -1, 0)$) ont également été déterminées pour différents instants t (Fig 4.21). L'explication est la même que dans le cas de la transition de spin du premier ordre (section 4.3.2). L'augmentation de β_{HS} correspond à une diminution de la portée de l'ordre structural de la phase HS, due à la présence de la phase structurale BS. Lorsque la phase HS disparaît ($\beta_{HS} \rightarrow \infty$), la largeur à mi-hauteur β_{BS} diminue et la recombinaison des blocs BS1 et BS2 donne un ordre à longue portée qui s'étend sur tout le système; la périodicité de la structure BS est alors retrouvée sur l'ensemble du réseau.

Système faiblement coopératif

La relaxation thermique dans le cas d'un système faiblement coopératif ($J_2 = 0.5$) n'apporte pas de nouveaux phénomènes par rapport à la conversion graduelle de spin à l'équilibre. On se contente ici de montrer très brièvement les résultats concernant l'évolution du cliché de diffraction calculé au cours de la cinétique de relaxation thermique. Les configurations instantanées du système sont représentées sur la Fig. 4.22. On a vu dans le chapitre 3 que le changement d'état de spin était décorrélié temporellement des variables de réseau. Sur la Fig. 4.22, la nucléation de molécules dans l'état BS a déjà eu lieu à $t = 2480$; le réseau quant à lui n'a pas encore réagi et

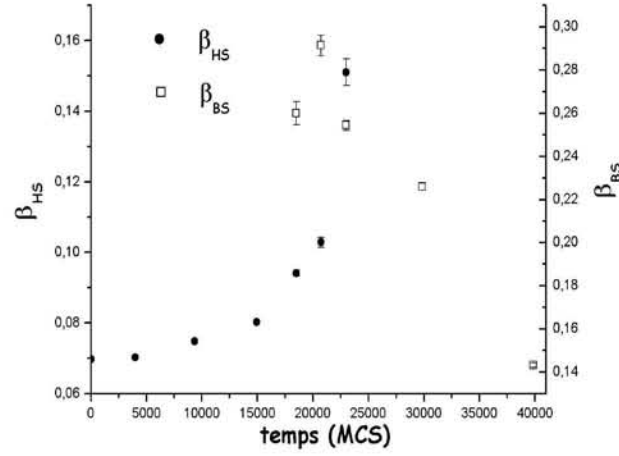


FIG. 4.21 – Evolution temporelle de la largeur à mi-hauteur des pics d'intensité HS et BS β_{HS} et β_{BS} de la réflexion $(2, -1, 0)$.

seules les configurations montrant la compression homogène des distances inter-sites et du volume total y sont représentées. L'évolution du cliché de diffraction dans le plan

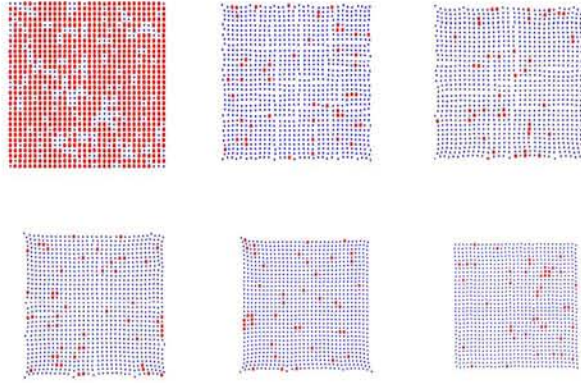


FIG. 4.22 – Configurations du système à différents instants t au cours de la relaxation thermique à la température $T = 1.8$ dans le cas d'un matériaux faiblement coopératif $J_2 = 0.5$. Les autres valeurs des paramètres du modèle anharmonique sont $J_1 = 1000.4$, $J_1 = 0.15$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$.

(h, k) est représentée sur les Fig. 4.23. On observe le déplacement d'un unique pic de Bragg pour chaque réflexion au cours du temps, montrant l'absence d'une séparation

de phase cristallographique. Le paramètre de maille se contracte sous l'effet de la transition de spin de manière uniforme et homogène partout dans le système, comme on peut le voir sur la Fig. 4.24 qui représente l'évolution temporelle de l'angle de diffraction 2θ correspondant à la réflexion (100). Le réseau du système relaxe progressivement de la structure HS à BS en prenant des valeurs de distances intersites intermédiaires entre les paramètres de maille HS et BS. De plus, la Fig. 4.23 montre que les pics de Bragg à des instants intermédiaires $t = 2480$ et $t = 11765$ se trouvent élargis et qu'une contribution supplémentaire est venue s'ajouter. En analysant plus en détail

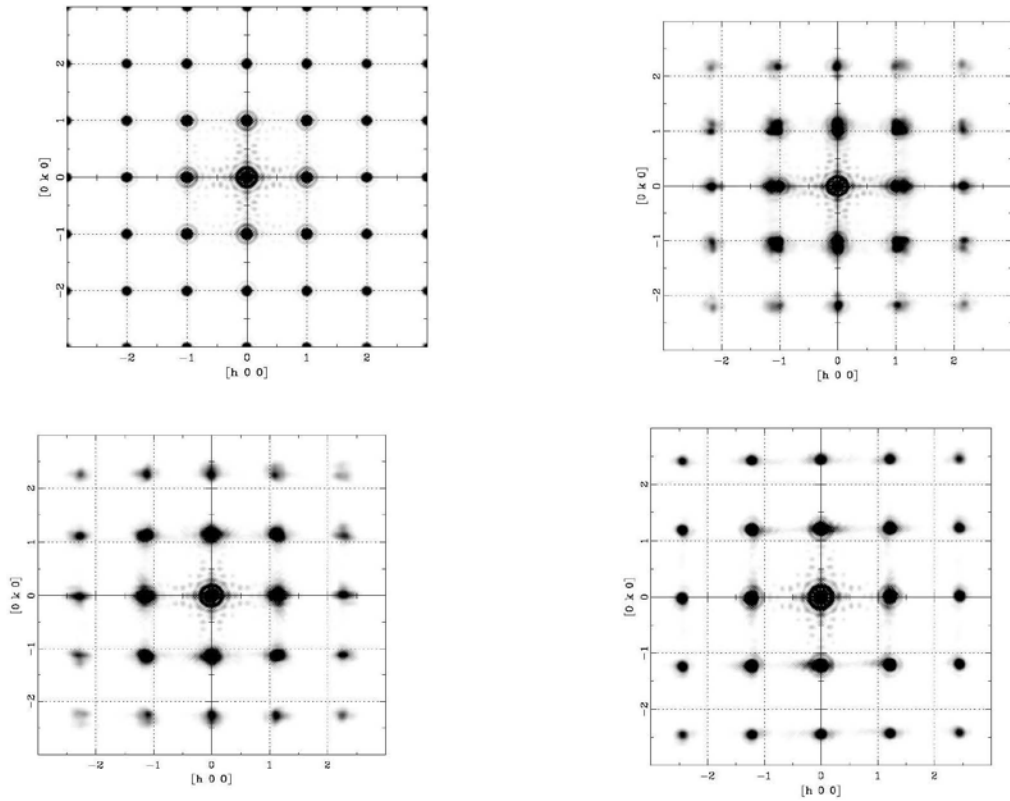


FIG. 4.23 – Clichés de diffraction calculés dans le plan $(h, k, 0)$ à différents instants t au cours de la relaxation thermique à $T = 1.8$ dans le cas d'un matériau faiblement coopératif.

les évolutions temporelles des valeurs des intensités normalisées des réflexions (100) et (200) sur la Fig. 4.25 (a), on constate que l'intensité chute brutalement dans l'intervalle $2000 < t < 10000$ pour atteindre un minimum avant d'augmenter de nouveau et atteindre la valeur stationnaire d'équilibre correspondant à l'intensité du pic BS. Ces instants correspondent au moment où la largeur à mi-hauteur β est la plus importante fig 4.25 (b). Cet élargissement de pic, mis en évidence par le paramètre β , peut être attribué à la présence de désordre structurale, ce que l'on pouvait déjà prévoir

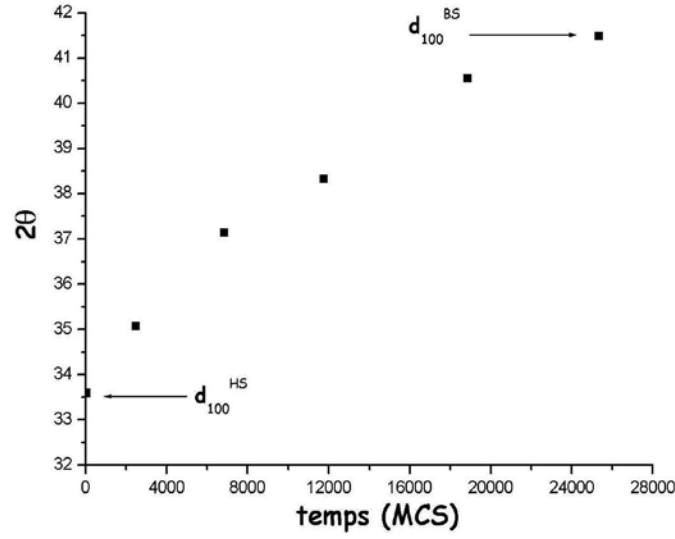


FIG. 4.24 – Evolution temporelle de l'angle de diffraction correspondant à la distance interréticulaire d_{100} .

sur les configurations instantanées correspondant à cet intervalle de temps (cf Fig 4.22 $t = 2480$ et $t = 6850$). Il est évident sur la Fig. 4.22 qu'à $t = 6850$, le réseau est beaucoup moins régulier qu'à $t = 45000$, d'où une perte de cohérence et donc une diminution de $I^{norm}(t)$. L'abaissement brutal de l'intensité devrait être compensé par la présence de diffusion diffuse, reflétant le désordre à grande distance dans le système (désordre occupationnel ou de déplacement). Lorsque le cristal retrouve une structure périodique ordonnée, la diffusion diffuse disparaît, l'intensité des pics de Bragg augmente et leurs largeurs à mi-hauteur diminuent.

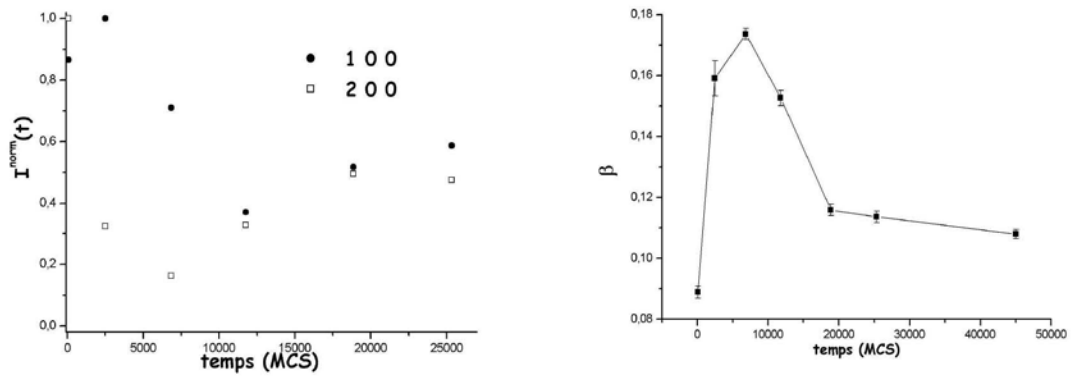


FIG. 4.25 – Evolution temporelle (a) des intensités renormalisées $I^{norm}(t)$ des pics de Bragg (100) et (200) et (b) de la largeur à mi-hauteur β de la réflexion (100).

4.3.4 Photoexcitation

On choisit de modéliser les mesures de diffraction lors des cinétiques de photoexcitation à basse température dans le cas d'un matériau fortement coopératif ($J_2 = 2.15$) soumis à des intensités lumineuses incidentes I_0 différentes. L'idée est ici d'étudier l'influence d'un paramètre de contrôle externe sur l'aspect et l'allure du cliché de diffraction. En effet, dans le chapitre 3, on a vu que les stimuli externes pouvaient entraîner la décorrélation temporelle des variables de spin et de réseau et entraîner l'absence de domaines structuraux alors que le système est fortement coopératif.

Cas d'une intensité lumineuse "faible" $I_0 = 0.0109$

On effectue tout d'abord le peuplement de l'état métastable HS à basse température ($T = 1.5$) avec une intensité lumineuse $I_0 = 0.0109$. Les évolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et de la distance intersite moyenne r^{norm} sont rappelées sur la Fig. 4.26 (a). Les configurations du système aux différents instants t , représentées sur la Fig. 4.26 (b), montrent tout d'abord la nucléation de molécules HS, puis la croissance de domaines avec la structure HS dans la matrice BS ($t = 21300$). Dans le cas de la photoexcitation, on distingue clairement la relaxation des distances intersites à l'interface séparant la phase structurale BS et HS, correspondant aux parois de domaine ($t = 38800, 46100$). L'augmentation des distances intersites conduit naturellement à la dilatation de la maille et donc à une augmentation du volume total du cristal. A l'instant $t = 75000$, toutes les molécules se trouvent dans l'état métastable HS avec un réseau dont le paramètre de maille est HS. On a vu que la dilatation de la maille

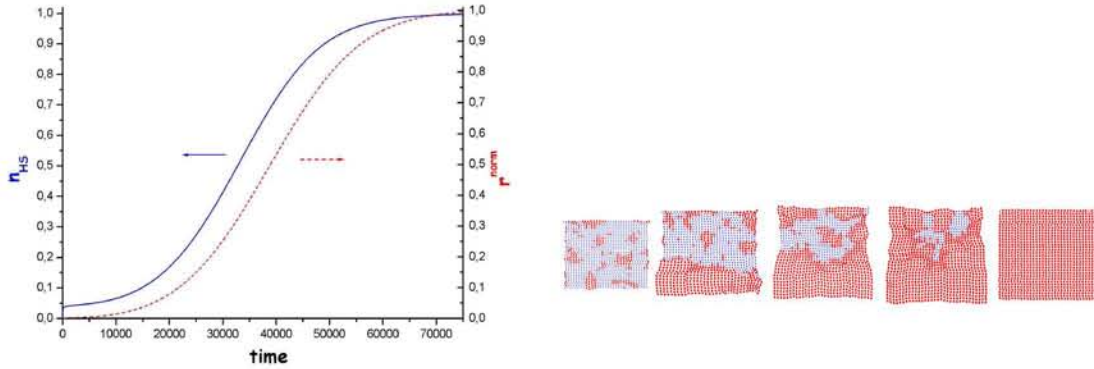


FIG. 4.26 – (a) Evolution temporelle de la fraction HS n_{HS} et du paramètre de maille moyen r^{norm} durant la photoexcitation avec une intensité lumineuse incidente de $I_0 = 0.0109$ et dans le cas d'un matériau fortement coopératif $J_2 = 2.15$. (b) Configuration instantanée à différents temps t au cours de la photoexcitation. Les autres paramètres du modèle anharmonique sont $J_0 = 998.75$, $J_1 = 0.15$, $\Delta = 7.2$ et $\ln g = 2$

entraîne une augmentation du désordre structurale du système. De plus, comme dans

le cas de la relaxation thermique d'un matériau coopératif, des domaines structuraux HS désorientés les uns par rapport aux autres apparaissent, mais en quantité beaucoup plus importante. On peut tout de même calculer l'intensité diffractée lors de la cinétique de photoexcitation. Pour plus de clarté, seule la simulation de l'évolution de la réflexion (100) à différents instants t , ainsi que les profils d'intensité dans la direction $(h, 0, 0)$ correspondante, ont été représentés sur la Fig. 4.27. On constate que le système

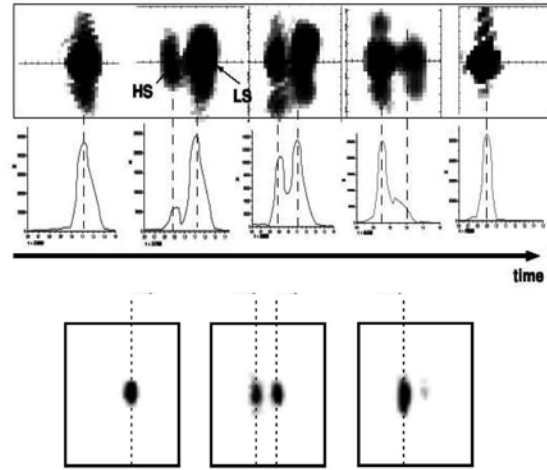


FIG. 4.27 – Calcul du cliché de diffraction autour de la réflexion (1, 0, 0) à différents instant t de la photoexcitation. Les profils d'intensité dans la direction $(h, 0, 0)$ ont été ajoutés pour renforcer la reproduction numérique de la séparation de phase photoinduite. Ce résultat est comparé visuellement, à la séparation de phase, apparaissant lors de la photoexcitation, sur le composé hautement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [56].

transite d'une structure BS à la structure HS, avec à des instants intermédiaires, la coexistence des deux phases structurales, caractérisée par la présence de deux pics de Bragg sur le cliché de diffraction. Notre approche est donc capable de modéliser la séparation de phase photoinduite qui avait été mise en évidence expérimentalement par mesure de diffraction sur les composés fortement coopératifs, comme par exemple le $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.27). La cinétique de peuplement de l'état métastable HS a été réalisée numériquement en représentant l'évolution temporelle de l'intensité du pic HS normée I_{HS}^{norm} pour différents pics de Bragg sur la Fig. 4.28 (a). Une parenthèse est faite ici pour montrer tout d'abord que les échelles de temps d'observation de la transition photoinduite dépendent de la technique utilisée. En effet, le changement de la fraction HS, de la distance intersite moyenne et de l'intensité des pics de Bragg caractérisent le même système mais de manière différente. On a vu que n_{HS} correspondait exclusivement au changement d'état moléculaire. Ce dernier se produit à des échelles de temps très courtes par rapport à la réaction du réseau qui est représentée

par r^{norm} . Or celui-ci n'est pas détectable directement mais indirectement par mesures de diffraction. Cette technique s'intéresse au changement d'état du réseau mais uniquement lorsqu'un ordre à grande distance est perçu. Ce qui explique que r^{norm} et I_{HS}^{norm} ne se déroulent pas à la même échelle de temps. Un temps supplémentaire est nécessaire pour que l'ordre à longue portée soit détecté. La simulation a été comparée

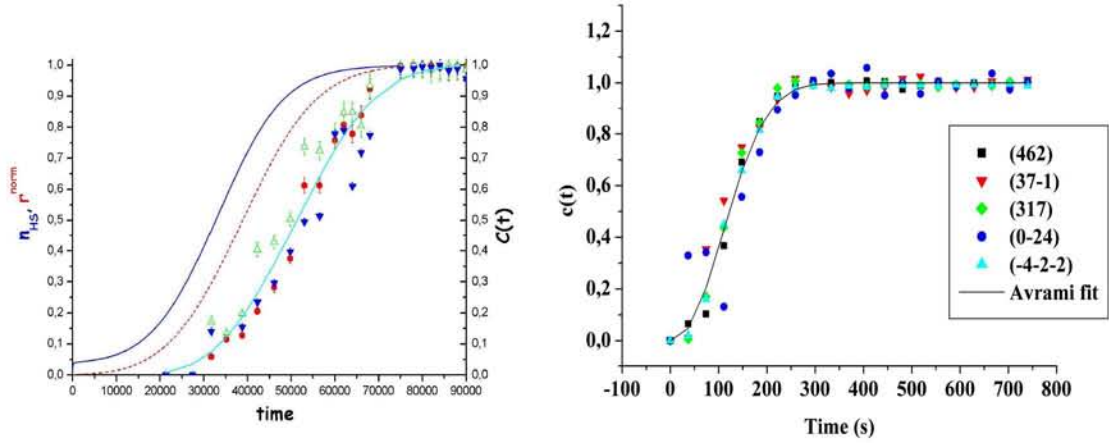


FIG. 4.28 – (a) Simulation de l'évolution temporelle de l'intensité diffractée du pic HS normée I_{HS}^{norm} pour différentes réflexions de Bragg (100, 200, 110). Les évolutions de n_{HS} et de r^{norm} sont représentées pour indiquer les différentes échelles de temps d'observation du changement d'état de spin. (b) Cinétique de peuplement de l'état métastable HS obtenue expérimentalement par mesure de diffraction pour différentes réflexions de Bragg dans l'espace réciproque dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans les deux cas (numérique et expérimental), les points ont été ajustés avec succès à l'aide d'une loi d'Avrami [56].

aux expériences de photocristallographie effectuées sur le $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$. Les deux résultats, numérique et expérimental ont pu être ajustés par un modèle d'Avrami, appelé aussi modèle KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami), qui est basé sur une approche géométrique de la théorie classique de la nucléation. Cette dernière suppose que les processus de nucléation et de croissance de domaine de la phase stable sont gouvernés par des processus thermiquement activés. Le modèle KJMA repose sur un certain nombre d'hypothèses :

Nucléation

- Les germes de nucléation sont petits devant le volume total de système. ($\approx$ Volume infini)
- Ces germes apparaissent avec un taux de nucléation constant à des positions aléatoires distribuées uniformément dans le volume V .

Croissance et coalescence de la phase stable ou métastable

- La croissance s’arrête lorsque les domaines se rencontrent.
- Les domaines croissent de manière linéaire (vitesse d’expansion constante) et isotrope.
- L’expansion du volume transformée dépend de la dimension du système.
- Le volume est dit transformé (noté $V_{HS}(t)$), lorsqu’une goutte de nucléation couvre au moins une fois ce volume.

Les hypothèses de nucléation autorisent de créer des germes de nucléations dans le volume déjà converti (le volume peut être converti plusieurs fois!). Mais grâce aux hypothèses de croissance et surtout de coalescence, ces germes ne contribuent pas à la conversion de phase et par conséquent ils ne seront pas considérés lorsque le nombre de germes de nucléation total sera compté dans le volume du système. L’ensemble de ces hypothèses permet d’aboutir à une expression de la fraction de volume transformé, notée $X = V_{HS}/V$ en fonction du temps t :

$$X(t) = 1 - e^{-k(t-t_0)^n}, \quad (4.9)$$

où k est un taux constant relié à un temps caractéristique de transformation et t_0 est un temps d’incubation ; n est l’exposant d’Avrami qui reflète le degré d’hétérogénéité et la dimensionnalité du processus. En général, lorsque toutes les hypothèses du modèle KJMA sont vérifiées, on a alors $n = d + 1$, où d est la dimension du système, ou plus exactement la dimension sur laquelle se développe la nucléation, la croissance et la coalescence du volume de la phase stable. L’intensité diffractée normée du pic HS I_{HS}^{norm} est proportionnelle à la fraction de volume transformé $X(t)$. Les valeurs de ces exposants affichés sur les Fig. 4.28 (a) et (b), sont nettement différents pour plusieurs raisons.

Dans le cas de la simulation, on obtient $n = 3.15$, très proche de la valeur $n = 3$ attendue, si la simulation remplissait fidèlement toutes les conditions et hypothèses du modèle KJMA. La légère déviation peut s’expliquer de la manière suivante. Le système est de taille finie et les gouttes de nucléation apparaissent plus fréquemment sur les bords du système (à cause des conditions de bords libres), ce qui invalide le phénomène de nucléation homogène prévu par le modèle KJMA. Toutefois la valeur de l’exposant montre d’une part des propriétés de basse dimensionnalité de la transformation de phase et d’autre part le caractère hétérogène de la nucléation.

Le cas expérimental est davantage complexe. Toutefois, le caractère de basse dimensionnalité, bidimensionnel dans le cas du $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ est bien mise en évidence avec un exposant inférieur à 4.

L’évolution temporelle des largeurs à mi-hauteur β_{HS} et β_{BS} associées aux pics HS et BS (réflexion (110)) est représentée sur la Fig. 4.29. La largeur du pic BS augmente très légèrement avec l’apparition de la phase structurale métastable HS, dont la largeur à mi-hauteur est très élevée lorsque les deux phases coexistent ($30000 < t < 50000$). Comme précédemment, la phase structurale HS a un ordre à longue portée limité du fait de la présence de la matrice hôte BS. Lorsque celle-ci disparaît, β_{HS} diminue et l’ordre de la phase structurale métastable HS s’étend à tout le système.

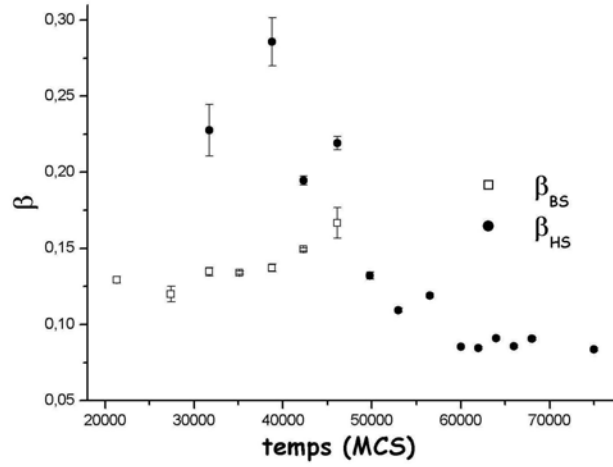


FIG. 4.29 – Evolution temporelle des largeurs à mi-hauteur β_{HS} et β_{BS} de la réflexion (110) au cours de la photoexcitation.

Cas d'une intensité lumineuse "forte" $I_0 = 0.02$

On conserve les paramètres du modèle anharmonique, utilisés dans le cas de l'étude de la photoexcitation avec une intensité $I_0 = 0.0109$, avec entre autre $J_2 = 2.15$, modélisant toujours le cas d'un matériau fortement coopératif. Seule l'intensité du faisceau excitateur est modifiée et augmentée $I_0 = 0.02$, simulant le cas d'une intensité lumineuse "forte". Les évolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et r^{norm} sont rappelées sur la Fig. 4.30 (a). Comme on l'avait déjà observé dans le chapitre 4, les variables de spin et de réseau sont décorréliées temporellement ; il suffit de quelques centaines de pas Monte Carlo pour convertir complètement le système dans l'état métastable HS, tandis que la relaxation (dilatation) de la maille vers la phase structurale HS se déroule sur des dizaines de milliers de pas Monte Carlo. La situation est différente du cas où l'intensité du faisceau incident est faible. Lorsque le réseau commence à se dilater, toutes les molécules sont converties dans l'état HS.

On se limite ici à analyser l'évolution temporelle de la réflexion (1, 0, 0) au cours de la photoexcitation, représentée sur la Fig. 4.31. On constate le déplacement progressif d'un unique pic de Bragg, ce qui correspond à l'existence d'une unique phase structurale à chaque instant t . Malgré le caractère fortement coopératif du couplage, aucune séparation de phase n'est observée sur le cliché de diffraction. Le volume du système se dilate uniformément et les distances intersites prennent des valeurs intermédiaires entre les distances intersites correspondant aux phases BS et HS. Les paramètres de contrôle externes jouent donc un rôle très important dans les conditions d'apparition d'une séparation de phase cristallographique. Celle-ci est dépendant de l'échelle de temps à laquelle les domaines de molécules voisines dans le même état se forment. La force des interactions molécules-réseau est un critère nécessaire mais non suffisant

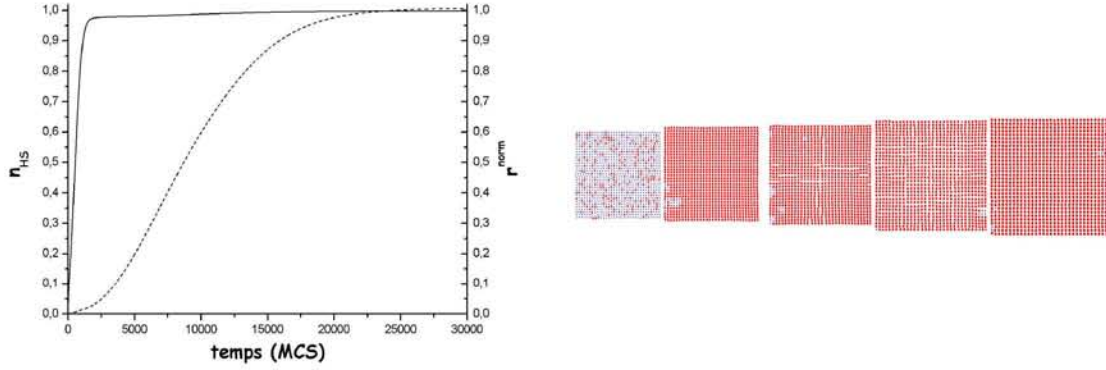


FIG. 4.30 – (a) Evolutions temporelles de la fraction HS n_{HS} et du paramètre de maille moyen r^{norm} au cours de la photoexcitation dans le cas d'un couplage fort $J_2 = 2.15$ avec une intensité du faisceau incident "forte" $I_0 = 0.02$. Les paramètres du modèle anharmonique sont exactement identiques à ceux utilisés dans le cas de l'intensité faible. (b) Configurations instantanées du système au cours de la photoexcitation.

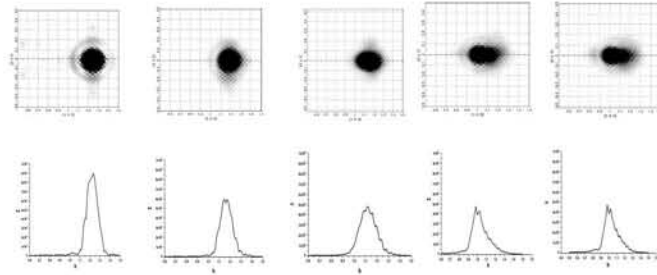


FIG. 4.31 – Evolution temporelle du cliché de diffraction autour de la réflexion $(1, 0, 0)$ au cours de la photoexcitation. Les profils d'intensité réalisés dans la direction $(h, 0, 0)$ montrent l'existence d'un unique pic de Bragg à chaque instant. Les traits en pointillés sont des guides pour l'oeil ; ils montrent les valeurs de h associées à la phase HS et BS.

pour l'apparition d'une séparation de phase hétérogène. La conjecture proposée dans le chapitre 3 se révèle exacte.

4.4 Conclusions : notion de domaines de spin

Ce dernier chapitre a montré que le modèle anharmonique, lorsqu'il est couplé avec le programme *DISCUS* pour reproduire les conditions expérimentales de diffraction, était capable de modéliser l'évolution des clichés de diffraction avec la température lors de la transition de spin, ou avec le temps lors de cinétiques hors équilibre (relaxation thermique et photoexcitation à basse température). La coexistence de pics de Bragg HS et BS lors de la transition abrupte du premier ordre avec hystérésis et le simple déplacement d'un unique de Bragg observé lors d'une conversion graduelle de spin ont été modélisés avec succès. De même, la relaxation thermique des matériaux faiblement et fortement coopératifs suivi par les techniques de diffraction, ainsi que les cinétiques de l'intensité diffractée aux cours de la photoexcitation ont été reproduites en retrouvant la séparation de phase photo-induite et les lois de type Avrami, conjecturées d'après les mesures de photocristallographie. La dernière section nous a amené à se poser la question du terme ambigu de "domaines de spin", ce qui avait déjà été entrevu dans le chapitre 3. A l'équilibre, la formation de domaines de molécules dans le même état est accompagnée d'une séparation de phase cristallographique, un matériau dit fortement coopératif présentera toujours, si on ne considère pas les problèmes de résolution expérimentale, la coexistence de pics HS et BS sur son cliché de diffraction. En revanche, lors de cinétique hors de l'équilibre, ceci n'est plus vérifié à cause des échelles de temps différentes entre les changements d'état moléculaire et les distorsions élastiques du réseau. Ceci aura des applications importantes d'études ultra-rapide par diffraction résolue à l'échelle de la pico ou femtoseconde. Cette différence en terme de temps de relaxation dépend fortement des valeurs des paramètres de contrôles externes, en particulier l'intensité de l'irradiation lumineuse lors du peuplement de l'état métastable HS. Dans le cas du modèle anharmonique, des domaines de molécules dans le même état peuvent se former sans pour autant observer une séparation de phase cristallographique du fait d'une décorrélation temporelle des deux variables, et ce malgré la forte coopérativité du matériau modélisé. Dans les dynamiques hors de l'équilibre, l'absence de la séparation de phase structurale n'est pas synonyme de faibles interactions intermoléculaires et de matériau faiblement coopératif. La notion de "domaines de spin" n'est plus adaptée car plus assez précise. Est-ce que cela signifie molécules voisines dans le même état ? ou bien domaines cristallographiques qui diffractent indépendamment de manière cohérente ? L'idéal serait de les dénommer différemment afin de les distinguer nettement : domaine de spin moléculaire pour le premier cas et domaine de spin structural pour le second.

Cependant quelques critiques sont à signaler dans notre démarche. Ces résultats restent encore qualitatif, et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la manière dont l'intégration des pics de Bragg est réalisée est peu rigoureuse et entraîne une valeur approximative de l'intensité diffractée. Une autre méthode plus élaborée doit être utilisée pour des résultats quantitatifs. D'autre part, les valeurs des intensités ont été déterminées sur une seule simulation (une configuration Monte Carlo). Elles devraient

être moyennées sur plusieurs configurations initiales. On pourrait par exemple calculer à la fin de chaque simulation l'intensité diffractée puis la moyenne est effectuée ensuite, permettant d'affiner les clichés de diffraction. Cette méthode s'avère être laborieuse en pratique et nécessiterait une automatisation au niveau du logiciel.

Une autre critique concerne le modèle anharmonique. En effet, une perte de cohérence a été observée de manière générale, lorsque l'on dilatait la maille, et en particulier, dans le warming mode du cycle d'hystérésis. Cette perte de cohérence lors de l'augmentation du volume doit être résolue en considérant les conditions périodiques et en préférant les interactions avec les seconds voisins à l'utilisation moins rigoureuse de puits de potentiels tronqués. L'introduction des conditions périodiques permettrait à la nucléation de se produire partout dans le "bulk" en ne privilégiant pas les bords comme c'est le cas avec les conditions de bords libres.

Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à proposer un nouveau modèle de transition de spin rendant compte des mesures de diffraction des phénomènes à l'équilibre et hors de l'équilibre observées expérimentalement.

Dans un premier temps, nous avons introduit un nouveau modèle microscopique élastique dans lequel des molécules sont couplées par des potentiels anharmoniques de type Lennard Jones dépendant de l'état de spin. L'introduction des degrés de liberté du réseau, indispensable à la modélisation des mesures de diffraction, donne une origine aux interactions élastiques moins simpliste que les modèles de type Ising avec couplages constants, utilisés jusqu'alors. Les couplages élastiques dépendent désormais de la distance entre molécules et peuvent fluctuer avec la température.

L'étude à l'équilibre du modèle anharmonique a révélé l'existence d'une transition thermique ordre-désordre avec une température critique différente de celle du modèle d'Ising. La transition abrupte avec hystérésis ainsi que la conversion graduelle de spin ont pu être simulées, retrouvant dans un premier temps les résultats obtenus avec le modèle de type Ising habituel. En revanche, les conditions pour l'existence de cycles thermiques ne sont pas triviales et le rôle des différents paramètres de l'hamiltonien a dû être établi numériquement. La présence de deux variables dans le modèle anharmonique, les spins fictifs et les variables de distorsions, permet de suivre à la fois le changement d'état de spin d'un point de vue moléculaire et du réseau. Dans le cas de forts couplages molécules-réseau, la formation de domaines de molécules voisines dans le même état est accompagnée par une séparation de phase structurale : les phases HS et BS possèdent leurs propres paramètres de maille, ce qui était jusque maintenant impossible à obtenir avec un modèle d'Ising sur un réseau rigide. L'anharmonicité du potentiel a permis de retrouver les phénomènes de dilatation thermique du réseau. Par ailleurs, le modèle anharmonique a été résolu analytiquement dans le cas unidimensionnel. Nous avons montré que celui-ci était équivalent à un modèle de type Ising unidimensionnel avec un champ et un couplage effectif dépendant non linéairement de la température, faisant ainsi le lien avec un modèle de spins couplés par des po-

tentiels harmoniques proposé récemment. Le caractère anharmonique du potentiel semble jouer un rôle important dans l'évolution thermique du couplage effectif; la nature des interactions intermoléculaires évolue avec la température : des transitions ferroélastiques-antiferroélastiques peuvent apparaître. On a également montré que le changement d'état de spin prenait un caractère de plus en plus abrupt en augmentant la force des couplages élastiques.

Un modèle anharmonique dynamique a également été construit dans le but d'étudier les cinétiques hors équilibre comme la relaxation après une trempe thermique ou la photoexcitation. Une dynamique de type Arrhénius a été attribuée aux variables de réseau, en introduisant des énergies de barrière dites intermoléculaire qui sont définies localement et qui évoluent avec le temps. Le modèle anharmonique dynamique permet non seulement de retrouver les allures sigmoïdales ou monoexponentielles de la relaxation de la fraction HS n_{HS} , déjà simulées auparavant avec le modèle de type Ising dynamique, mais aussi la relaxation des distances intersites moyennes aux travers de la moyenne thermique r^{norm} . L'étude des temps de relaxation de n_{HS} et de r^{norm} a montré que quelque soit le processus hors équilibre, la dilatation ou la contraction du réseau s'effectuent toujours avec un temps de retard par rapport aux changements d'état de spin. Ce résultat est dû principalement à un choix de taux de transition distincts pour les deux variables avec des temps caractéristiques différents. Nous avons également montré que cette décorrélation temporelle dépendait non seulement de la coopérativité régnant au sein du système, mais aussi des paramètres de contrôle externes, tels que la température ou l'intensité du faisceau incident, permettant de conjecturer les conditions pour l'apparition d'une séparation de phase structurale.

Dans un deuxième temps, notre travail s'est focalisé sur la modélisation et l'interprétation des clichés de diffraction observés lors de mesures expérimentales de diffraction. En couplant les simulations Monte Carlo du modèle anharmonique avec le programme *DISCUS*, qui permet de calculer la transformée de Fourier en s'approchant au mieux des conditions expérimentales, les clichés de diffraction ont pu être reproduit dans le cas de la transition thermique et des processus hors de l'équilibre. La coexistence des pics de Bragg HS et BS, due à la présence d'une séparation de phase cristallographique, lors d'une transition abrupte avec hystérésis, ou le déplacement d'un unique pic de Bragg, lors de la conversion de spin ont été simulés pour des matériaux fortement et faiblement coopératifs respectivement. L'évolution temporelle des intensités diffractées lors de la relaxation thermique a été calculée et interprétée pour des valeurs de couplages forts et faibles. Les cinétiques de type Avrami proposées pour ajuster les courbes expérimentales de l'évolution temporelle de l'intensité diffractée observées lors la photoexcitation, ont pu être confirmées numériquement dans ce travail. Enfin, on a montré que l'absence de la coexistence de pics de Bragg HS et BS n'est pas synonyme de l'existence de faibles interactions intermoléculaires dans le système et que des amas de molécules peuvent se former, dus à la forte coopérativité, sans pour

autant observer de séparation de phase cristallographique. Ce résultat très important nous a amené à différencier les domaines de molécules dans le même état, que l'on dénomme "domaines de spin moléculaires", des domaines cristallographiques appelés "domaines de spin structuraux". Ces derniers sont à l'heure actuelle, les seuls visibles expérimentalement.

Les perspectives de ce travail peuvent être divisées en deux grandes catégories : la poursuite de l'étude du modèle anharmonique et la modélisation des clichés de diffractions.

L'étude numérique du modèle anharmonique 2D doit être complétée par un traitement analytique de l'hamiltonien en utilisant l'approximation du champ moyen ou des méthodes similaires afin de mieux comprendre les aspects thermodynamiques importants de ces systèmes. Malgré son caractère phénoménologique, l'approximation du champ moyen permet de capturer les traits essentiels de la thermodynamique des transitions de phase. De plus, en utilisant le traitement exact de la fonction de partition dans le cas de la chaîne de spins, la résolution, en considérant des interactions entre chaînes avec un traitement champ moyen, pourra être appréhendée afin de retrouver le caractère abrupt de la transition de spin. Le cas de la transition en deux étapes pourra également être traité grâce au caractère anharmonique des potentiels d'interaction.

Un lien doit également être fait avec les modèles microscopiques élastique proposés très récemment, où les interactions n'étaient uniquement qu'à longue portée, empêchant l'existence et la formation de domaines. Le modèle anharmonique possède visiblement à la fois les interactions à courte et à longue portée. Il serait intéressant de pouvoir distinguer clairement les effets de ces deux contributions. Plus généralement, l'étude de la classe d'universalité du modèle anharmonique doit être envisagée et comparée aux autres modèles élastiques.

Le modèle anharmonique est le premier modèle à présenter la séparation de phase cristallographique dans le cadre de l'étude des composés à transition de spin. La présence des deux phases structurales est très liée à la présence des domaines de spin moléculaires. La croissance des domaines de spin structuraux dans les domaines de spin moléculaires est pour le moment encore mal comprise. La vitesse de croissance, l'orientation des domaines pourront être l'objet d'analyses futures. Pour finir, la modélisation de matériaux à transition de spin contenant des "impuretés", i.e. des molécules qui ne changent pas d'état moléculaires et qui exercent une pression chimique interne dans le réseau cristallin. Dans ce cas, six types de liaisons au lieu de trois dans le modèle anharmonique donnent lieu à l'existence de six potentiels intermoléculaires avec six distances intersites d'équilibre de liaison.

La simulation des expériences de diffraction peut être affinée en améliorant tout d'abord la méthode d'intégration des pics d'intensité. L'intégration doit être réalisée sur tout

l'espace. Les problèmes de la perte de cohérence lors de la dilatation du volume du cristal pourront être résolus en considérant des systèmes de taille plus importantes avec les conditions périodiques et en autorisant son volume à fluctuer (ensemble isobare). Le programme *DISCUS* offre la possibilité de simuler les diagrammes de diffraction de poudre ; cette voie peut être exploitée pour être comparée à des systèmes où il a été impossible d'effectuer des mesures de diffraction sur monocristal. Le calcul de la transformée de Fourier en découpant le système en "lots" permet de modéliser la résolution expérimentale. L'influence de cette résolution sur l'allure des clichés de diffraction pourra être étudiée plus en détail.

L'attribution de "valeurs physiques" aux paramètres du modèle anharmonique à partir de données expérimentales constitue une prochaine étape importante dans l'ajustement des courbes obtenues expérimentalement, en utilisant par exemple, des méthodes Monte Carlo inverse.

Annexe A

Les simulations Monte Carlo

A.1 Introduction

Dans tout le manuscrit, les moyennes thermodynamiques déterminées numériquement ont été calculées à l'aide des méthodes Monte Carlo. Le principe de ces méthodes est rappelé ici. Une fois que la modélisation des interactions d'un système est décrite par un hamiltonien $\mathcal{H}$, il reste à déterminer les propriétés statistiques de ce modèle et d'en déduire les propriétés thermodynamiques. On considère par exemple, un système dont les N degrés de liberté μ_i , $i=1,\dots,N$, sont disposés sur un réseau, en contact avec un bain thermique. La moyenne thermique $\langle \mathcal{O} \rangle$ d'une observable $\mathcal{O}$ associée à une quantité physique, s'écrit à l'équilibre thermodynamique sous la forme :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\mu\}} \mathcal{O}(\{\mu\}) \exp[-\beta \mathcal{H}(\{\mu\})], \quad (\text{A.1})$$

où $\sum_{\{\mu\}} = \sum_{\{\mu_1\}} \times \dots \times \sum_{\{\mu_N\}}$ est une somme sur tous les microétats accessibles pour le système et $\exp[-\beta \mathcal{H}(\{\mu\})]$ est le poids de Boltzmann. $\mathcal{Z}$ associé à chaque microétat est la fonction de partition dans l'ensemble canonique et correspond à la somme de tous les poids de Boltzmann :

$$\mathcal{Z}(\beta) = \sum_{\{\mu\}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\{\mu\})], \quad (\text{A.2})$$

Le calcul de la fonction de partition $\mathcal{Z}$ permet d'accéder à toutes les fonctions thermodynamiques pertinentes pour l'étude du système. Le problème réside dans le calcul de la somme A.2. En effet, on connaît très peu de système en interaction dont l'expression de la fonction de partition est connue analytiquement. Numériquement, le calcul de la somme ne peut se faire directement et exactement. En effet, si par exemple, les degrés de liberté sont des spins de type Ising ($\mu_i = \pm 1$), le nombre de configurations accessible pour le système est 2^N . Dans le cas d'un système relativement petit ($N = 100$) par rapport à des systèmes réels, le nombre de microétats est $2^{100} \sim 10^{30}$. En supposant pour simplifier que l'on peut déterminer une configuration de spin tous les 10^{-9} s, le

temps nécessaire pour échantillonner toutes les configurations est de l'ordre de 10^{21} s, ce qui est beaucoup plus important que la durée d'une vie. Le calcul des moyennes thermodynamiques ne peut donc être réalisé de cette manière. Une autre approche doit être suivie.

A.2 Introduction de l'estimateur- échantillonnage de l'espace des phases

A.2.1 L'estimateur des moyennes thermodynamique

L'idée est de remplacer l'expression de $\langle \mathcal{O} \rangle$ par un estimateur $Q(\mathcal{O})$ qui correspond à une somme finie dans l'espace des phases. Cette technique est souvent utilisée pour évaluer des calculs d'intégrales. Devant l'impossibilité d'échantillonner toutes les configurations du système, on choisit aléatoirement un nombre fini M de microétats $\{\mu_i\}_{i=1,\dots,M}$ à partir d'une distribution de probabilité $p(\mu_i)$. L'estimateur de la moyenne de l'observable $\mathcal{O}$ s'écrit sous la forme :

$$\langle \mathcal{O} \rangle \sim Q(\mathcal{O}) = \frac{\sum_i^M \mathcal{O}(\mu_i) p(\mu_i)^{-1} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_i)}}{\sum_i^M p(\mu_i)^{-1} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_i)}}. \quad (\text{A.3})$$

Le facteur $p(\mu_i)$ à l'itération i compense le fait que les états avec les probabilités les plus importantes vont être sélectionnés un plus grand nombre de fois que les autres durant la simulation si ces états sont échantillonnés uniformément. Dans la suite nous présentons deux choix possibles pour le facteur $p(\mu_i)$.

A.2.2 Echantillonnage aléatoire ("random sampling")

Si on choisit la même probabilité $p(\mu_i) = p$ pour toutes les configurations, l'échantillonnage est uniforme, on a alors :

$$Q(\mathcal{O}) = \frac{\sum_i^M \mathcal{O}(\mu_i) e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_i)}}{\sum_i^M e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_i)}} \quad (\text{A.4})$$

Ce choix est particulièrement adapté pour des moyennes thermiques réalisées avec des distributions de probabilité qui ne prennent pas de valeurs significatives pour un petit nombre de configurations et des valeurs proches de zéro pour une majorité de configurations. Dans les processus de contact par exemple, où les probabilités des microétats sont presque identiques, les moyennes thermodynamiques peuvent être estimées efficacement avec l'échantillonnage aléatoire.

A.2.3 Echantillonnage d'importance ou pondéré ("importance sampling")

Le poids exponentiel de boltzmann correspond à une distribution de probabilité très étroite. La somme A.1 est dominée par un petit nombre de configurations (celles

de plus basse énergie). L'évaluation des moyennes se trouve alors très inefficace avec un échantillonnage aléatoire. On choisit dans ce cas un facteur $p(\mu_i)$ qui est dépendant de la configuration μ_i . L'estimateur $Q(\mathcal{O})$ s'écrit ainsi :

$$Q(\mathcal{O}) = \frac{1}{M} \sum_i^M \mathcal{O}(\mu_i), \quad (\text{A.5})$$

où on a choisit pour le facteur $p(\mu_i) \propto \exp[\beta\mathcal{H}(\mu_i)]$. L'expression de $Q(\mathcal{O})$ prend alors une forme très simple. Le calcul des fonctions thermodynamiques peut être fait en évitant le calcul de la fonction de partition $\mathcal{Z}$ et en ne considérant qu'un échantillon représentatif des configurations de plus forts poids de Boltzmann. On réalise alors une marche dirigée dans l'espace des phases de telle manière que chaque état du système apparaisse avec une probabilité égale à son poids de Boltzmann. La moyenne thermodynamique se réduit à une moyenne prise par les observables dans les états visités (Equ. A.4). Lorsque le nombre de configurations visitées devient infini ($M \rightarrow \infty$), on obtient la valeur exacte de la moyenne thermique $\langle \mathcal{O} \rangle$.

A.3 Chaîne de Markov

A.3.1 Equation maîtresse

Pour échantillonner l'espace des configurations, on choisit une marche dirigée stochastique markovienne. Soit $\mathcal{P}(\{\mu\}, k)$, la probabilité pour le système de se trouver dans la configuration $\{\mu\}$ à l'itération k . L'évolution de cette probabilité est donnée par l'équation maîtresse :

$$\mathcal{P}(\{\mu\}, k+1) = \sum_{\{\nu\}} W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) \mathcal{P}(\{\nu\}, k) - \mathcal{P}(\{\mu\}, k), \quad (\text{A.6})$$

où $W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$ est appelé taux de transition. Il correspond à la probabilité conditionnelle que le système soit dans la configuration $\{\mu\}$ à l'itération $k+1$ alors qu'il se trouvait dans l'état $\{\nu\}$ à l'itération k . Cette définition pour l'Equ. A.6 signifie que l'évolution de $\mathcal{P}(k, \{\mu\})$ à une itération k ne dépend que de la probabilité à l'instant $k-1$ et non de toute l'histoire du système. Toutefois, toutes les probabilités restent corrélées entre elles.

En pratique, la procédure consiste, à partir d'une configuration ν , de déterminer aléatoirement la configuration suivante de telle sorte qu'après un certain nombre d'itérations (en partant de n'importe quelle configuration initiale), la simulation produise une succession de configurations avec la distribution d'équilibre de Boltzmann.

A.3.2 Ergodicité-critère de balance détaillée

Peu de conditions sont exigées pour que la chaîne de Markov aboutisse à la distribution de Boltzmann. Tout d'abord, les taux de transition $W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$ doivent être

indépendant de l'itération et sont par conséquent uniquement dépendant des configurations initiale et finale. Les taux de transition qui sont des probabilités conditionnelles doivent satisfaire, par définition, positivité et normation :

$$\begin{aligned} W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) &\geq 0 \\ \sum_{\{\mu\}} W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) &= 1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Les deux autres conditions sont le principe ergodique et le critère de balance détaillée.

Principe ergodique

Le principe ergodique signifie que toute configuration du système doit être accessible à partir de n'importe quelle autre configuration, en un nombre fini d'itération. C'est une condition nécessaire qui vient du fait que la probabilité d'apparition d'un état est non nulle. Elle s'exprime mathématiquement sous la forme :

$$\forall (\nu_i, \mu), \exists n, \{\nu_{i+1}, \nu_{i+2} \dots \nu_{i+n}\} / \\ W(\nu_i \rightarrow \nu_{i+1}) W(\nu_{i+1} \rightarrow \nu_{i+2}) \dots W(\nu_{i+n} \rightarrow \mu) > 0 \quad (\text{A.8})$$

Les processus de Markov considèrent habituellement fixé à zéro une large majorité de probabilités de transition possibles ; la vérification de l'ergodicité n'est par conséquent pas toujours évidente.

Si cette condition n'est pas satisfaite, les propriétés finales d'équilibre peuvent être modifiées dramatiquement.

Critère de balance détaillée

Cette condition est nécessaire pour que la probabilité dans l'état stationnaire corresponde à la distribution de Boltzmann. En effet dans l'état stationnaire, l'Equ. A.6 devient :

$$\sum_{\{\nu\}} p(\{\nu\}) W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = \sum_{\{\nu\}} p(\{\mu\}) W(\{\mu\} \rightarrow \{\nu\}), \quad (\text{A.9})$$

avec $p(\nu) \propto \exp[-\beta \mathcal{H}(\{\nu\})]$. Cette condition n'est pas suffisante pour assurer le retour à l'équilibre du fait de l'existence de cycles limités. Pour éviter ces cycles, on utilise une condition particulière de l'Equ. A.9, le critère de balance détaillée :

$$p(\{\nu\}) W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = p(\{\mu\}) W(\{\mu\} \rightarrow \{\nu\}). \quad (\text{A.10})$$

L'expression du critère de balance détaillée couplée avec la distribution de Boltzmann désirée est plus connue sous la forme :

$$\frac{W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})}{W(\{\mu\} \rightarrow \{\nu\})} = e^{-\beta[\mathcal{H}(\{\mu\}) - \mathcal{H}(\{\nu\})]}, \quad (\text{A.11})$$

Il existe une infinité de taux de transition qui vérifie l'expression A.11 ; le rapport des taux de transition $W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})/W(\{\mu\} \rightarrow \{\nu\})$ ne dépend que de la différence d'énergie entre la configuration initiale et finale et ne dépend pas de la fonction de partition $\mathcal{Z}$. On se limitera à présenter les dynamiques Monte Carlo utilisées dans le manuscrit.

A.4 dynamiques Monte Carlo

On peut décomposer le taux de transition en deux parties :

$$W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = \alpha(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) \times \Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) \quad (\text{A.12})$$

où $\alpha(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$ est la probabilité de "sélection" : à partir de la configuration $\{\nu\}$, on tire au hasard une configuration $\{\mu\}$; cette nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité d'acceptance $\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$. On s'intéresse aux dynamiques dont le taux de transition $W(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$ permet de transiter d'une configuration ν vers une nouvelle configuration $\{\mu\}$ par la modification d'un seul degré de liberté (un spin dans le cas de modèle de type Ising). Dans ce cas il existe seulement N configurations $\{\mu_i\}$ dont la probabilité de transition sera non nulle. L'ensemble de ces probabilités est équiprobable ; on a alors $\alpha(\{\nu\} \rightarrow \{\mu_i\}) = \alpha(\{\mu_i\} \rightarrow \{\nu\}) = 1/N$. Pour toutes les autres configurations ($\{\mu\} \neq \{\nu\}$ et $\{\nu\} \neq \{\mu_i\}$), on a $\alpha(\{\nu\} \rightarrow \{\mu_i\}) = 0$. Le critère de balance détaillée peut s'exprimer uniquement avec les probabilités d'acceptance $\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$. L'algorithme de Metropolis [99] s'écrit simplement sous la forme :

$$\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\{\nu\}) - \mathcal{H}(\{\mu\})]\}) \quad (\text{A.13})$$

D'un point de vue pratique, la mise en place de l'algorithme de Metropolis est le suivant. Une iteration ou pas Monte Carlo correspond aux différentes étapes suivantes :

1. On choisit un site (ou une particule si c'est un gaz) i au hasard parmi les N possibilités.
2. On propose une nouvelle configuration μ , en modifiant localement la valeur du degré de liberté associée à i .
3. On calcule la différence d'énergie entre la configuration initiale ν et finale μ : $\Delta E = \mathcal{H}(\{\mu\}) - \mathcal{H}(\{\nu\})$.
4. Si $\Delta E < 0$ la nouvelle configuration est acceptée. Si $\Delta E > 0$, la nouvelle configuration est acceptée pour $r < \exp[-\beta\Delta E]$, où r est un nombre aléatoire.
5. Sinon l'ancienne configuration est conservée.
6. Les étapes précédentes sont répétées N fois

L'algorithme proposé par Glauber est identique à celui de Metropolis, le taux de transition $\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\})$ s'écrit dans ce cas :

$$\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = \frac{\exp(-\beta\Delta E)}{(1 + \exp(-\beta\Delta E))}, \quad (\text{A.14})$$

si la nouvelle configuration μ est acceptée et

$$\Pi(\{\nu\} \rightarrow \{\mu\}) = \frac{1}{(1 + \exp -\beta\Delta E)}, \quad (\text{A.15})$$

si μ est refusée. On peut noter que ces algorithmes peuvent être utilisées pour n'importe quel hamiltonien puisque l'on se limite à calculer la différence en énergie entre deux configurations. La dynamique de type Arrhénius, introduite au chapitre 3 est un taux de transition dont l'algorithme est identique aux dynamiques de Metropolis et Glauber.

A.5 Moyenne thermique à l'équilibre thermodynamique

A.5.1 Moyenne temporelle-moyenne d'ensemble

A l'équilibre thermodynamique, le calcul numérique de la moyenne thermique donnée par l'Equ. A.5 peut être fait de deux manières. La première consiste à effectuer une moyenne "temporelle". On prépare le système dans une configuration initiale quelconque et on laisse évoluer le système. Après un temps d'attente t_w , durant lequel le système est dans un régime transitoire et rejoint l'équilibre thermodynamique, la distribution de probabilité obéit à la statistique de Boltzmann. L'observable $\mathcal{O}$ oscille autour de sa valeur moyenne $\langle \mathcal{O} \rangle$ avec une amplitude reliée à l'écart-type $\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2$, correspondant aux fluctuations thermiques. On somme alors sur toute les configurations visitées par la simulation à chaque itération ou temps Monte Carlo (MCS : Monte Carlo step en Anglais) (Fig. A.1 (a)).

A l'équilibre thermodynamique, on peut remplacer la moyenne temporelle provenant d'une simulation sur un système, par une moyenne effectuée à temps constant (itération fixe) sur plusieurs simulations indépendantes les unes des autres de systèmes identiques qui ont évolués différemment. Les fluctuations temporelles sont alors analogues aux fluctuations d'ensemble. Ce n'est plus le cas lorsque l'on utilise l'équation maîtresse comme équation évolutive pour générer artificiellement une cinétique hors de l'équilibre. La moyenne temporelle n'est alors plus valable et seules les moyennes d'ensemble sont à considérer (cf chapitre 3)

A.5.2 Incertitudes numériques

L'estimation de la moyenne d'une grandeur thermodynamique est évidemment accompagnée par l'incertitude de la méthode numérique. Celle-ci sera d'autant plus faible que le nombre de configurations visitées est élevé. L'expression de ces incertitudes numériques dépend de la technique utilisée pour évaluer la moyenne thermique. Dans le cas de la moyenne d'ensemble, la somme est effectuée sur des configurations identiques et indépendantes ; d'après le théorème de la limite centrale, l'erreur $\Delta \mathcal{O}$ associée

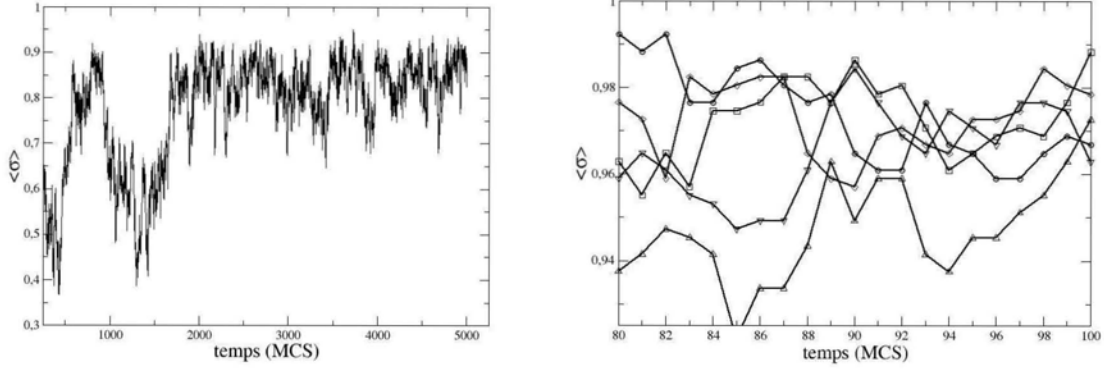


FIG. A.1 – Evolution temporelle de l'aimantation par spin $\langle \sigma \rangle$ dans le cas du modèle d'Ising. (a) Moyenne temporelle sur une simulation. On ne moyenne pas pour des temps inférieurs au temps d'attente t_w car le système est dans une régime transitoire. (b) Moyenne d'ensemble. Pour ce dernier cas, la moyenne est calculée à itération fixe en sommant sur la simulation 1, ..., 5.

à une moyenne thermique $\mathcal{O}$, s'écrit alors :

$$\Delta \mathcal{O}^{conf} = \sqrt{\frac{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}{N_{conf}}}, \quad (\text{A.16})$$

où N_{conf} correspond au nombre de configurations visitées par la simulations.

Lorsque la moyenne est temporelle, la chaîne de Markov implique l'existence de corrélations entre les valeurs successives de $\mathcal{O}$. L'erreur statistique peut s'écrire sous la forme :

$$(\Delta \mathcal{O})^2 = (\Delta \mathcal{O}^{conf})^2 (1 + 2\tau_{\mathcal{O}}), \quad (\text{A.17})$$

où $\tau_{\mathcal{O}}$ est appelé temps d'auto-corrélation intégré de l'observable $\mathcal{O}$:

$$\tau_{\mathcal{O}} = \frac{N}{(\Delta \mathcal{O})^2} \sum_i^N \left(1 - \frac{i}{N}\right) [\langle \mathcal{O}(\mu_0) \mathcal{O}(\mu_i) \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2]. \quad (\text{A.18})$$

La simulation fournit deux configurations statistiquement indépendantes au bout d'un temps de l'ordre de $1 + 2\tau_{\mathcal{O}}$.

Bibliographie

- [1] J. F. Létard, P. Guionneau et L. Goux-Capes. *Top. Curr. Chem.* **235**, 221-249 (2004).
- [2] O. Kahn, C. Jay-Martinez. *Science* **279**, 44 (1998).
- [3] a) L. Cambi et A. Gagnasso. *Atti. Accad. Naz. Linei.* **13**, 809 (1931); b) L. Cambi, L. Szegö et A. Gagnasso. *Atti. Accad. Naz. Linei. A* **15**, 266 (1932); c) L. Cambi, L. Szegö et A. Gagnasso. *Atti. Accad. Naz. Linei. B* **15**, 329 (1932); d) L. Cambi, L. Szegö et A. Gagnasso. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **70**, 2067 (1937).
- [4] J. S. Griffith. *Proc. Roy. Soc.* **235**, 23 (1956).
- [5] C. J. Ballhausen et A. D. Liehr. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 538-542 (1959).
- [6] L. E. Orgel. *J. Chem. Phys.* **23**, 1819 (1955).
- [7] W. A. Baker et H. M. Bobonich. *Inorg. Chem.* **3**, 1184 (1964).
- [8] R. Schlapp et W. G. Penney. *Phys. Rev.* **42**, 666-686 (1932).
- [9] J. R. Sams, J. C. Scott et T. B. Tsin. *Chem. Phys. Lett.* **18**, 451 (1973).
- [10] E. König, G. Ritta et S. K. Kulshreshtha. *Chem. Rev.* **85**, 219 (1985).
- [11] a) K. A. Reeder, E. V. Dosc, L. J. Wilson. *Inorg. Chem.* **17**, 1071 (1978); b) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **20**, 131 (1981); c) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishio, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashimi. *J. Chem. Dalton Transaction.* , 1341 (1987); d) S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson. *Inorg. Chem.* **35**, 4676 (1996);
- [12] a) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, W. Smith. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* , 1322 (1989); b) M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy. *J. Phys. Chem. Solids.* **54**, (4), 421 (1993).
- [13] a) J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7883 (1974); b) E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7669 (1974).
- [14] a) R. C. Stouter, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris. *Inorg. Chem.* **5**, 1167 (1966); b) J. Zarembowitch, O. Kahn. *Inorg. Chem.* **23**, 589 (1984); c) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten. *Inorg. chem.* **33**, 5535 (1994); d) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober. *Inorg. Chem.* **36**, 5457 (1997).
- [15] a) P. G. Sim, E. Sinn. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 241 (1981); b) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross. *Inorg. Chem.* **36**, 3503 (1997).

- [16] a) P. Gütlich, B. R. Mc Garvey, W. Kläui. *Inorg. Chem.* **19**, 3704 (1980). b) G. Navon, W. Kläui. *Inorg. Chem.* **23**, 2722 (1984); c) W. Kläui, W. Epersbach, P. Gütlich. *Inorg. Chem.* **26**, 3977 (1987).
- [17] J. R. Sams et T. B. Tsin. *Inorg. Chem.* **15**, n^07 , 1544 (1976).
- [18] S. Sugano, Y. Tanabe et H. Kamimura. *Pure. Appl. Phys.* **33**, (1970).
- [19] E. Meissner, K. Köppen, H. Spiering and G. Gütlich. *Chem. Phys. Lett.* **95**, 163 (1983).
- [20] a) E. König. *Struct. Bonding. (berlin)* **76**, 51 (1991); b) P. Gütlich, Y. Garcia et H. Spiering. *Magnetism : molecules to material IV*, Miller, J. S. Wiley-CH (2003); c) M. Mikami, M. Konno et Y. Saito. *Acta. crystallogr. B.* **36**, 275 (1980); d) L. Wiehl, G. Kiehl, C. P. Köhler, H. Spiering et P. Gütlich. *Inorg. Chem.* **25**, 1565 (1986).
- [21] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard et D. Chasseau *Top. Curr. Chem.* **234**, 97-128 (2004);
- [22] E. König. *Progress. Inorg. Chem.* **35**, 527 (1987);
- [23] P. Gütlich. *Struct. Bonding. (Berling)* **44**, 83 (1981).
- [24] M. Susuki. *J. Stat. Phys.* **15**, 233 (1976).
- [25] L. F. Lindoy et S. E. Livingstone. *Coord. Chem. Rev.* **2**, 173 (1967).
- [26] a) S. K. Kulshreshtha, R. M. Iyer, E. König et G. Ritter. *Chem. Phys. Lett.* **110**, 201 (1984). b) S. K. Kulshreshtha et R. M. Iyer. *Chem. Phys. Lett.* **108**, 501 (1984).
- [27] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha et L. Sacconi. *Inorg. Chem.* **23**, 1241 (1984).
- [28] M. Sorai et S. Seki. *J. Phys. Soc. Japan.* **33**, 575 (1972).
- [29] N. Willenbacher et H. Spiering. *J. Phys. C* **21**, 1423 (1988).
- [30] H. Spiering et N. Willenbacher. *J. Phys. Condens. Matter.* **1**, 10089 (1989).
- [31] H. Spiering, E. Meissner, H. Köpper, E. W. Müller et P. Gütlich. *Chem. Phys.* **68**, 65 (1982).
- [32] H. Spiering. *Top. Curr. Chem.* **235**, page 171-195 (2004).
- [33] M. Sorai et S. Seki. *J. Phys. Chem. Solids.* **35**, 555 (1974).
- [34] S. Onishi et S. Sugano. *J. Phys. : Solid. State. Phys.* **14**, 39 (1981).
- [35] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama et J. Zarembowitch. *Inorg. Chem.* **31**, 4972-4979 (1992).
- [36] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard et D. Chasseau. *Acta. Cryst. B.* **59**, 479-486 (2003).
- [37] V. Legrand, S. Pillet, C. Carbonera, M. Souhassou, J. F. Létard, P. Guionneau et C. Lecomte. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5693 (2007).
- [38] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard et D. Chasseau. *J. Mater. Chem.* **12**, 2546-2551 (2002).

- [39] P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C. P. Köhler, H. Spiering et P. Gütlich. J. Phys. Chem. Solids. **48**, 517 (1987).
- [40] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering et P. Gütlich. Inorg. Chem. **25**, 1565 (1986).
- [41] J. Kusz, H. Spiering et P. Gütlich. J. Appl. Crystallogr. **33**, 201 (2000).
- [42] J. Kusz, H. Spiering et P. Gütlich. J. Appl. Crystallogr. **34**, 229 (2001).
- [43] R.C. Stoufer, D. H. Bush et W. B. Hardley. J. Am. Chem. Soc. **83**, 3732 (1961).
- [44] M. Sorai, J. Ensling, K. M. Haasbach et P. Gütlich. Chem. Phys. **20**, 197 (1977).
- [45] H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner et P. Gütlich. Chem. Phys. Lett. **91**, 348 (1982).
- [46] V. Petrouleas, J. P. Tuchagues. Chem. Phys. Lett. **137**, 21 (1987).
- [47] J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch. J. Am. Chem. Soc. **114**, 4650 (1992).
- [48] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering et A. Hauser. Chem. Phys. Lett. **105**, 1 (1984).
- [49] J. J. Mc Garvey et I. Lauthers. J. Chem. Soc. Chem. Comm. , 906 (1982).
- [50] A. Hauser. Chem. Phys. Lett **124**, 543 (1986).
- [51] J. F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau et P. Gütlich. Monatshefte für Chemie **134**, 165-182 (2003).
- [52] A. Hauser. Top. Curr. Chem. **234**, 155-198 (2004).
- [53] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau et O. Kahn. Inorg. Chem. **37**, 4432 (1998).
- [54] A. Désaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. G. Haasnot, K. Boukheddaden, E. Coudjovi, J. Linares, M. Noquis et F. Varret. Eur. Phys. J. B. **6**, 183 (1998).
- [55] S. Pillet, J. Hubsch et C. Lecomte, Eur. Phys. J. B **38**, 541 (2004)
- [56] S. Pillet, V. Legrand, M. Souhassou et C. Lecomte. Phys. Rev. B. **74**, 140101 (2006).
- [57] I. I. Vorontsov et P. Coppens. J. Synchrotron. Radiation. **12**, 488-493 (2005).
- [58] C. P. Slichter et H. G. Drickamer. J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
- [59] K. F. Purcell et M. P. Edwards. Inorg. Chem. **23**, 2620 (1984).
- [60] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf et D. Mikailitchenko. Eur. Phys. J. B. **12**, 525 (1999).
- [61] a) R. Zimmermann et E. König. J. Phys. chem. Solids. **38**, n^07 , 779 (1977); b) R. Zimmermann. J. Phys. Chem. Solis **44**, n^02 , 151 (1983).
- [62] A. B. Koudriavtsev. Chem. Phys. **241**, 109 (1999).
- [63] J. D. Eshelby. *The Continuum Theory of Lattice Defects* , (1952).

- [64] A. Hauser. J. Chem. Phys. **94**, 2741 (1991).
- [65] C. Enachescu, U. Oetliker et A. Hauser. J. Phys. Chem. **37**, 9540 (2002).
- [66] E. Buhks, M. Bixon et J. Jortner. J. Am. Chem. Soc. **109**, 2918 (1980).
- [67] A. Hauser, P. Gütlich et H. Spiering. Inorg. chem. **25**, 4245 (1986).
- [68] A. Hauser, J. Jeftic et H. Romstedt, R. Hineck et H. Spiering. Coord. Chem. Rev. **190**, 471-491 (1999).
- [69] F. Varret, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, J. Linares. Top. Curr. Chem. **234**, 199-229 (2004).
- [70] Y. Ogawa, S. Koshihara, T. Ogawa et C. Urano, H. Takagi. Phys. Rev. Lett **84**, 3181 (2000).
- [71] J. Wajnflasz. Phys. Stat. Sol **40**, 537 (1970).
- [72] J. Wajnflasz et R. Pick. J. Phys. IV. France **32** , C1 (1971).
- [73] S. Doniach. J. Chem. Phys. **68**, 4912 (1978).
- [74] A. Bousseksou, H. Constant-Machado et F. Varret. J. Phys. I France. **5**, 747 (1995).
- [75] I. Shteto, K. Boukheddaden et F. Varret. Phys. Rev. E. **60**, 5139 (1999).
- [76] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo et F. Varret. Phys. Rev. B. **62**, 14796 (2000).
- [77] M. Nishino, S. Miyashita et K. Boukheddaden. J. Chem. Phys. **118**, 4594 (2003).
- [78] J. Linares, H. Spiering et F. Varret. Eur. Phys. B. **10**, 271 (1999).
- [79] J. Linares, C. Enachescu, K. Boukheddaden et F. Varret. Polyhedron **22**, 2453-2456 (2003).
- [80] R. J. Glauber. J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
- [81] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo et F. Varret. Phys. rev. B. **62**, 14806 (2000).
- [82] K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering et F. Varret. Eur. Phys. J. B. **15**, 317-326 (2000).
- [83] B. Hôo, K. Boukheddaden et F. Varret. Eur. Phys. J. B. **17**, 449-457 (2000)
- [84] H. Spiering, T. Kohlhass, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz et P. Gütlich. Coord. Chem. Rev. **190-192**, 629 (1999).
- [85] J. A.Nasser. Eur. Phys. Jour. B. **21**, 3-10 (2001).
- [86] K. Boukheddaden, S. Miyashita, M. Nishino, Phys. Rev. B **75**, 94112 (2007)
- [87] Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino et S. Miyashita. Phys. Rev. Lett **100**, 67206 (2008).
- [88] S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, P. A. Rikvold. Phys. Rev. B. **77**, 014105 (2008).
- [89] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi et S. Miyashita. Phys. Rev. Lett. **98**, 247203 (2007).
- [90] a) S. Nosé. J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984) ; b) W. G. Hoover. Phys. rev. A **31**, 1695 (1985).

- [91] E. H. Boubcheur et H. T. Diep, J. Appl. Phys. 85, 6085 (1999)
- [92] P. Massimino et H. T. Diep, J. Appl. Phys. 87, 7043 (2000).
- [93] E. H. Boubcheur, P. Massimino et H. T. Diep, J. Magn. Magn. Mater. 87, 7043 (2001)
- [94] G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou et J. J. McGarvey, J. Phys. Chem. 106, 9701 (2002)
- [95] H. Bolvin, O. Kahn, Chem. Phys. 192, 295 (1995)
- [96] A. J. Stone *The Theory of Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford (1996)
- [97] K. Nakano, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Moritomo et S. Kaizaki, Chem. Comm. 2892 (2004)
- [98] R. Boca, M. Boca, L. Dlhán, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Pápankova, F. Renz, M. Vrbova et R. Werner, Inorg. Chem. 40, 3025 (2001)
- [99] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)
- [100] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944)
- [101] K. Boukheddaden, Prog. Theor. Phys. 112, 205 (2004)
- [102] K. Ichianagi, J. Herbert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Létard et E. Collet, Phys. Rev B. **73**, 060408 (2006)
- [103] A. Goujon, B. Gillon, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jeftic, G. J. McIntyre et F. Varret Phys. Rev B **73**, 104413 (2006)
- [104] K. Boukheddaden, J. Linares, R. Tanasa et C. Chong. J. Phys. : Condens. Matter., **19**, 106201 (2007)
- [105] M. H. Klingele, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K. S. Murray et S. Brooker. Chem. Comm, 987-989 (2005).
- [106] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos et H-B. Bürgi. Angew. Chem., **42**, 3825-3830 (2003)
- [107] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden et F. Varret, J. Phys. I France, **2**, 1381-1403 (1992)
- [108] T. Ala-Nissila, et J. Kjoll et S. C. Ying, Phys. Rev. B., **46**, 846 (1992)
- [109] H. C. Kang et W. H. Weinberg. J. Chem. Phys. **90**, 2824 (1989).
- [110] R. B. Neder et Th. Proffen. J. Appl. Cryst **29**, 727-735 (1996).
- [111] Th. Proffen, R. B. Neder et F. Frey. Acta. Cryst. **B52**, 59-65 (1995).
- [112] Th. Proffen et R. B. Neder. J. Appl. Cryst **30**, 171-175 (1996).
- [113] B. D. Butler et T. R. Welberry. J. Appl. Cryst **25**, 391-399 (1992).

Modélisation des processus à l'équilibre et hors équilibre de matériaux à transition de spin : application à la simulation des diagrammes de diffraction des rayons X.

Résumé :

La modélisation des processus à l'équilibre et hors de l'équilibre observés expérimentalement dans les composés à transition de spin est indispensable à la compréhension des mécanismes de transition existants chez ces matériaux bistables, très prometteurs pour de futures applications dans le stockage informatique. Les mesures suivant le changement d'état moléculaire (magnétiques, optiques) ont été reproduites avec succès à l'aide de divers modèles, en particulier les modèles de type Ising.

En revanche, le changement de phase structurale, observé par diffraction des rayons X ou neutrons, accompagnant le changement d'état de spin, ne peut être simulé avec ces modèles. L'objectif de ce travail est de réconcilier les deux types de mesures : magnétiques, optiques et la diffraction.

Un nouveau modèle de spin a dû être introduit, dans lequel sont pris en compte de manière explicite les variables de réseau. Le modèle a été étudié analytiquement dans le cas unidimensionnel et numériquement dans le cas bidimensionnel par simulation Monte Carlo des processus à l'équilibre et hors équilibre. Le modèle retrouve d'une part les résultats des modèles de type Ising et d'autre part la contraction ou la dilatation du réseau à la transition de spin.

Afin de comparer avec les mesures de diffraction, la mise en conditions expérimentales a été simulée à l'aide du modèle anharmonique couplé avec un programme (*DISCUS*) pour calculer l'intensité diffractée. Les clichés de diffraction ont été reproduits avec succès dans les différents cas observés expérimentalement. Les conditions d'apparition de la coexistence des pics de Bragg HS et BS sont analysées. La notion de "domaines de spin" est alors complétée par l'introduction "des domaines de spin moléculaires" (clusters de molécules) et "des domaines de spin structuraux".

Mots clés : Matériaux moléculaires/ Transition de spin / bistabilité/ Etats métastable/ Modèle de type Ising/ Simulation Monte Carlo/ Diffraction des rayons X/ Distorsions élastiques/

Modelisation of equilibrium and non-equilibrium processes in spin crossover compounds: application to X-ray diffraction pattern simulation

Abstract:

Modelisation of Equilibrium and non equilibrium processes experimentally observed in spin crossover compounds is essential for a better understanding of mechanisms of the transition existing in those bistable solids which are good candidates for future industrial applications in computing data storage. Measurements following the molecular spin state change (magnetic, optical...) have been successfully reproduced, using various models, in particular Ising-like models.

However, structural phase changes, occurring during the spin state change and only accessible with X-ray or neutron diffraction experiments, can't be reproduce with Ising-like models. The aim of this work is to interpret both kinds of measures: magnetic and diffraction.

We have also introduced a new microscopic spin model in which lattice degrees of freedom have been explicitly taken into account. This anharmonic model has been solved analytically in the one dimensional case and numerically in higher dimensions using Monte Carlo simulation of equilibrium and non equilibrium processes. This model retrieves most of results of Ising-like models and simulates lattice expansion or contraction during the spin transition.

We have coupled this anharmonic model with a soft called *DISCUS*, in order to simulate diffraction experimental conditions and to calculate the intensity diffracted by the lattice. Diffraction patterns have been reproduced in the different cases (thermal transition, thermal relaxation, photoexcitation...) observed experimentally. Conditions for the observation of the coexistence of HS and LS Bragg peak are discussed and analyzed. The concept of "like spin domains" (LSD) is then defined more precisely by introducing the concept of "molecular like spin domains" (MLSD) and structural like spin domains" (SLSD).

Key words: Molecular materials/ Spin transition/ bistability/ Metastable state/ Ising-like model/ Monte Carlo simulation/ X-ray diffraction/ Elastic distortions