

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département physique

Mémoire de Master

Mention: Physique et applications

Spécialité : Physique des matériaux

**Étude théorique des comportements spatiotemporels
dans les monocristaux à transition spin. Recherche
de comportement d'auto-organisation dans les
cristaux commutables**

Présenté par :

Mr Mohamadou Tambanding CAMARA

Sous la direction de
Dr Mouhamadou SY

Soutenu publiquement le 21 février devant le jury composé de :

Pr Diouma KOBOR	Professeur Titulaire	Président du jury
Dr Mame Seyni SYLLA	Maître de Conférences Assimilée	Rapporteuse
Dr Serigne THIAO	Maître de Conférences Assimilé	Examineur
Dr Modou TINE	Maître de Conférences Assimilé	Examineur
Dr Mouhamadou SY	Maître de Conférences Assimilé	Responsable de stage

Dédicace :

À mon feu père El hadji Oustaz Mory CAMARA

Je voudrais dédier ce mémoire à mon père qui a toujours cru en moi et m'a soutenu tout au long de sa vie et m'a inculqué certaines valeurs telles que : la foi, la pudeur, le respect, la sincérité, la tolérance, la fraternité et l'humanisme, mais aussi le travail. Tu es mon plus fort repère, un être unique et magnifique, le meilleur des pères. Je me profite de cette occasion pour te remercier encore père même si merci reste très insuffisant. Je ne t'oublierai jamais dans mes prières, tu resteras à jamais graver dans ma mémoire.

MERCI PAPA ! J'aurais tant aimé que tu puisses lire ce manuscrit.

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à Dr Mouhamadou SY pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Diouma KOBOR, Professeur Titulaire à l'université Assane SECK de Ziguinchor, au Docteur Mame Seyni SYLLA, Maître de Conférences Assimilée à l'université Assane SECK de Ziguinchor, au Docteur Serigne THIAO, Maître de Conférences Assimilé à l'université Assane SECK de Ziguinchor, au Docteur Modou TINE, Maître de Conférences Assimilé à l'université Assane SECK de Ziguinchor. Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de mémoire.

Je tiens à remercier aussi, l'ensemble des professeurs, des techniciens et des moniteurs des départements de Physique et de Chimie de l'université Assane SECK de Ziguinchor, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Je tiens à remercier également le Professeur Moctar CAMARA directeur de l'UFR des Sciences et Technologies de l'université Assane SECK de Ziguinchor et l'ensemble du personnel de l'UFR.

Merci également à l'ensemble de mes enseignants depuis l'élémentaire, le collège et le lycée particulièrement Monsieur Bounama KANTÉ, Monsieur NDAO, Madame Ami DIALLO, Madame Ami DABO, un grand chapeau à mon mentor Monsieur papa GBAGUIDI, Monsieur SAMBOU, Monsieur DIAGNE, Mr TRAORÉ, Monsieur BODIAN, Monsieur SABALY, Monsieur FAYE etc. Merci à mes amis et camarades de promo : Mamadou Satemba DIOMBATY, le feu Ibrahima THIANDOUM, Emmanuel MENDY, Tessembou BIAYE, NDiaga CISSÉ, Issa SY, Pape Demba THIAO, Pape Alioune DIA, Aita DIONE, Ndéye Adjaratou DIOP, Isseu Ngom, Adama DIOUF, Baboucar FICKOU et tous les autres sans oublié mes aimés aussi Thiar DIOP, Aïssatou SARR, Ibrahima DIAKITE, Ousmane CAMARA, Kalidou DIOMBERA, Cheikh Tidiane TOURÉ.

Enfin, la dernière pensée très affectueuse de ces remerciements appartient à ma famille (ma mère, mes frères et sœurs, mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines) et à mes proches. Je remercie Ina Bintou BADJI, Tonton Kémo BADJI, Ndeye Fatou DIATTA, Mame Diara DIATTA, Penda DIATTA, Sadio DIATTA, Adama et Awa Cheikh DIATTA, El Hadji Mamina DIATTA et tous les autres qui m'ont accueilli et guidé mes premiers pas à Ziguinchor. Merci à tous, et, je vous souhaite bonne santé, bonheur, réussite à vous, vos proches et vos amis

Table des matières

Dédicace :	i
REMERCIEMENTS.....	ii
Résumé.....	v
Abstract	v
Abbréviation.....	vii
Listes des figures	viii
Introduction générale :.....	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS.....	3
I.1- Introduction sur la notion de transition de spin	3
I.1.1-Théorie du champ de ligand	4
I.1.2-Approche thermodynamique	6
I.1.3-Coopérativité	7
I.2- Model type d'Ising à deux dimensions.....	9
I.2.1-Hamiltonien du système sans interaction ($J=0$).....	10
I.2.2-Approximation du champ moyen dans les systèmes interactifs	13
I.3-Conclusion :	15
CHAPITRE II: COMMUTATION THERMIQUE DE MONOCRISTAUX À TRANSITION DE SPIN	16
II.1-Introduction	16
II.2-Modèle dynamique homogène	16
II.3-Transition en régime stationnaire	17
II.3.1-Effet du Champ de ligand sur le cycle thermique	17
II.3.2-Influence des interactions intermoléculaires sur la transition de spin	18
II.4-Effet de l'interaction intermoléculaire dans les systèmes cœur-coquille en régime stationnaire	19
II.5-Conclusion :	21
CHAPITRE III : ÉTUDE DES EFFETS DE L'INTERACTION DES SYSTÈMES À TRANSITION DE SPIN	23
III.1-Introduction	23
III.2-Modèle de réaction-diffusion (dynamique inhomogène).....	23
III.3- Transition de spin dynamique	26
III.3.1-Effets de la diffusion de spin dans un monocristal	26
III.3.2-Effets de la diffusion de spin dans une structure cœur-coquille	27
III.4- Influence de l'interaction J	28
III.4.1-Structure isotrope	28

III.4.2-Structure de forme cœur-coquille	31
III.4.3-Effet du coefficient β dans les monocristaux isotropes.....	32
III.4.4-Vitesse de propagation de l'interface HS/BS.....	34
III.5-Comparaison des résultats.....	35
III.6-Conclusion	37
Conclusion générale	38
Bibliographies	40

Résumé

Ce travail de mémoire est dédié à l'étude théorique des comportements spatio-temporels induits par la température dans des monocristaux à transition de spin par le biais du modèle de réaction-diffusion modifié développé par l'équipe P2MC du laboratoire GEMaC de l'Université Paris Saclay de Versailles. Ce phénomène de transition de spin a intéressé les physiciens et les chimistes depuis sa découverte en 1931, et, ce pour ses propriétés thermiques, optiques, magnétiques et pour sa bistabilité au niveau moléculaire. Depuis lors, il y a de plus en plus de modèles qui réussissent à décrire et également à prédire des comportements spatio-temporels observés par microscopie optique sur des monocristaux commutables de quelques micromètres. Le travail théorique mené lors de cette étude s'articule autour de trois points essentiels : i) nous avons déterminé l'influence des paramètres clefs en régime stationnaire, ii) nous avons mis en place des nouvelles relations permettant de mettre en corrélation l'interaction intermoléculaire et l'aimantation moyenne dans notre modèle de réaction-diffusion pour un monocristal et un système de type de cœur-coquille, iii) nous avons réalisé des études comparatives de nos résultats en régime dynamique inhomogène pour un monocristal et un système de type de cœur-coquille. Nos résultats se rapprochent de certaines observations expérimentales que nous présenterons dans ce manuscrit.

Mots-clés : transition de spin, comportement spatio-temporel, réaction-diffusion, auto-organisation.

Abstract

This dissertation is dedicated to the theoretical study of temperature induced spatiotemporal behaviors in spin-transition single crystal through the modification of reaction-diffusion model developed by the P2MC team of the GEMaC laboratory to the University Paris Saclay/Versailles. This phenomenon of spin transition has interested physicists and chemists since its discovery in 1931, for its thermal, optical, magnetic properties and for its bistability at the molecular state. Since then, there are more and more models that succeed in describing and also predicting spatiotemporal behaviors observed by optical microscopy on switchable single crystals of a few micrometers. The theoretical work carried out during this study revolves around three essential points: i) we have determined the influence of key parameters in steady state, ii) we have set up new relationships to correlate intermolecular interaction and mean magnetization in our reaction-diffusion model for a single crystal and a heart-shell type system, iii) we conducted comparative studies of our results in an inhomogeneous dynamic regime for

a single crystal and a heart-shell type system. Our results are close to some experimental observations that we will present in this manuscript.

Keywords: spin transition, spatiotemporal behavior, reaction-diffusion equation, self-organization.

Abbreviation

$[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$: isosélénocyanato dipyridine di(3,5bis(2pyridyl)pyrazolate) Fer(II) où py=pyridine et bpypz= 3, 5-bis(2-pyridyl)-pyrazolate (*La structure est déposée dans la base Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) : FIZYEU : bis(μ_2 -3,5-bis(Pyridin-2-yl)pyrazolyl)-bis(isoselenocyanato)-dipyridine-di-iron(ii) Space Group: $P2_1/n$ (14), Cell: $a=13.18(3)\text{Å}$, $b=9.152(16)\text{Å}$, $c=14.90(3)\text{Å}$, $\alpha=90.0000^\circ$, $\beta=98.982(5)^\circ$, $\gamma=90.0000^\circ$)*

m : aimantation moyenne

n_{HS} : Fraction HS

g : rapport de dégénérescence HS/BS

G : l'enthalpie libre de Gibbs

H : enthalpie

J : interaction intermoléculaire

J_s : interaction intermoléculaire à la surface

J_V : interaction intermoléculaire en volume

R : constante des gaz parfaits

S : spin

S : entropie

T : température (K)

$T_{1/2}$: Température de transition ou d'équilibre

$T_{1/2}$ (\uparrow) : température de transition au chauffage

$T_{1/2}$ (\downarrow) : température de transition au refroidissement

Δ : énergie du champ de ligand

Π : énergie d'appariement

Γ : facteur de fréquence

D_m : diffusion magnétique

Listes des figures

Figure 1.1 : Schéma d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique[1].....	4
Figure I.2 : Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états HS/BS fondamentaux.[1].....	5
Figure I.3: Variation de la fraction HS en fonction de la température.....	7
Figure I.4 : Représentation schématique de (a) à (e) de la fraction HS (n_{HS}) en fonction de la température pour différents types de transitions de spin a) graduelle ;b) abrupte ;c) abrupte avec hystérésis d) en deux étapes,e) incomplète[17]	8
Figure 1.5 : Système à deux niveaux d'énergie.....	11
Figure 2.1 : Évolution du spectre de transition d'un monocristal à transition de spin (bleu pour l'état bas spin et rouge pour l'état haut spin).....	18
Figure 2.2 : Variation de l'aimantation en fonction de la température dans un cristal isotrope à différentes valeurs de Δ [500 ; 550 ; 600 ; 800]. Les valeurs des paramètres sont : $J=300$ K, $g=150$	19
Figure 2.3 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température à J variable (0 ; 100 ; 200 300 ; 400 ; 450 K). Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=450$ K, $g=150$ K.....	21
Figure 2.4 : Variation de la fraction HS en fonction de la température. Les valeurs des paramètres sont : Δ _(volume)=450 K; Δ _(surface) =300K, J _(volume)=400K, Δ _(surface)=100K, $g=150$	22
Figure 2.5 : Variation de l'aimantation en fonction de la température à différente valeur J_s (surface). Paramètres initiaux : J_s =variable et $J_v=400$ K, Δ _(surface)=300K, Δ _(volume)=450 K avec $J_s=0, 200, 400, 600$ K.....	23
Figure 2.6 : Variation de l'aimantation en fonction de la température à différentes valeurs J_s (surface). Paramètres initiaux : J_v =variable et $J_s=400$ K, Δ _(surface)=300 K, Δ _(volume)=450K avec $J_v=0, 200, 400, 600$ K.....	24
Figure 3.1 : Variation dynamique de l'aimantation en fonction de la température (chauffage et refroidissement) dans une structure isotrope. Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=394$ K, $g=1097$, $D_m=120 \mu m^2/s$, $J=155$ K.....	27
Figure 3.2 : Quelques images sélectionnées de la simulation spatio-temporelle du réseau lors du chauffage et refroidissement du cristal isotrope.....	28
Figure 3.3 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans un	

réseau isotrope.....	29
Figure3.4 : Représentation schématique d'un système de type cœur-coquille.....	30
Figure 3.5 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans une structure cœur-coquille.....	30
Figure3.6: Dépendance thermique de l'aimantation lors du processus de chauffage pour des valeurs de β négatif (graphe à gauche) et positif (graphe à droite) en régime stationnaire homogène.....	32
Figure 3.7 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans une structure isotrope avec une interaction J dépendante de l'aimantation m et $J_0 = 155 K$ et $\beta = -0.000198 K$	32
Figure 3.8: Quelques images sélectionnées de la simulation spatio-temporelle du réseau lors du chauffage du cristal de structure cœur-coquille.....	33
Figure 3.9: Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans une structure cœur-coquille (interaction J dépendante de m).....	34
Figure 3.10: Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs de β à $D_m = 120\mu m^2/s$	35
Figure 3.11 : À gauche : nous avons la dépendance thermique de l'aimantation lors du processus de chauffage pour $\beta = 0,2 K$. À droite : nous avons les images instantanées de la map de l'aimantation sur le cristal, la couleur rouge représente l'état HS ($m = +1$) et la couleur bleue est associée à l'état BS ($m = -1$).....	36
Figure 3.12 : Évolution de la vitesse moyenne de l'interface HS/BS en fonction de la diffusion magnétique.....	37
Figure 3.13 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température dans deux structures isotropes simples d'interactions intermoléculaires différentes (fixe (rouge) et variable (bleu)). Les valeurs des paramètres sont : $\Delta = 394 K$, $g = 1097$, $D_m = 120\mu m^2/s$, $J_i = 155K$ et $\beta = -0.000198 K$	38
Figure 3.14 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température dans le système cœur-coquille d'interactions intermoléculaires différentes (fixe (rouge) et variable (bleu)). Les valeurs des paramètres sont : $\Delta = 394K$, $g=1097$, $D_m = 120$, $J_i = 155 K$ et $J_j = 200 K$, $\beta_1 = -0,000198 K$ et $\beta_2 = -0,000398 K$	38

Introduction générale :

Ce manuscrit de mémoire est dédié à l'étude théorique des comportements spatiotemporels des monocristaux à transition de spin du premier ordre. Ce phénomène est intéressant pour les propriétés thermiques, optiques, magnétiques, élastiques, etc.

Depuis quelques décennies, le phénomène de la transition de spin est un sujet très fascinant sur le plan expérimental, théorique et pour d'éventuelles applications dans le domaine du stockage de l'information, de la conception de capteurs de pression ou optique. L'étude des caractéristiques physiques et chimiques des échantillons à transition de spin a permis de déterminer les corrélations entre les interactions inter et intramoléculaires et la structure cristalline des composés à transition de spin. Les recherches ont également permis de suivre en temps réel la dynamique de la transition de phases dans de nombreux monocristaux commutables dans lesquels il a été possible d'observer les régimes de nucléation, et de propagation d'un front de transformation entre les phases haut-spin (HS) et bas-spin (BS) du cristal [1-7].

Nous nous sommes intéressés au changement d'état de spin par voie thermique. Ainsi, dans le cadre de notre travail de recherche, des investigations sont menées à l'aide de l'extension du modèle réaction-diffusion que l'on présentera en détail dans le chapitre 3 avec les différents paramètres qui le compose en régime stationnaire ou dynamique homogène ou non homogène pour un système de type monocristal ou de type cœur-coquille. Nous présenterons une étude sur la vitesse de propagation de l'interface HS/BS en fonction du coefficient de la diffusion magnétique (D_m) qui a été effectuée dans le régime dynamique inhomogène d'un système cœur-coquille à J dépendant de m pour montrer également l'influence que peut avoir D_m lors de la transition de spin dans les monocristaux commutables dans les comportements spatiotemporels. Nous précisons que durant toute la suite de notre travail, nous avons considéré un système 2D pour éviter de rallonger nos temps de calcul. Un système 3D nous permettrait d'avoir un gradient thermique suivant l'épaisseur et d'obtenir également une certaine largeur de l'interface HS/BS. Notre modèle est exempt d'élasticité qui permet de prendre en compte les changements de volume lors de la transition de spin et de l'orientation du front de transition HS/BS déjà démontrée par le passé [8-10]. Par contre, tous les effets spatiotemporels sont bien décrits par le modèle de réaction diffusion pour un monocristal à transition de spin. Nous avons souhaité déterminer certains comportements obtenus avec le modèle électro-élastique "cher" en temps de calcul et plus utilisé pour les systèmes microscopiques. Pour bien décrire les

observations de microscopie optique et se rapprocher un peu plus de la réalité, le modèle de réaction diffusion qui est un modèle macroscopique est un bon candidat pour nos modélisations. Pour des ordinateurs de faible puissance de calcul, l'obtention de résultats peut être rapide ou acceptable.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties et se termine par une conclusion générale :

- Le premier chapitre du manuscrit est un bref rappel sur la notion de transition de spin avec l'introduction de quelques approches thermodynamiques.
- Le deuxième chapitre fait le point sur l'analyse et la description de l'influence des paramètres microscopiques pertinents lors de la commutation thermique des monocristaux à transition de spin dans deux structures différentes (monocristal et système cœur-coquille) en régime stationnaire homogène à J indépendant de m .
- Le troisième chapitre est consacré dans un premier temps, à l'étude dynamique des monocristaux à transition de spin en régime dynamique inhomogène du modèle de réaction-diffusion simplifié dans les deux exemples de structures isotropes (monocristal et système cœur-coquille) dont le coefficient de la diffusion magnétique D_m nous servira comme paramètre variable. Dans une seconde partie, nous procédons à une étude comparative de nos résultats obtenus pour chaque structure et pour ce chapitre, nous présentons également l'effet du coefficient bêta (que nous définirons plus tard) dans les monocristaux isotropes et le calcul de la vitesse de propagation.
- Pour conclure notre travail, nous dégagerons les principales informations contenues dans les études menées durant ce mémoire. Pour finir, nous donnerons quelques perspectives sur l'étude des transitions de spin.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS

I.1- Introduction sur la notion de transition de spin

Aujourd'hui nous vivons dans un monde où la majorité des recherches scientifiques est orientée dans le sens de la réduction des tailles des composants microélectroniques à base de silicium dont ce dernier commence à entrevoir ses limites physiques (la taille de gravure des transistors, la dissipation thermique, les effets quantiques...) ou économique du fait du coût toujours plus élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. Face à ce défi technologique lié à la miniaturisation des appareils, les chercheurs et les ingénieurs mènent des investigations pour aboutir à de nouvelles solutions alternatives aux technologies actuelles de silicium. En effet, l'élaboration de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans des dispositifs pour l'électronique (stockage de l'information, des capteurs de pression ou optique...) fait partie de l'un des grands challenges actuels de la science des matériaux. Une approche prometteuse serait l'utilisation de matériaux moléculaires bistables, c'est-à-dire qui, dans certaines conditions, possèdent deux états électroniques stables. On peut alors envisager, via l'application d'une perturbation extérieure, de commuter les propriétés physiques (optiques, magnétiques, mécaniques...) de ces systèmes. C'est dans ce contexte qu'intervient le phénomène de transition de spin. Car, il est possible de faire passer un système de son état haut spin à son état bas spin et vice versa grâce à l'application d'une stimulation extérieure telle que la température, la pression, la lumière, l'application d'un champ magnétique, etc. Ce phénomène devient plus intéressant lorsque la commutation s'accompagne d'une hystérésis. Cette propriété (bistabilité), confère à ces systèmes le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information.

Le phénomène de la transition de spin a été décrit pour la première fois par Gambi et al [11, 12] en 1931 sur des composés à base de Fer(III) en solution avec des ligands dithiocarbamates [11]. Dès lors un monde fascinant est apparu et des études sur ces composés s'accélérent de manière très significative sur le plan expérimental et théorique. Ce n'est qu'au début des années 60 que les bases conceptuelles de la transition de spin sont établies et ouvrent ainsi la voie des premières études sur l'effet de la température sur les complexes de nickel (Ni (II)), cobalt (Co(II)). Ainsi les auteurs de ces travaux émettent pour la première fois l'hypothèse qu'un peuplement de l'état triplet peut être induit par la température, et conduire à une conversion entre un état diamagnétique et un état paramagnétique [13, 14]. En 1964 Baker et Bobonich mettent en évidence pour la première fois la transition de spin sur des composés du Fer(II) sous forme de poudre [15]. La recherche dans ce domaine s'est fortement développée et maintenant

des centaines de composés à base d'autres métaux de transition de configuration électronique $3d^n$ ($4 < n < 7$) sont aussi concernés par cette transition et se synthétisent avec comme centres métalliques le Mn(II), Mn(III), Cr(II), Co(II), Co(III), mais les composés à base de Fe(II) et Fe(III) sont majoritaires.

L'intérêt porté sur les composés à transition de spin est dû à leurs propriétés thermodynamiques, mécaniques et leur bistabilité thermique, mais aussi optique. Ils ont, en particulier, des applications en tant que commutateur moléculaire, capteur optique, dispositifs d'affichage, capteurs de température ou de pression..., et leurs changements de couleur permettent la création de peintures et d'encres thermochromique.

I.1.1-Théorie du champ de ligand

Le phénomène de conversion de spin se repose principalement sur la compréhension de la théorie des champs de ligand tenant compte des recouvrements entre les orbitales de l'ion métallique central et les orbitales des atomes ou molécules des ligands complexant. Parmi la gamme d'ions métalliques présentant une transition de spin nous avons le chrome II (Cr(II)), le manganèse II et III (Mn (II et III)), le cobalt II et III (Co (II et III)), le fer II et III (Fe(III) et/ou Fe(II)). Nous traiterons exclusivement des complexes à base de Fe(II) qui sont les plus étudiés dans la littérature.

En l'absence de ligands, l'ion de Fe(II) dans son état libre possède la configuration électronique : $[Ar] 4s^0 3d^6$ dont les cinq orbitales d ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) ont la même énergie et sont dégénérées. Une fois complexé par six ligands, la configuration octaédrique qu'il adopte entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d et créant ainsi un champ cristallin autour de l'ion Fe(II) dont l'influence sur les cinq orbitales d du Fe(II) dépendra de l'orientation de ces dernières.

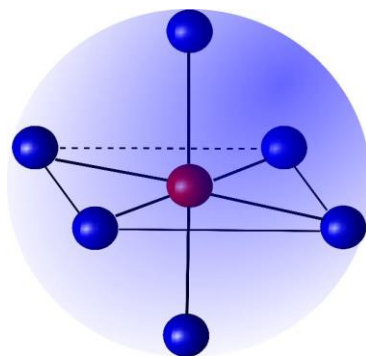


Figure 1-1 : Schéma d'un ion métallique complexé dans un environnement octaédrique[1]

Et les 5 orbitales 3d sont scindées en deux niveaux : t_{2g} qui est triplement dégénéré (d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}) et e_g est doublement dégénéré ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). La différence d'énergie qui sépare les deux niveaux t_{2g} et e_g est corrélée au champ cristallin Δ et celui-ci dépend non seulement de la nature des ligands, mais aussi de la nature de l'ion et de sa symétrie (ici octaédrique). La Figure 1-2 montre les différentes configurations mises en jeu qui dépendent du rapport de l'intensité du champ ligand Δ et de l'énergie d'appariement π des électrons.

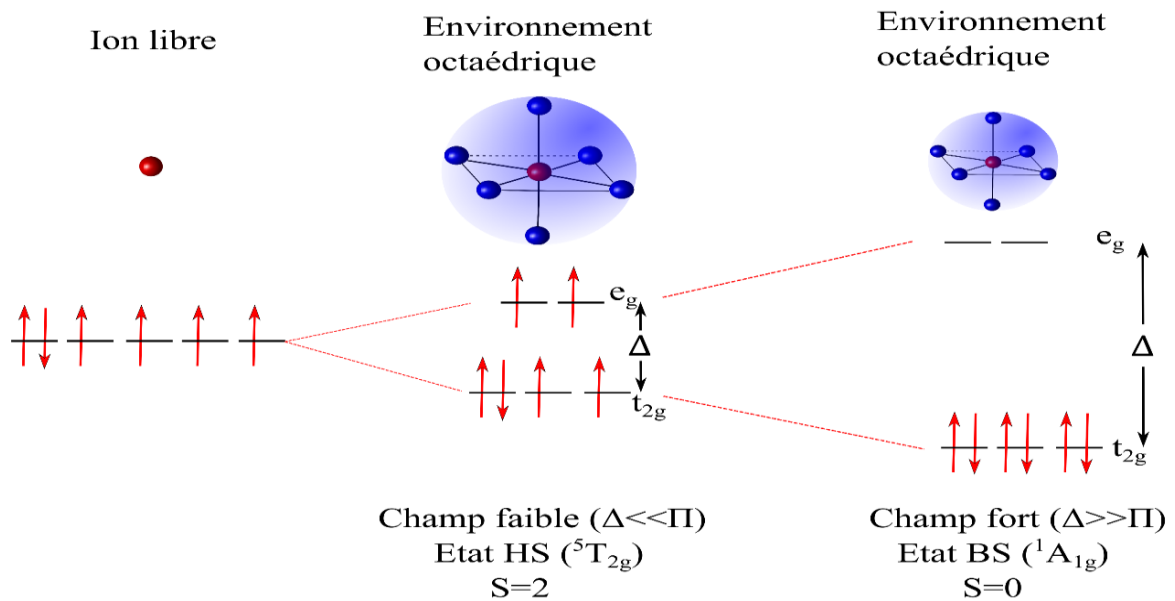


Figure I- 2 : Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états HS/BS fondamentaux.[1]

Sous l'effet des valeurs relatives du champ de ligand Δ et de l'énergie d'appariement π des électrons, deux cas de figure sont observés :

Dans le cas où $\Delta \gg \pi$, les orbitales antiliantes e_g se trouvent trop hautes en énergie ; les électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie t_{2g} , en violant la règle de Hund. Les électrons sont alors appariés et la résultante de spin électronique est nulle ($S=0$). C'est l'état bas-spin (BS), diamagnétique.

Dans le cas où $\Delta \ll \pi$, les électrons occupent le maximum d'orbitales possible suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant est égal à deux ($S=2$). C'est l'état haut spin (HS), paramagnétique.

Une transition de spin peut être induite par une perturbation externe lorsque Δ et π sont de même ordre de grandeur ($\Delta \sim \pi$ domaine d'existence des composés à transition de spin).

Les perturbations extérieures connues à ce jour comme pouvant engendrer une transition de spin sont les variations de température et de pression, l'excitation par une onde électromagnétique et l'application d'un champ magnétique.

Notons que dans l'état HS, l'occupation des orbitales anti-liantes e_g affaiblit la force des liaisons Fe-ligands ce qui entraîne une augmentation des distances métal-ligand de l'ordre de 5 à 10% [13] par rapport à l'état BS.

I.1.2-Approche thermodynamique

Le phénomène de la transition de spin thermo-induite d'un système moléculaire peut être décrit par une approche thermodynamique à pression et/ou à température constante. Pour décrire les comportements thermodynamiques de manière simple à pression constante, on utilise l'enthalpie libre de Gibbs. Dans une transition de l'état BS vers l'état HS la variation d'enthalpie s'écrit :

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

Avec $\Delta H = (H_{HS} - H_{BS})$ et $\Delta S = (S_{HS} - S_{BS})$ sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

-Le terme enthalpie $\Delta H = (H_{HS} - H_{BS})$ se décompose en deux contributions, la principale d'origine électronique $\Delta H_{\text{él}}$, l'autre d'origine vibrationnelle ΔH_{vib} qui, en comparaison, peut être négligée. La différence d'enthalpie varie d'un composé à un autre, elle est de l'ordre de 5 à 15 kJ/mol [16].

- De manière similaire la différence d'entropie possède deux contributions majoritaires, un terme électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) et un terme vibrationnel (ΔS_{vib}). La variation d'entropie d'origine électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) est la somme des contributions tenant compte, respectivement, des changements des moments spin ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$) et une autre tenant en compte les moments orbitaux ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$) [17]. Ces deux différences d'entropie s'écrivent de la manière suivante :

$$\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R [\ln \{(2S+1)_{HS} - \ln (2S+1)_{BS}\}] \quad (1.2)$$

$$\Delta S_{\text{orb}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}} = R [\ln \{(2L+1)_{HS} - \ln (2L+1)_{BS}\}] \quad (1.3)$$

Avec $R = \mathfrak{N}_a K_B = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314$ (\mathfrak{N}_a et K_B qui représentent respectivement le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann).

La variation d'entropie vibrationnelle se décompose en deux contributions les vibrations intermoléculaires $\Delta S_{vib\ inter}$ liées au réseau et les vibrations intramoléculaires $\Delta S_{vib\ intra}$. La variation d'entropie vibrationnelle est plus élevée que celle de l'entropie électronique, elle est de l'ordre 40 à 70 J/Kmol [16][14].

ΔG est positif lorsque la forme bas spin est stabilisée et négatif lorsque la forme haut spin est stabilisée. Il existe donc une température d'équilibre notée $T_{1/2}$ où ΔG s'annule correspondant à la température pour laquelle la proportion entre les molécules dans l'état HS et dans l'état BS est égale. On a alors $\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = 0$, ce qui conduit à $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ (1.4)

À l'aide des équations (1.1) et (1.4), la transition de spin d'un point de vue thermodynamique peut être résumée de la manière suivante :

- $T > T_{1/2}$: $T \Delta S > \Delta H$, $\Delta G_{BS \rightarrow HS} < 0$ le terme entropique devient dominant : HS stable
- $T = T_{1/2}$: $T \Delta S = \Delta H$, $\Delta G_{BS \rightarrow HS} = 0$ les termes enthalpie et entropique sont équivalents : HS et BS en mêmes proportions
- $T < T_{1/2}$: $T \Delta S < \Delta H$, $\Delta G_{BS \rightarrow HS} > 0$ le terme enthalpie est dominant : BS stable

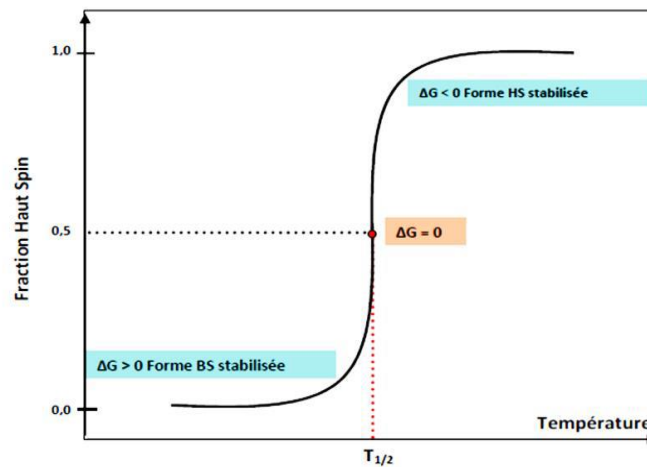


Figure I.3: variation de la fraction HS en fonction la température

Dans la suite, la proportion de molécules dans l'état HS sera notée n_{HS} , et sera appelée « fraction HS ». Son évolution en fonction de la température est importante, car elle renseigne sur le caractère coopératif comme nous le verrons dans la section suivante [18, 19].

I.1.3-Coopérativité

L'origine principale de la nature des conversions d'ordre premier (continue, abrupte, abrupte avec cycle d'hystérésis, à deux étapes et incomplète) des monocristaux à transition de spin thermo-induite est due principalement à l'ensemble des intensités des interactions inter et intra

à court et à longue portée (coopérativité) du réseau moléculaire. Parmi ces interactions de type élastique on a : les liaisons d'hydrogène, π stacking ou Van der Waals. Ainsi, de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature scientifique pour élucider ce phénomène par exemple le modèle de Slichter et Drickamer, le modèle type Ising, le modèle de Spiering, le modèle de Sorai et Seki, etc [20]. Dans la partie qui suit, le modèle de type d'Ising à 2D sera beaucoup plus détaillé avec les éléments qui le composent.

La figure (1.4) résume les différents types de transition de spin thermo-induite. La fraction HS, n_{HS} varie entre 0 et 1. $T_{1/2}$ est la température pour laquelle le système a transition de spin a converti 50% de sa population où les proportions de molécules occupant les états HS et BS sont égales.

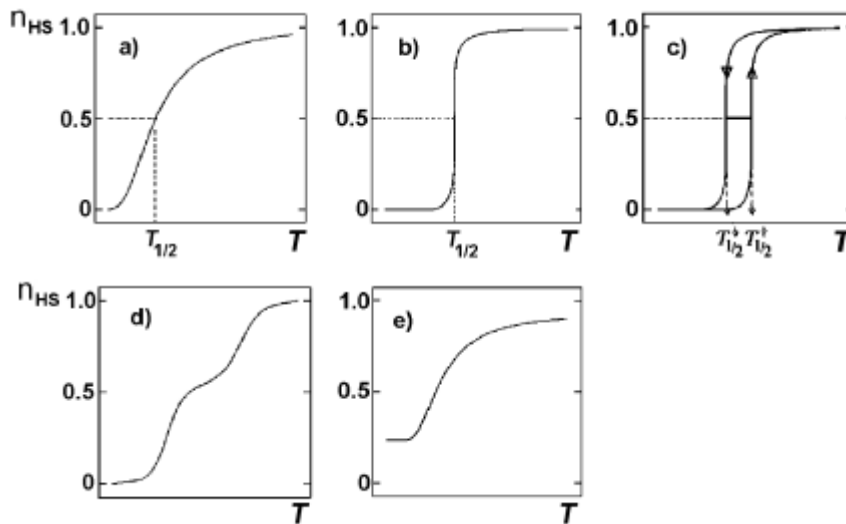


Figure I. 4 : Représentation schématique de la fraction HS (n_{HS}) en fonction de la température pour différents types de transitions de spin a) graduelle, b) abrupte, c) abrupte avec hystérésis, d) en deux étapes, e) incomplète [18]

Toutes les transitions schématisées dans la Figure I.4 sont observées sur le plan expérimental et sont reproduites théoriquement [2, 16, 21, 22]. Lors de la transition de spin, il y a des changements de taille des complexes pouvant atteindre en moyenne 10% de leur volume. Généralement, les deux états de spin HS et BS n'ont pas les mêmes propriétés spectrales (des monocristaux à transition de spin ont des couleurs différentes suivant leurs états de spin), ce qui permet de suivre l'évolution de la fraction haut spin n_{HS} par des mesures optiques, telles que la réflectivité, la spectroscopie d'absorption et la microscopie optique.

La transition graduelle représentée sur la figure I.4.a correspond aux composés dont les centres métalliques sont en faible interaction où chaque centre métallique à conversion de spin effectue sa transformation indépendamment de ses voisins. Ce type de transition est généralement

rencontré dans des systèmes fortement dilués. Ces composés ont donc une faible coopérativité [23] et la transition de spin obéit à une simple loi de peuplement de Boltzmann de deux niveaux. La figure I.4-b et la figure I.4.c décrivent deux natures de transition abrupte différente observée dans les systèmes coopératifs. Pour le cas de la transition abrupte sans cycle d'hystérésis (figure.I.4.b) le changement de l'état de spin des molécules est influencé par l'état des molécules voisines à courte et à longue portée et ceux ayant un cycle d'hystérésis (Figure I.4.d) sont quant à eux, de nature très coopérative [24]; et l'origine de cette forte coopérativité peut être expliquée par des interactions intermoléculaires fortes à longue portée de nature élastique et on distingue en général deux températures de transition sur leurs courbes d'hystérésis, l'une lors du refroidissement, $T_{1/2\downarrow}$ et l'autre lors de la chauffe $T_{1/2\uparrow}$.

La figure I.4-d montre une transition de spin à deux étapes. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines :

- compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans le matériau, comme cela a été décrit sur le composé $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ reporté par Romstedt et al [1],
- présence de deux centres métalliques dans la molécule (complexe bi-nucléaire) peut induire aussi une conversion en deux étapes par effet de frustration c'est-à-dire la transition de spin de l'un des deux métaux peut induire la distorsion de la molécule en défavorisant la transition du second centre métallique [25],
- présence d'une brisure de symétrie à la transition dans les composés mononucléaires [26, 27] où la coopérativité est aussi importante.

La dernière classe est celle des transitions de spin incomplètes (Figure I.4-e). Ce comportement est dû à une transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une transition de spin, les autres restent HS sur tout l'intervalle de température. Ainsi un fort résidu HS est enregistré à basse température [28]. Autrement dit, ce comportement peut être justifié par d'origine cinétique : à basse température la cinétique de relaxation est très lente causant le blocage de la fraction HS. Cette conversion incomplète peut être liée à la présence de défauts dans le composé, elle peut également être due un effet de pression interne [29, 30].

I.2- Model type d'Ising à deux dimensions

Il existe de nombreux modèles permettant de modéliser certains comportements observés par microscopie dans les composés à transition de phase ou de spin lors de leurs commutations. Parmi ceux-là figure le modèle d'Ising. Ce modèle a été suggéré pour la première fois par Wilhelm Lenz en 1920 [31, 32] puis étudié par Ernst Ising dans sa thèse consacrée à l'étude des

systèmes magnétiques unidimensionnels. Sa simplicité lui a rendu très populaire, et on y trouve des adaptations dans beaucoup de domaines tels que l'économie, la biologie, le magnétisme [33, 34] et également dans les transitions de phase, de façon générale, et la transition de spin en particulier (le domaine qui nous intéresse ici).

Le modèle d'Ising est un procédé statistique simple et très puissant répandu dans le monde de la recherche scientifique. En effet, le principe de ce modèle n'est autre que la description de certains nombres de comportements et de situations liés à des systèmes (individus, atomes...) à deux états en interaction. Pour la transition de spin, le modèle d'Ising permet de reproduire de manière assez réaliste des effets collectifs engendrés par des interactions entre les particules. Le système considéré est à deux niveaux ; le niveau de l'état BS constitue l'état fondamental et l'état HS, l'état l'excité.

I.2.1-Hamiltonien du système sans interaction ($J=0$)

On a l'Hamiltonien du système sans interaction qui s'écrit : $H = \Delta \sum_i \sigma_i$. (1.5)

C'est une approche valide pour les systèmes en solution ou dans certains solides où les interactions élastiques sont très faibles. Dans cette approche, on considère un système à deux niveaux BS et HS séparés par une différence d'énergie Δ (Figure1.5). À ces deux minimas d'énergie, on associe deux spins fictifs $\hat{\sigma}$ tel que : $\hat{\sigma}|HS\rangle = +|HS\rangle$ et $\hat{\sigma}|BS\rangle = -|BS\rangle$. Dans ce cas de figure, le phénomène de changement d'état de spin s'effectue selon la statistique de Boltzmann.

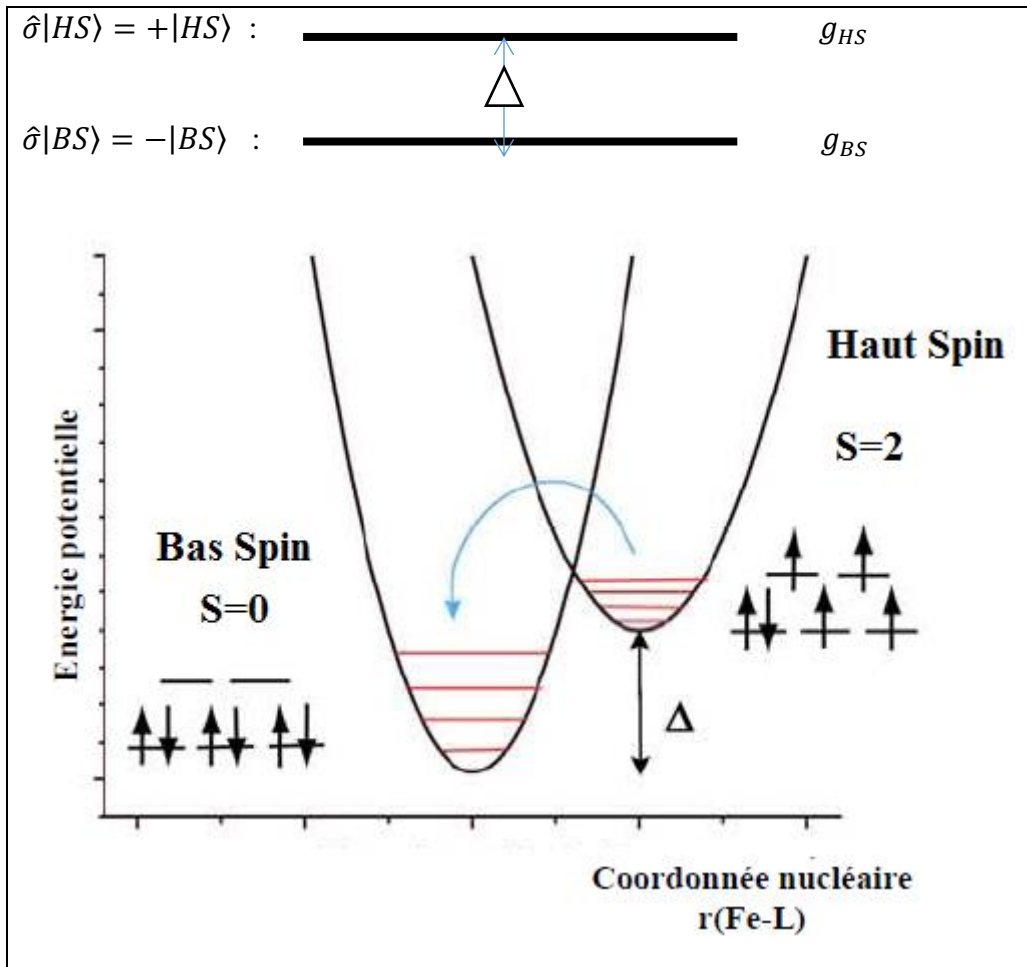


Figure1.5 : Système à deux niveaux d'énergie.

En effet, par souci de simplicité nous allons imposer un réseau régulier de forme carrée, où chaque particule sera repérée par les indices (i, j) , nous allons poser :

$$\sigma_{i,j} = 1 \text{ état HS}$$

$$\sigma_{i,j} = -1 \text{ état HS}$$

Par définition, l'hamiltonien n'est autre que l'énergie globale d'un système à un état donné.

Considérons un système de N particules sans interaction entre elles. Déterminer l'hamiltonien du système à l'état d'équilibre dans sa globalité revient donc à faire une sommation des énergies partielles de chaque particule du système (réseau) en tenant compte de la nature de leurs spins fictifs. Ainsi, on trouve alors un hamiltonien par site qui a la forme suivante :

$$H_i = \Delta \sigma_i \quad (1.6)$$

Nous allons pouvoir déterminer certaines grandeurs thermodynamiques avec un simple traitement de statistique canonique, telles que l'entropie, l'énergie libre, etc. Néanmoins il nous a semblé intéressant de nous intéresser aux probabilités de population des niveaux.

On commence par calculer la fonction de partition à une particule de notre hamiltonien :

$$z_k = \sum_{\sigma_i=+1,-1} g_i e^{-\beta\Delta\sigma_i} = g_{HS}e^{-\beta\Delta} + g_{BS}e^{+\beta\Delta} \quad (1.7)$$

Avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$, parfois appelé « température inverse », traduit la thermalisation du système avec le milieu extérieur à la température T.

On peut désormais calculer les populations de niveaux. On pose n_{BS} , n_{HS} la probabilité d'occuper l'état bas spin et haut spin respectivement. On a alors par définition :

$$n_{HS} = \frac{g_{HS}e^{-\beta\Delta}}{g_{HS}e^{-\beta\Delta} + g_{BS}e^{+\beta\Delta}} \quad \text{et} \quad n_{BS} = \frac{g_{BS}e^{+\beta\Delta}}{g_{HS}e^{-\beta\Delta} + g_{BS}e^{+\beta\Delta}} \quad (1.8)$$

En posant la constante $K = \frac{n_{HS}}{n_{BS}}$ on obtient :

$$K = \frac{n_{HS}}{n_{BS}} = \frac{g_{HS}e^{-\beta\Delta}}{g_{BS}e^{+\beta\Delta}} = \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \cdot e^{-2\beta\Delta}$$

Ainsi, en multipliant partout par \ln et à l'équilibre ($n_{HS} = n_{BS} \Rightarrow \ln K = 0$) on obtient :

$$T_{(n_{HS}=n_{BS})} = \frac{2\Delta}{k_B \ln(g)} \quad (1.9)$$

Avec $g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ dit rapport de dégénérescence

On remarque que la température de transition dépend du gap énergétique HS-BS (Δ), qui à son tour dépend de la symétrie et de la nature des ligands impliqués dans le complexe.

En comparant les équations (1.9) et (1.4) précédentes de l'approximation thermodynamique à pression constante, on obtient finalement

$$T_{(n_{HS}=n_{BS})} = T_{equilibre} = \frac{2\Delta}{k_B \ln\left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}}\right)} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Par identification on a : $\Delta H = 2\Delta$ et $\Delta S = k_B \ln\left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}}\right)$

I.2.2-Approximation du champ moyen dans les systèmes interactifs

La partie précédente que nous venons de voir correspond à un modèle dit de Gibbs Boltzmann, décrivant le phénomène de conversion de spin en solution et dans les solides fortement dilués, dans lesquels les centres de Fe(II) sont éloignés les uns des autres. À l'état solide, cette approche ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés. Ainsi, L'Hamiltonien du système prenant en compte les interactions intermoléculaires limitées aux premiers voisins s'écrit de la manière suivante:

$$H = -J \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j + \Delta \sum_i \sigma_i \quad (1.10)$$

Dans cet hamiltonien, J représente l'interaction qui peut être ferromagnétique ($J > 0$) ou antiferromagnétique ($J < 0$), tandis que Δ représente le champ de ligand défini précédemment. Enfin, de manière analogue le spin $\sigma_i = \mp 1$ avec les états bas-spin (BS) et haut-spin (HS) dégénérés respectivement g_{BS} et g_{HS} .

Ce qui nous donne pour un site :

$$H_K = \Delta \sigma_K - J \sigma_K \sum_{\alpha=1}^p \sigma_{K+\alpha} \quad (1.11)$$

Pour résoudre ce système, on utilise généralement l'approximation du champ moyen. Celle-ci consiste à remplacer chacun des voisins $\sigma_{K+\alpha}$ du spin σ_K par sa valeur moyenne $\langle \sigma \rangle$ qui est supposée la même pour tous les voisins. Autrement dit, on remplace toutes les interactions subies par une molécule dans le solide par un champ unique appelé champ moyen

$$H_K = (\Delta - Jp \langle \sigma \rangle) \sigma_K \quad (1.12)$$

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

$$\langle \sigma \rangle = m = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i} g_i e^{-\beta \Delta \sigma_i} \quad (1.13)$$

où $N = 4$ est le nombre de premier voisin et $Z_K = \sum_{\sigma_i=1,-1} g_i e^{-\beta \Delta \sigma_i}$ est la fonction de partition.

Ceci nous permet d'enchaîner avec la fonction de partition sur N particules dont N_+ et N_- représentent la probabilité d'occupation des états haut spin et bas spin respectivement des molécules

$$\begin{cases} N_+ = N \cdot \frac{g_{HS} e^{-\beta(\Delta - Jp\langle \sigma \rangle)}}{g_{HS} e^{-\beta(\Delta - Jp\langle \sigma \rangle)} + g_{BS} e^{-\beta((-\Delta + Jp\langle \sigma \rangle)}} \\ N_- = N \cdot \frac{g_{HS} e^{-\beta(-\Delta + Jp\langle \sigma \rangle)}}{g_{HS} e^{-\beta(\Delta - Jp\langle \sigma \rangle)} + g_{BS} e^{-\beta((-\Delta + Jp\langle \sigma \rangle)}} \end{cases} \quad (1.14)$$

Ainsi, à l'aide des probabilités par particule (P_+ et P_-) et l'aimantation moyenne on peut écrire :

Tapez une équation ici.

$$(a) \langle \sigma \rangle = +1P_+ + (-1)P_-$$

$$\Rightarrow P_+ = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} \quad (1.15)$$

$$(b) \quad 1 = P_+ + P_-$$

Cela entraîne pour les N particules :

$$N_+ = N * P_+ = N \left(\frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} \right) \text{ et } N_- = N * P_- = N \left(\frac{1 - \langle \sigma \rangle}{2} \right)$$

En posant X le rapport de N_+ sur N_- on aboutit à :

$$X = \frac{N_+}{N_-} = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} = \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(2\Delta - 2Jp\langle \sigma \rangle)} \quad (1.16)$$

Ce qui implique que :

$$\frac{x}{\frac{g_{HS}}{g_{BS}}} = e^{-\beta(2\Delta - 2Jp\langle\sigma\rangle)} \text{ en appliquant la fonction ln dans l'équation et en posant } \beta = \frac{1}{K_B T} \text{ on}$$

obtient. :

$$\text{Ln} \left(\frac{1+\langle\sigma\rangle}{1-\langle\sigma\rangle} \right) = \beta \left(K_B T \ln \left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) - 2\Delta + 2Jp\langle\sigma\rangle \right) \quad (1.17)$$

Grâce à la formule trigonométrie suivante $\text{arcTanh}(x) = \frac{1}{2} \text{Ln} \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$, nous obtenons finalement l'équation d'auto-consistante :

$$m = \tanh \left[\beta (Jpm - \Delta + \frac{1}{2} K_B T \ln g) \right] \quad (1.18)$$

Avec $g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$

L'équation (1.18) nous permet aussi de récrire la température en fonction de l'alimentation par un simple raisonnement :

$$k_B T = \frac{\Delta - Jpm}{\frac{1}{2} \text{Ln} \left(g \cdot \frac{1-m}{1+m} \right)} \quad (1.19)$$

Or $X = \frac{N_+}{N_-} = \frac{1+m}{1-m} = \frac{N_+}{1-N_+} \Rightarrow m = 2N_+ - 1$

En remplaçant m par sa valeur dans l'équation (1.19), on a :

$$k_B T = \frac{\Delta + Jp(1-2N_+)}{\frac{1}{2} (\text{Ln} g + \text{Ln} \left(\frac{1-N_+}{N_+} \right))} \quad (1.20)$$

Où l'on peut identifier facilement le terme d'interaction $\Gamma = 2Jp$, $\Delta H = 2\Delta$, $\Delta S = R \ln g$ dans le modèle Slichter-Drickamer [32].

I.3-Conclusion :

Le travail effectué dans cette première partie intitulée généralité sur les matériaux à transitions de spin fait la synthèse de différents travaux de recherche (thèses, rapports de stage Master 1 et 2, revues scientifiques...) effectués par nos prédécesseurs physiciens. Nous avons essayé d'utiliser un modèle simplifié permettant de reproduire à peu près de manière fidèle les comportements spatiotemporels des monocristaux à transition de spin observés par microscopie. Ainsi, le travail que nous allons effectuer dans le chapitre suivant portera sur l'extension de ce modèle et des études seront menées pour expliquer l'influence de certains paramètres pertinents lors de la commutation des matériaux à transition de spin de structure cœur-coquille par exemple.

CHAPITRE II: COMMUTATION THERMIQUE DE MONOCRISTAUX À TRANSITION DE SPIN

II.1-Introduction

La majeure partie des investigations effectuées dans les années 30 voire 90 sur l'étude de la dynamique des monocristaux à transition de spin observé par microscope optique ont été réalisées thermiquement dans les laboratoires de recherche. En effet, pour bien élucider théoriquement ces phénomènes observés expérimentalement et pouvant en prédire d'autres types de comportement sous l'influence de certains paramètres, des modèles ont été proposés. Et par souci de simplicité, un modèle simple intitulé modèle dynamique est issu de la dynamique de l'énergie libre homogène dans l'approche du champ moyen du modèle d'Ising [35]. Malgré sa puissance et son efficacité, il laisse supposer les interactions intermoléculaires constantes durant toute la procédure de la commutation ce qui est un peu simpliste au regard de la réalité. Ainsi, une extension de ce modèle a été proposée dans ce manuscrit dans le chapitre 3 en tenant compte de la variation de l'interaction intermoléculaire (J) en fonction de l'aimantation (m). Cette partie du mémoire est consacrée à une étude d'analyse théorique de l'influence de deux paramètres pertinents (J et Δ) sur les courbes d'hystérésis thermiques du modèle simple de réaction-diffusion dans un monocristal isotrope.

II.2-Modèle dynamique homogène

Nous allons utiliser un modèle modifié d'équation dynamique homogène développé en 2000 par le Professeur BOUKHEDDADEN (équation 2.1) [35] et durant les thèses de Miguel Angel Paez et Mouhamadou SY [2, 3] une composante de diffusion a été ajoutée permettant de décrire les comportements spatio-temporels des monocristaux à transition de spin.

$$\frac{dm}{dt} = \Gamma J [-m + \tanh\beta(Jm - \Delta_{eff})] \quad (2.1)$$

Le paramètre m désigne l'aimantation, il est relié à la fraction HS par l'expression suivante : $n_{HS} = \frac{1+m}{2}$; J est le paramètre d'interaction du modèle d'Ising, $\beta = \frac{1}{K_B T}$ où K_B représente la constante de Boltzmann ; $\Delta_{eff} = \Delta - \frac{1}{2} K_B T \ln(g)$: est le champ de ligand effectif, il contient l'énergie du champ de ligand (Δ) et le rapport de dégénérescences entre les états HS et BS ($g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$).

II.3-Transition en régime stationnaire

Les interactions inter et intramoléculaires jouent un rôle très intéressant dans l'aspect coopératif des monocristaux à transition de spin. Dans cette partie notre objectif est de vous montrer à travers le modèle dynamique dans l'approximation du champ moyen en régime stationnaire ($\frac{dm}{dt} = 0$) l'influence des paramètres J et Δ sur les courbes d'hystérésis dans les deux sens (chauffage et refroidissement) du cristal. La résolution de l'équation dynamique de l'aimantation équation 2.1 dans ces conditions nous permet de retrouver l'équation d'auto-consistance ($m = \tanh [\beta(Jpm + \Delta - \frac{1}{2}K_B T \ln(g))]$) avec laquelle nous effectuerons nos simulations. Ainsi, au cours de ces simulations seul le paramètre considéré subira une variation lors de la transition. Cependant, le processus de simulation consiste juste à faire transiter le cristal de l'état bas spin vers l'état haut spin ou inversement pour chaque valeur de paramètre variable, d'analyser les courbes d'hystérésis et enfin conclure. Voici un exemple de figure (figure 2.1) obtenues dans chaque cas lors de la commutation :



Figure 2.1 : Évolution du spectre de transition d'un monocristal à transition de spin (bleu pour l'état bas spin et rouge pour l'état haut spin).

II.3.1-Effet du Champ de ligand sur le cycle thermique

L'investigation sur l'influence du champ de ligand des monocristaux à transition de spin dans les systèmes coopératifs s'avère importante sur le plan expérimental. Parce qu'il est l'un des principaux paramètres pouvant modifier la température de transition, car il est également directement lié au niveau occupé par les électrons (t_{2g} niveau fondamental et e_g niveau d'énergie supérieur). On remarque qu'en pratique le p est inclus dans le J , ce qui nous a permis d'obtenir les images de la figure 2.2 pour différentes valeurs de Δ d'une structure isotrope simple à l'aide de l'équation d'auto-consistance. Sur la figure 2.2, on constate nettement que

l'augmentation de l'intensité du champ de ligands engendre en général un déplacement de la température de transition vers les températures les plus élevées et vis vers ça.

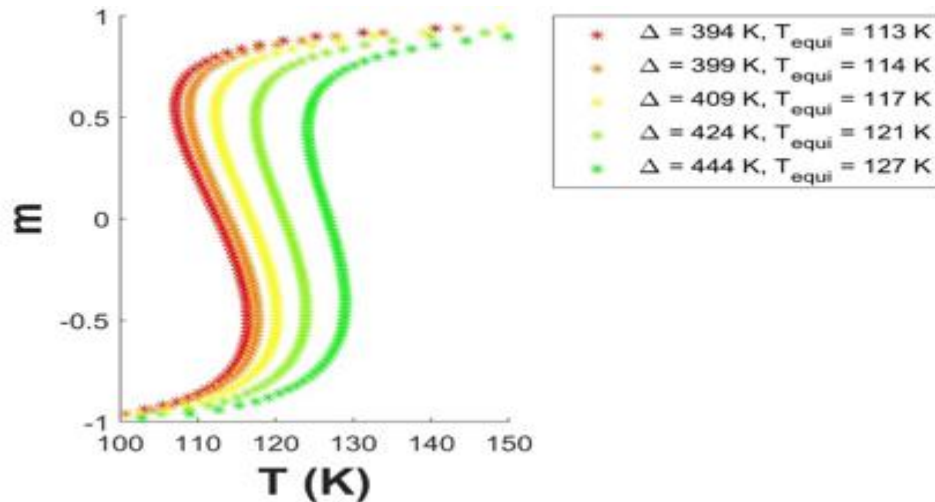


Figure 2.2 : Variation de l'aimantation en fonction de la température dans un cristal isotrope à différentes valeurs de Δ [394 ; 399 ; 409 ; 424 ; 444]. Les valeurs des paramètres sont : $J=300$ K, $g=150$.

II.3.2-Influence des interactions intermoléculaires sur la transition de spin

Dans les monocristaux à transition de spin, les interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvants, des contre-anions utilisés. Autrement dit, chaque type d'interaction par exemple : Van der Waals, liaisons hydrogène, interactions de type $\pi - \pi$, liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires) présent dans le solide va modifier l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Dans cette partie, nous avons travaillé dans le cas des interactions intermoléculaires de type ferromagnétiques ($J>0$) afin de pouvoir expliquer de manière claire son influence au niveau des courbes d'hystérésis thermiques des monocristaux à transition de spin de structure isotrope simple. Avec notre modèle dynamique résolu en régime stationnaire homogène, nous avons pu aboutir aux résultats présentés à la figure 2.3 montrant les différentes courbes d'hystérésis thermique obtenues à différentes valeurs d'interaction intermoléculaires. Les résultats exposés à la figure 2.3 nous permettent de remarquer que l'augmentation du paramètre d'interaction intermoléculaire ne fait que modifier l'allure de la courbe d'hystérésis thermique des monocristaux commutable (voir figure). Cela permet de moduler la largeur des cycles d'hystérésis thermiques.

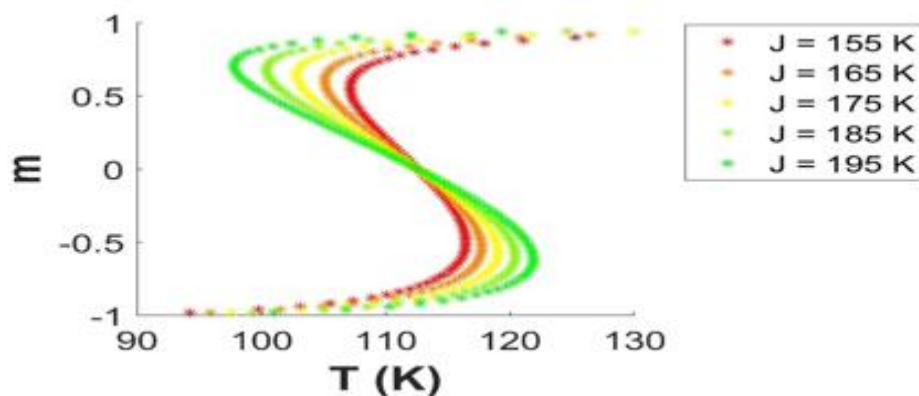


Figure 2.3: Evolution de l'aimantation en fonction de la température à J variable (155 ; 165 ; 175 ; 185 ; 195 K). Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=450$ K, $g=150$ K.

De manière générale, dans la description de la transition de spin des composés de coordination de Fer(II), la température de transition dépend du gap énergétique HS-BS, qui a son tour dépend de la force du champ des ligands et l'allure.

Et la largeur du cycle de transition dépend des interactions intermoléculaires.

II.4-Effet de l'interaction intermoléculaire dans les systèmes cœur-coquille en régime stationnaire

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux systèmes de transition de spin de type cœur-coquille. Nous avons réalisé des études qualitatives par simulation numérique se rapprochant de la réalité de ces types de composés par le biais du modèle dynamique en régime stationnaire [35-39]. Notre modèle ne tient pas compte des effets de pressions, d'interactions à l'interface du cœur et de la coquille, de l'élasticité, des systèmes où le cœur peut être un matériau à transition de spin et la coquille un polymère avec une réponse mécanique opposée à celle du matériau à transition de spin. Dans notre modèle, nous avons choisi un champ de ligand plus faible sur la surface par exemple du fait que les atomes s'y trouvant ont moins de voisins. De même la constante d'interaction y sera plus faible pour la même raison. Pour simuler ce phénomène, il suffit simplement d'imposer un ($\Delta_{\text{volume}} \geq \Delta_{\text{surface}}$ et $J_{\text{volume}} > J_{\text{surface}}$). Nous attendons à ce que la surface transite en premier, ce point est vérifié avec les résultats de la simulation présentés à la figure 2.4. Nous observons sur les images du map de la fraction HS, une première transition de spin au niveau de la surface puis une seconde au niveau du volume donnant lieu à une transition en deux étapes. Ces résultats obtenus sont physiquement cohérents. Parce que nous avons remarqué précédemment que la température d'équilibre dépendait du champ de

ligand, plus le champ de ligand est élevé plus les températures de transition le sont également. Donc le volume transitera en dernier.

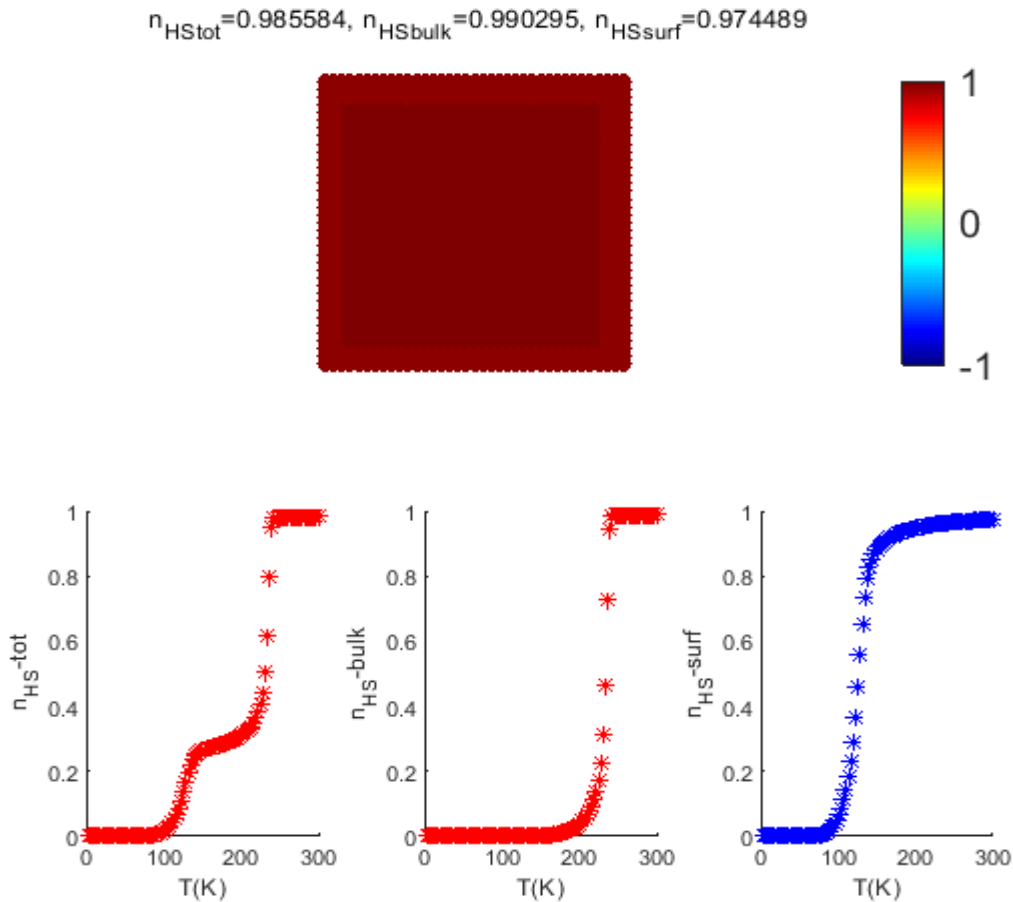


Figure 2.4 : Variation de la fraction HS en fonction de la température. Les valeurs des paramètres sont : $\Delta_{(volume)}=450K$; $\Delta_{(surface)}=300K$, $J_{(volume)}=400K$,

$$\Delta_{(surface)}=100K, g=150.$$

Maintenant, nous nous intéressons à l'étude de l'influence des paramètres d'interactions intermoléculaires des monocristaux commutables de structure cœur-coquille avec le modèle dynamique en régime stationnaire. Pour une bonne maîtrise de ces paramètres, deux cas de simulation seront traités dans cette partie.

D'abord nous fixons le paramètre d'interaction intermoléculaire J au niveau de la surface du composé et faire varier le paramètre d'interaction intermoléculaire située au niveau du volume pour chaque régime thermique (chauffage et refroidissement) du monocristal et ensuite les mêmes travaux seront effectués en sens inverse. Les résultats obtenus avec ces simulations dans

les deux cas sont présentés dans la figure 2.5 et dans la figure 2.6. On observe ici dans les deux figures deux phénomènes différents. Il s'agit d'une transition à deux étapes plus marquée due à la différence des intensités des interactions intermoléculaires dans les deux zones et la modification de la largeur de la courbe d'hystérésis thermique du système.

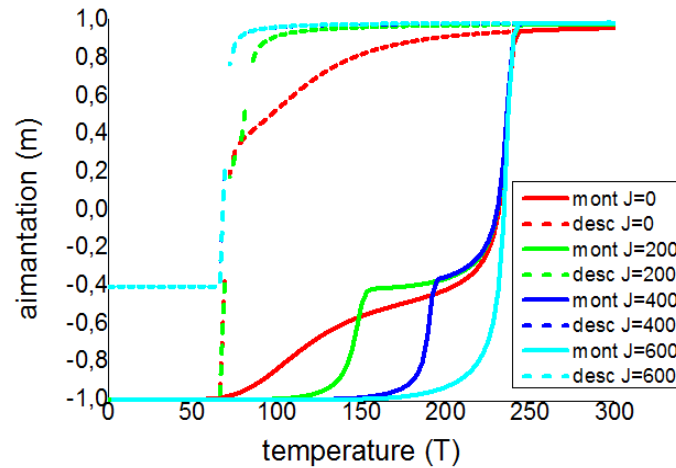


Figure 2.5: Variation de l'aimantation en fonction de la température à différentes valeurs J_s (surface). Paramètres initiaux : J_s =variable et $J_v=400$ K, δ (surface)=300K, δ (volume)=450 K avec $J_s=0, 200, 400, 600$ K

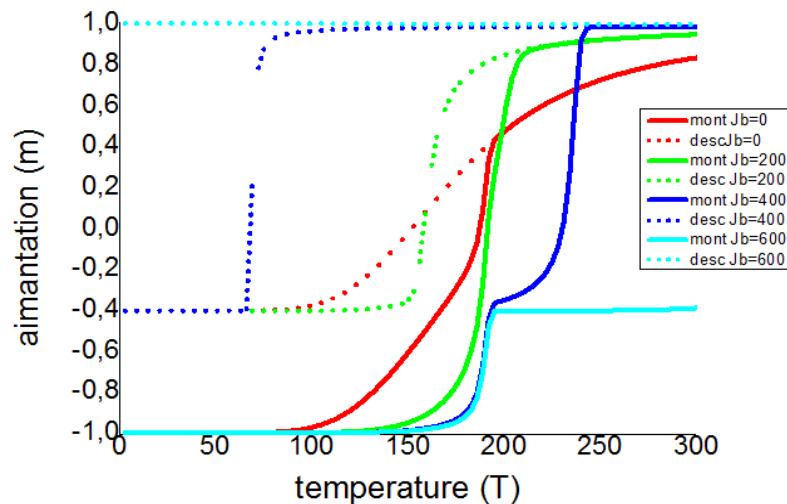


Figure 2.6: Variation de l'aimantation en fonction de la température à différentes valeurs J_s (surface). Paramètres initiaux : J_v =variable et $J_s=400$ K, δ (surface)=300 K, δ (volume)=450K avec $J_v=0, 200, 400, 600$ K

II.5-Conclusion :

Nous avons donc tout au long de ce chapitre observé quelques phénomènes de bases nous permettant d'étudier la contribution de tous nos paramètres sur le cycle d'hystérésis et d'avoir

une première approche du comportement d'un cristal dans ses conditions. Néanmoins nous avons jusqu'à présent considéré le modèle résolu en champ moyen où l'aimantation $m(i; j)$ dépend du site (i, j) . Dans la suite, nous avons alors pris en considération les interactions entre les premiers voisins, modèle que nous détaillerons dans la suite du manuscrit.

CHAPITRE III : ÉTUDE DES EFFETS DE L'INTERACTION DES SYSTÈMES À TRANSITION DE SPIN

III.1-Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire dans le modèle de réaction-diffusion en régime dynamique une interaction intermoléculaire dépendant de l'aimantation pour les systèmes coopératifs de structures isotropes (simple et sous forme de cœur-coquille). En effet, le choix de développer une extension ou de modifier ce modèle est primordial, car il y a eu de nombreuses discussions en conférence ou en réunion à Versailles que dans la réalité J (l'interaction intermoléculaire) ne devrait pas être constante. Malheureusement, dans de nombreuses études pour décrire, expliquer et prédire, l'interaction J est considérée constante dans les modèles par exemple ceux décrivant les phénomènes spatiotemporels observés expérimentalement lors de la transition thermique des monocristaux à transition de spin [9, 36-43]. Au cours de la transition de spin, deux phénomènes majeurs sont observés expérimentalement et théoriquement sur le monocristal à savoir la nucléation et la croissance d'un domaine qui prend naissance au niveau d'un coin du réseau sauf dans le cas où celui-ci contient un défaut. Ainsi, pour bien faire ce travail et faciliter la compréhension du modèle extensif de réaction-diffusion en régime dynamique non homogène deux cas de simulations seront effectués et les résultats seront comparés en utilisant les courbes d'hystérésis thermique obtenues à différentes valeurs du coefficient de diffusion magnétique (D_m) et dans deux structures isotropes différentes (simple et cœur-coquille). Ces deux cas sont : i) l'interaction J sera choisie constante et ii) J dépendra de l'aimantation. À la fin une étude sur les vitesses moyennes de propagations de l'interface HS/BS sera présentée pour un monocristal en fonction de D_m puis, nous comparerons nos résultats théoriques avec ceux d'une précédente étude du Docteur Miguel Paez et du Docteur Mouhamadou SY [37].

III.2-Modèle de réaction-diffusion (dynamique inhomogène)

Ce modèle est issu de l'extension du modèle déduit de la dynamique de l'énergie libre dans l'approche du champ moyen du modèle d'Ising (Equation 3.1) [35] tenant compte de la contribution magnétique de chaque molécule ou site (i, j) dans les systèmes hors équilibre. En général, il traite en détail tous les aspects macroscopiques liés à la propagation de l'interface HS/BS au cours de la transition thermo-induite [35, 37] [1]. L'équation permettant de suivre la propagation de l'interface HS/BS en fonction du temps et/ou de la température lors du chauffage et du refroidissement par une simple variation linéaire de la température du système.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \Gamma J[-m + \tanh\beta(Jm - \Delta_{eff})] + D_m \Delta m \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = r \quad (3.2)$$

Le paramètre m désigne l'aimantation, il est relié à la fraction HS par l'expression suivante $n_{HS} = \frac{1+m}{2}$; J est le paramètre d'interaction, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ où k_B représente la constante de Boltzmann ; $\Delta_{eff} = \Delta - \frac{1}{2} k_B T \ln(g)$ est le champ de ligand effectif, il contient le champ de ligand (Δ), le rapport de dégénérescences entre les états HS et BS ($g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$). D_m est la diffusion de l'aimantation qui est liée à la vitesse de propagation et à la largeur de l'interface HS/BS permettant de rendre-compte de la dépendance spatiale de l'aimantation, Δm le laplacien et r représente la vitesse de balayage thermique introduite à l'aide d'un contrôleur de température dans le cas expérimental. Γ est un facteur de fréquence ($K^{-1}s^{-1}$).

Le système d'équations (3.1 et 3.2) est résolu par la méthode de différence finie à deux dimensions. La taille du système rectangulaire est $L_x = 71 \mu m$ et $L_y = 11 \mu m$. Le calcul s'effectue par la discrétisation de l'espace et du temps des variables continues x , y et t qui deviennent $x=i.dx$, $y=j.dy$ et $t=k.dt$ où $dx=dy=1 \mu m$ et $dt=0.001s$. Les équations aux dérivées partielles sont alors réécrites en tenant compte de la discrétisation dans l'espace et dans le temps de la manière suivante :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{Z_{i,j}^{K+1} - Z_{i,j}^K}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 y} = \frac{Z_{i+1,j}^K - 2 \times Z_{i,j}^K + Z_{i-1,j}^K}{\partial^2 x} + \frac{Z_{i,j+1}^K - 2 \times Z_{i,j}^K + Z_{i,j-1}^K}{\partial^2 y} \quad (3.4)$$

Où la fonction $Z(x, y, t)$ désigne par exemple l'aimantation $m(x, y, t)$ du cristal.

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

$$dt \leq \frac{1}{2D_Z} \frac{(dx dy)^2}{dx^2 dy^2} \quad (3.5)$$

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

Le premier résultat de simulation que nous allons présenter sur la figure 3.1 au cours du processus de chauffage et du refroidissement du monocristal va nous servir comme référence dans le cas des structures isotropes simples par le biais du modèle de réaction-diffusion. La

modélisation va consister à mettre notre système dans un premier temps dans l'état bas spin dans lequel un petit domaine de la phase haut spin (zone rouge) de forme carrée est inséré dans le coin inférieur gauche puis déclencher la réaction. Cela permet d'éviter une transformation homogène du système et « d'aider » le système à faire une transition avec la propagation d'une interface comme dans les observations expérimentales [41, 42]. Le même travail est effectué pour le refroidissement du monocristal. Cette fois-ci, le système est initialisé dans l'état haut spin dans lequel nous introduisons une perturbation de forme carrée stable dans l'état bas spin (zone bleue) puis la simulation est lancée en faisant varier la température du système. Dans les deux cas de simulations (chauffage et refroidissement), nous observons un changement de la géométrie de l'interface à des vitesses différentes au cours de la commutation (voir figure 3.2). D'après les travaux de recherche de thèse du Docteur Miguel PAEZ ESPEJO et al [37, 44] sur les effets de bord et la forme de l'interface, il a montré que ces changements de géométries et de vitesse de propagation de l'interface HS/BS sont liés à la minimisation de l'énergie libre du système et la forme de l'interface dépend de la géométrie du cristal où nous avons un phénomène ressemblant à la tension superficielle.

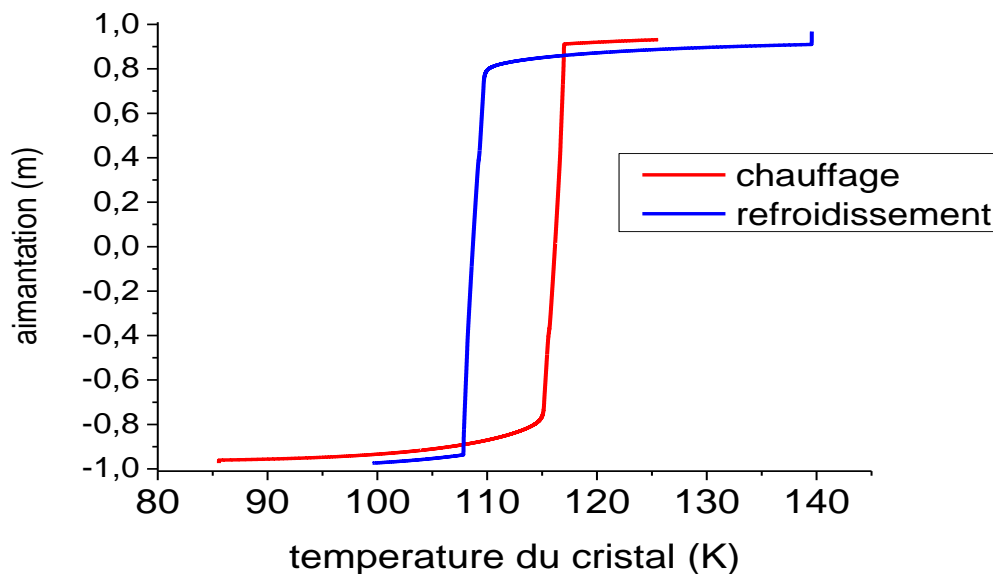


Figure 3.1: Variation dynamique de l'aimantation en fonction de la température (chauffage et refroidissement) dans une structure isotrope. Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=394\text{K}$, $g=1097$, $Dm=120 \mu\text{m}^2/\text{s}$, $J=155\text{K}$.

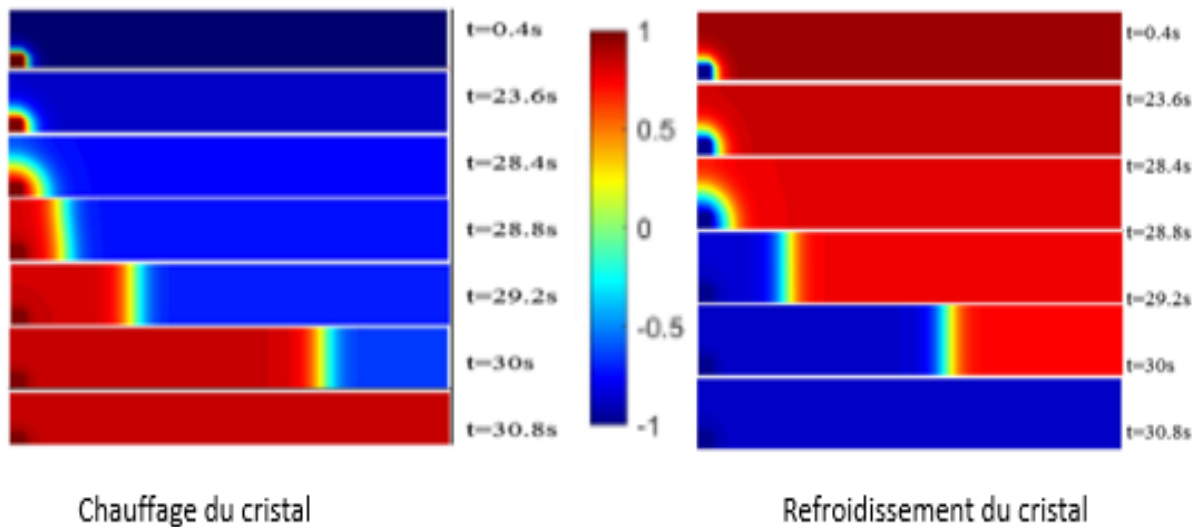


Figure 3.2: Quelques images sélectionnées de la simulation spatio-temporelle du réseau lors du chauffage et refroidissement du cristal isotrope

III.3- Transition de spin dynamique

Dans cette partie, nous avons mis en place une nouvelle relation liant l'interaction intermoléculaire et l'aimantation au sein du modèle dynamique de réaction-diffusion. Nous avons effectué un ensemble de simulations où nous avons utilisé différentes valeurs de diffusion magnétique (D_m) et une interaction J supposée constante. Dans cette partie, deux cas de structures seront traités tel qu'un monocristal et un système de type cœur-coquille. Les résultats obtenus seront comparés à ceux du modèle d'origine de réaction-diffusion.

III.3.1-Effets de la diffusion de spin dans un monocristal

Dans cette partie nous présentons quelques résultats provenant de la simulation à J constante du modèle de réaction diffusion à D_m variable dans un réseau isotrope. Les simulations utilisant un modèle où l'interaction est constante ont été réalisées dans beaucoup d'études présentées dans des articles et manuscrits. Mais dans notre cas, cela nous servira de référence par rapport à nos résultats que nous allons exposer par la suite. Sur la figure 3.3, la seule remarque que nous pouvons tirer dans cette étude n'est d'autre que le rétrécissement de la largeur de l'hystérésis thermique causé par une variation croissante du coefficient de diffusion de l'aimantation D_m . Ce dernier est lié à la vitesse de propagation de l'interface [37]. L'augmentation de la diffusion entraîne la diminution de la largeur du cycle d'hystérésis thermique induisant la diminution de la température de transition au chauffage (T_{up} ou T_+) et une augmentation de celle au refroidissement (T_{down} ou T_-).

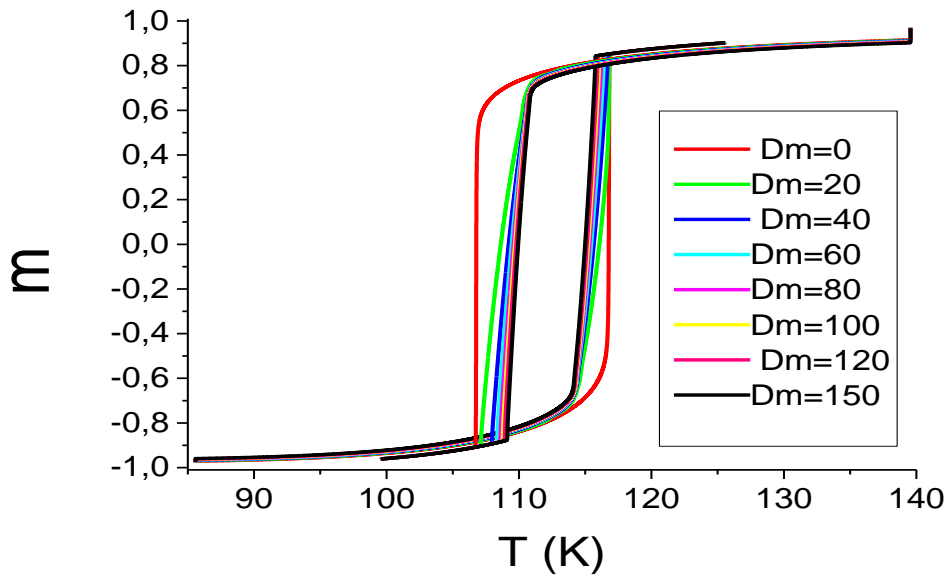


Figure 3.3: Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans un réseau isotrope.

III.3.2-Effets de la diffusion de spin dans une structure cœur-coquille

La structure cœur-coquille n'est rien d'autre que la présence de deux structures isotropes l'une encapsulant l'autre avec des propriétés physiques différentes. Nous avons des interactions J différentes entre le volume (structure 2) et la surface (structure 1) présentées dans le schéma de la figure 3.4. En appliquant les mêmes conditions de chauffage et de refroidissement par rapport au système présenté précédemment nous observons deux phénomènes différents exposés à la figure 3.5. Nous obtenons une transition à deux étapes plus ou moins marquée selon la valeur de la diffusion de l'aimantation. Nous constatons que dans le cas où la diffusion est nulle, nous avons un plateau large à $n_{HS} = \frac{1+m}{2} = 0,8$ au chauffage et $n_{HS} = 0,2$ au refroidissement. Par contre, lorsque nous avons une diffusion non nulle, nous obtenons une forte diminution du plateau et la position de cette dernière glisse vers le haut au refroidissement ($n_{HS} \sim 0,7$) et vers le bas au chauffage autour de $n_{HS} \sim 0,3$. Sur la figure 3.4, nous remarquons également une réduction de la largeur du cycle d'hystérésis thermique. L'augmentation du coefficient de diffusion de l'aimantation a engendré la diminution de la température de transition au chauffage et une augmentation de celle du processus de refroidissement de notre système cœur-coquille.

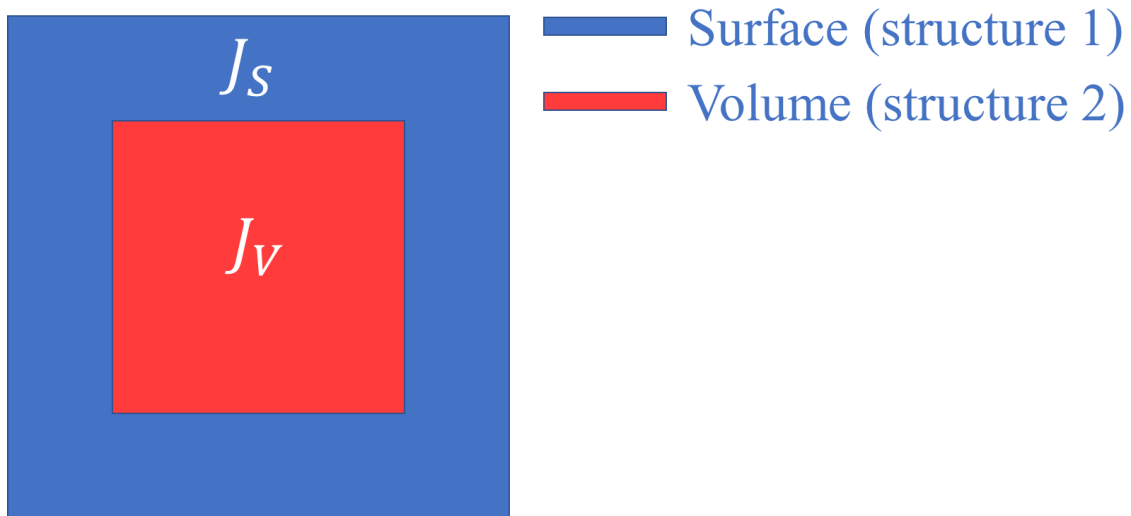


Figure 3.4 : Représentation schématique d'un système de type cœur-coquille

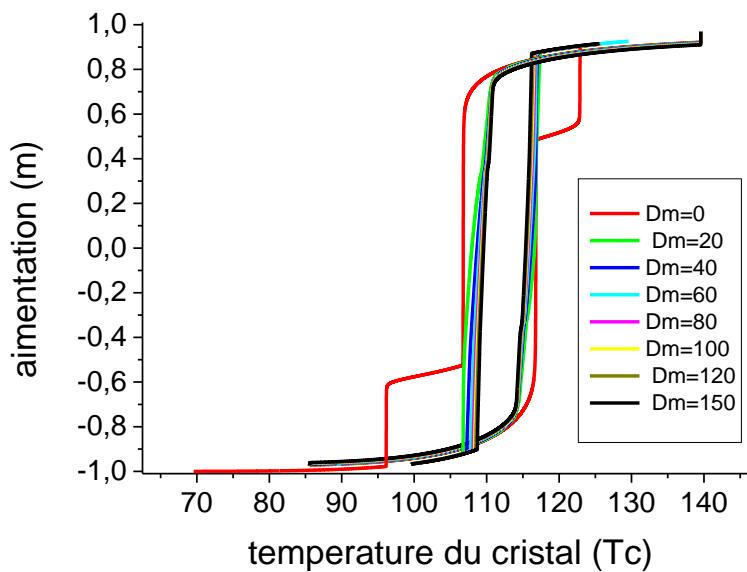


Figure 3.5 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans une structure cœur-coquille

III.4- Influence de l'interaction J

III.4.1-Structure isotrope

Les modèles proposés dans la littérature pour décrire des phénomènes spatio-temporels observés expérimentalement dans les monocristaux à transition de spin utilisent une interaction intermoléculaire J constante. Cela induit une très grande approximation lors de la commutation

ce qui est loin de la réalité [22, 36, 37]. En effet, dans les travaux de recherche de Nakano et al [45, 46] ont montré le rôle important des interactions sur le type de transition de spin pouvant être obtenu sur le composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ [46, 47], où py=pyridine et bpypz= 3, 5-bis(2-pyridyl)-pyrazolate. La molécule de ce composé est constituée d'un système binucléaire dont deux groupements moléculaires interagissent par des interactions de type π - π stacking et des contacts stériques. En nous référant sur les anciens travaux des Professeurs Varret, Bousseksou, Boukheddaden et Linares et les récents travaux de l'équipe P2MC du laboratoire GEMaC, nous avons introduit une interaction J dépendant de l'aimantation de manière linéaire avec une pente β . Des simulations ont été effectuées pour différentes valeurs de β et de diffusion de spin. La figure 3.7 présente les résultats obtenus avec $\beta = -0.000198$ au chauffage et au refroidissement. Cette valeur de β permet d'avoir une interaction plus forte dans l'état BS que dans l'état HS. Ce choix a été fait par rapport aux interactions élastiques et au volume plus faible dans l'état BS par rapport à l'état HS dans l'idée de se dire plus la distance entre deux particules est faible plus l'interaction sera forte. Ce type de configuration favorisera plus l'état BS qui sera plus stable et demandera plus d'énergie pour faire basculer la particule de l'état BS vers l'état HS et moins d'énergie pour passer de HS vers BS. Mais nous avons également pris une pente β positive pour favoriser l'état HS, car certains cristaux ont un comportement anisotrope dans le changement de volume au cours de la transition de spin. Des mesures de diffraction X ont montré qu'une des surfaces ou facettes du monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ peut être plus grande dans l'état BS et les autres facettes peuvent présenter un comportement inverse (surface HS plus grande) [9, 48]. Il y a un résultat qui n'est pas encore publié montrant un volume HS plus petit que celui de l'état BS un comportement pas très commun ressemblant à celui de l'eau qui augmente de volume en passant de l'état liquide à solide. La figure 3.6 montre réellement l'influence des coefficients β (négatif et positif) sur l'évolution de l'aimantation en fonction de la température au sein des monocristaux (isotrope et anisotrope de surface) à transition de spin en régime stationnaire-homogène dont la courbe en bleu dans chaque map représente la transition du monocristal (courbe de référence) à J supposé constante.

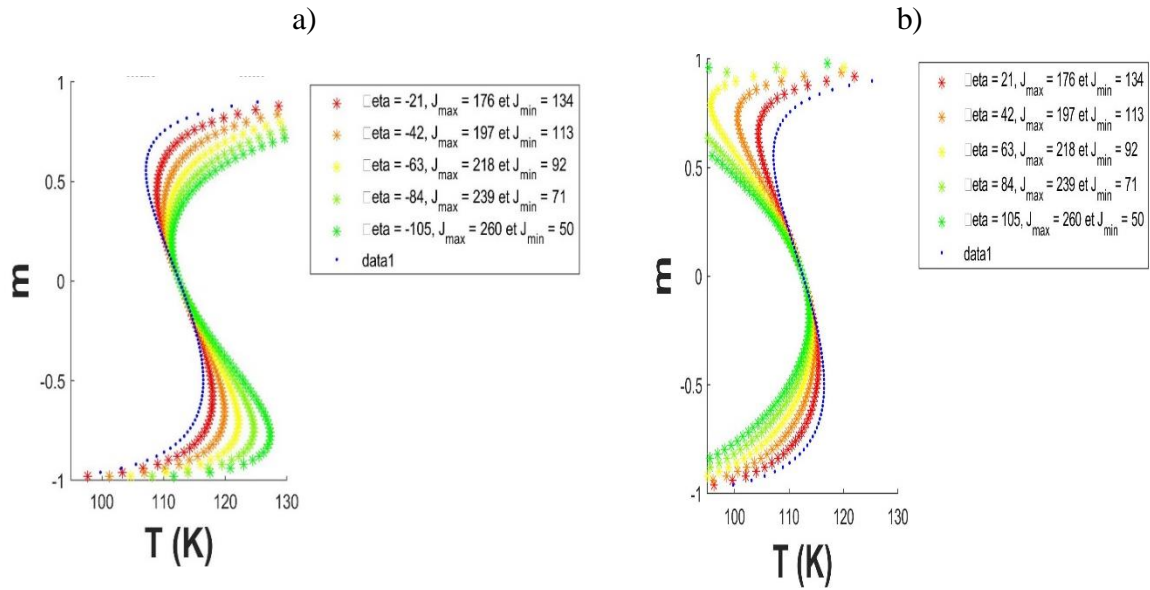


Figure 3.6: Dépendance thermique de l'aimantation lors du processus de chauffage pour des valeurs de β négatif (a) et positif (b) en régime stationnaire homogène.

En comparant les cycles de la figure 3.3 avec une interaction constante et ceux de la figure 3.7 nous avons constaté une légère différence au niveau de la pente des courbes de transition liée à la vitesse de propagation de l'interface et également au niveau des températures de transition T_+ et T_- malgré la très faible valeur de β .

$$J(i, j) = J_0(i, j) + \beta * m(i, j) \quad (3.6)$$

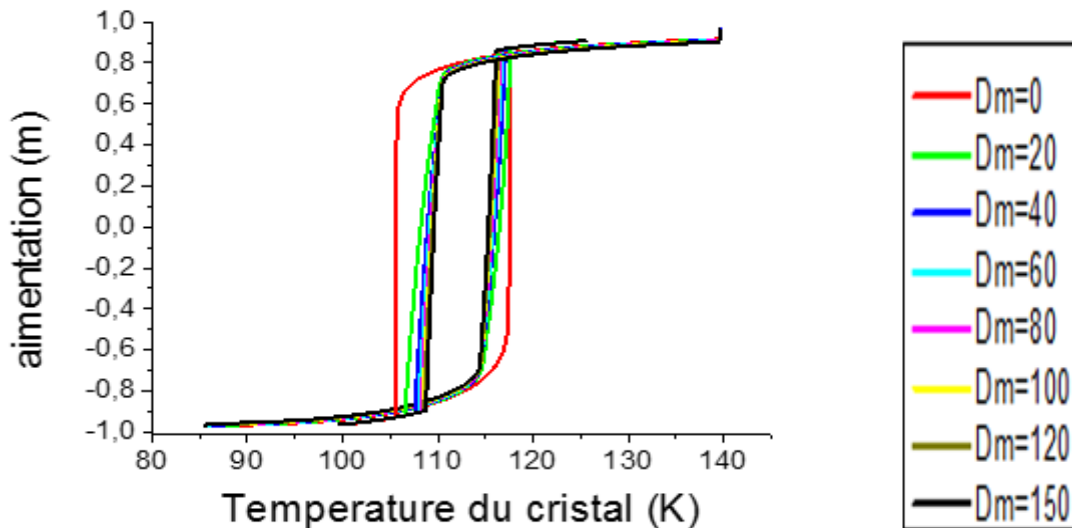


Figure 3.7 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à Dm variable dans une structure isotrope avec une interaction J dépendante de l'aimantation m et $J_0 = 155 \text{ K}$ et $\beta = -0.000198 \text{ K}$

III.4.2-Structure de forme cœur-coquille

Pour nous rapprocher un peu de la réalité nous avons modifié cette fois ci le réseau initial en deux structures isotropes d'interactions initiales différentes dans les deux zones (volume et surface) comme montrées sur la figure 3.8. Notre objectif est d'utiliser une corrélation linéaire entre l'interaction intermoléculaire J et l'aimantation m dans les deux structures isotropes qui montreront des courbes d'hystérésis avec les mêmes comportements obtenus dans le cas précédant où l'interaction J était supposée constante. Pour mener ce travail, nous avons défini une interaction J dépendante de l'aimantation m pour la coquille et le cœur avec une diffusion de spin $D_m = 120 \mu m^2/s$. L'équation de l'interaction pour la coquille est notée J_1 et celle pour le cœur est notée J_2 sont données ci-dessous :

$$J_1(i, j) = J_i(i, j) + \beta_1 * m(i, j) \text{ et } J_2(i, j) = J_j(i, j) + \beta_2 * m(i, j) \quad (3.7)$$

Avec $J_i(i, j) = 155 K$, $J_j(i, j) = 200 K$, $\beta_1 = -0.000198 K$ et $\beta_2 = -0.000398 K$

Le coefficient β_1 et β_2 ont des signes variables selon la nature des composés. Ils sont positifs dans le cas des composés anisotropes et négatifs pour les composés isotropes

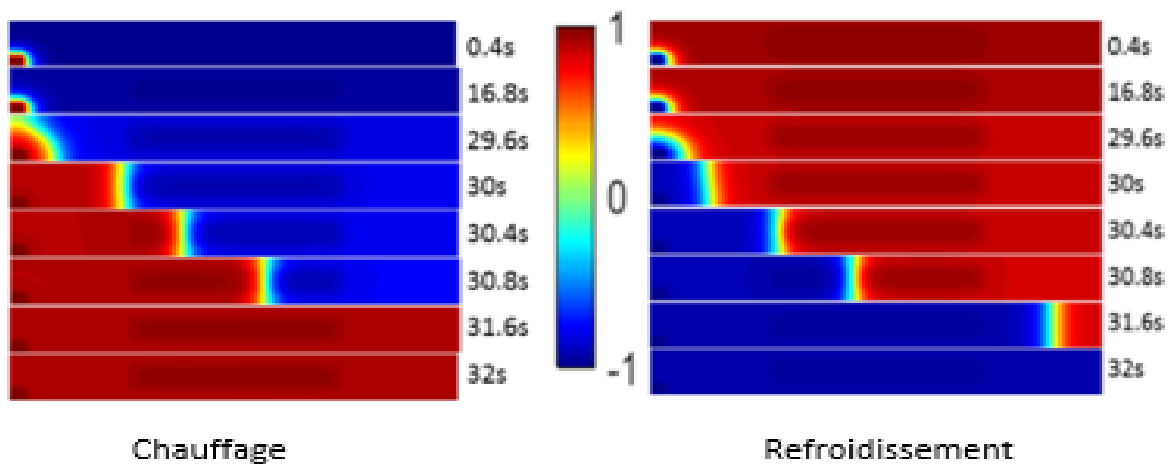


Figure 3. 8 : Quelques images sélectionnées de la simulation spatio-temporelle du réseau lors du chauffage du cristal de structure cœur-coquille

Nous représentons sur la figure 3.9 les courbes d'hystérésis obtenues lors de la simulation avec le modèle de réaction-diffusion avec une interaction dépendante de l'aimantation. Dans cette partie, la plus grande difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés était la recherche des coefficients β_1 et β_2 permettant d'obtenir des résultats stables comme ceux des structures cœur-coquille avec une interaction J constante. Après avoir trouvé les bonnes valeurs de β_1 et β_2 , nous avons effectué plusieurs simulations avec différentes valeurs D_m dont les résultats sont

exposés à la figure 3.9. Nous remarquons que la dépendance magnétique de l'interaction J permet de modifier les cycles tels que les températures de transition (T_+ et T_-), la largeur des hystérésis, la pente des courbes de transition ainsi que la largeur des paliers montrant une transition en deux étapes plus accentuées par rapport à ceux présentés à la figure 3.3.

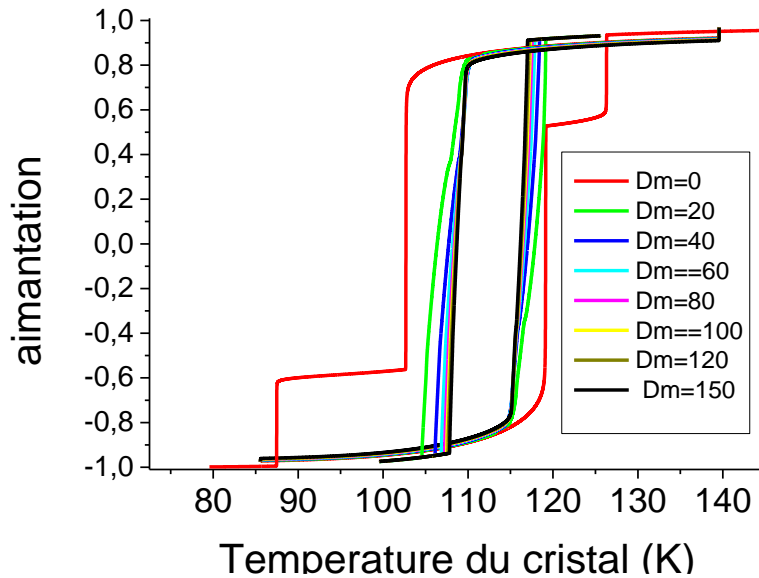


Figure 3.9 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température à D_m variable dans une structure cœur-coquille (interaction J dépendante de m).

III.4.3-Effet du coefficient β dans les monocristaux isotropes

Les choix des coefficients β dans la structure cœur-coquille nous ont poussés à améliorer nos travaux de recherche dans le but de bien comprendre l'effet fondamental des valeurs du coefficient β au sein des monocristaux à transition de spin. Le coefficient β peut être assimilé à un pouvoir ou amplitude de l'interaction entre les particules suivant leur état magnétique. Il peut également être identifié à une « vitesse de ressenti » des interactions entre voisins comme une « onde de pression ou vague ». Le coefficient β doit différer d'un composé à l'autre. Sur la figure 3.10, nous présentons des résultats avec différentes valeurs du coefficient de β . Nous avons remarqué lors de nos simulations l'existence d'une valeur limite de β n'induisant plus une transition de spin stable avec un domaine en régime dynamique et inhomogène (c'est-à-dire $D_m \neq 0$).

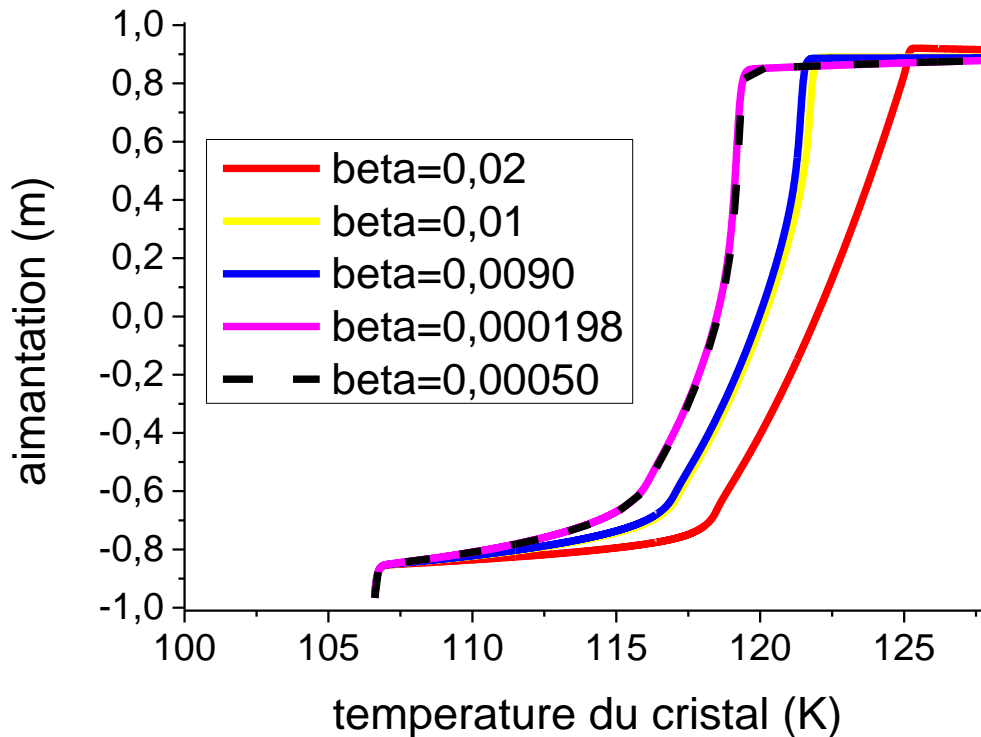


Figure 3.10 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs de $\beta = \beta$ à $Dm = 120\mu\text{m}^2/\text{s}$.

Les mêmes études de simulation ont été effectuées dans la suite avec des coefficients de β supérieurs 0,02. Sur la figure 3.11 nous présentons un exemple où $\beta = 0,2 K$ lors du chauffage dans un monocristal. Nous avons remarqué que l'utilisation de telles valeurs engendre l'apparition de structures et même des instabilités numériques. Cette partie de l'étude que nous avons menée jusqu'à présent aura besoin d'une investigation approfondie pour bien comprendre et extraire la physique sous-tendant ces comportements.

La figure 3.11 est composée de deux images dont celle à gauche représente l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et celle à droite représente la map de la dépendance thermique de l'aimantation à différents instants. Nous remarquons l'apparition de structure de type Turing [49, 50] [49] et un plateau au niveau de la courbe d'aimantation entre $m = 0,14$ et $m = 0,22$ respectivement à $T = 157 K$ et $T = 166 K$. Ce phénomène de structuration du monocristal a été observé par Monsieur SY durant sa thèse et obtenu théorique sous certaines conditions particulières bien expliquées donnant lieu à des structures dissipatives inédites [3, 50, 51][1].[50].[49]. Avec notre modèle contenant une interaction dépendante de l'aimantation,

nous a permis d'obtenir des structures dissipatives au cours de la transition de spin. Mais nous avons de problèmes de stabilité numérique. Au cours du chauffage, nous démarrons de l'état BS en passant par des états structurés pour finalement obtenir un état HS stable.

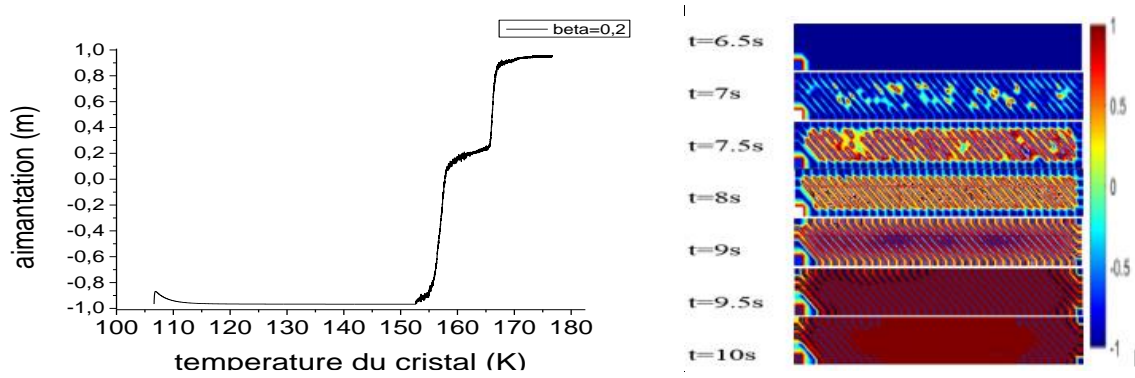


Figure 3. 11 : À gauche : nous avons la dépendance thermique de l'aimantation lors du processus de chauffage pour $\beta = 0,2 K$. À droite : nous avons les images instantanées de la map de l'aimantation sur le cristal, la couleur rouge représente l'état HS ($m = +1$) et la couleur bleue est associée à l'état BS ($m = -1$).

III.4.4-Vitesse de propagation de l'interface HS/BS

Nous étudions la vitesse moyenne de propagation de l'interface HS/BS au chauffage pour différentes valeurs D_m d'un monocristal initialement dans l'état BS dans lequel est introduit un petit domaine HS au coin inférieur gauche du réseau en utilisant notre nouveau modèle de réaction-diffusion où l'interaction dépend de l'aimantation. Nous avons déterminé la vitesse moyenne de la transition pour chaque coefficient de diffusion magnétique du système lors de la commutation. Sur la figure 3.12, nous avons représenté la vitesse moyenne en fonction du coefficient de diffusion magnétique. Cela nous a permis de constater que nous avons un comportement en racine carrée de D_m qui a déjà montré par le Dr. Paez et al [37] où nous avons la vitesse qui dépend du coefficient de diffusion et également du coefficient d'interaction J (équation 3.8).

$$v \sim k_B(T - T_{eq}) \sqrt{\frac{2D_m \Gamma}{J}} \ln g \quad (3.8)$$

La courbe présentée dans la figure 3.12 est en bon accord avec l'équation 3.8 .

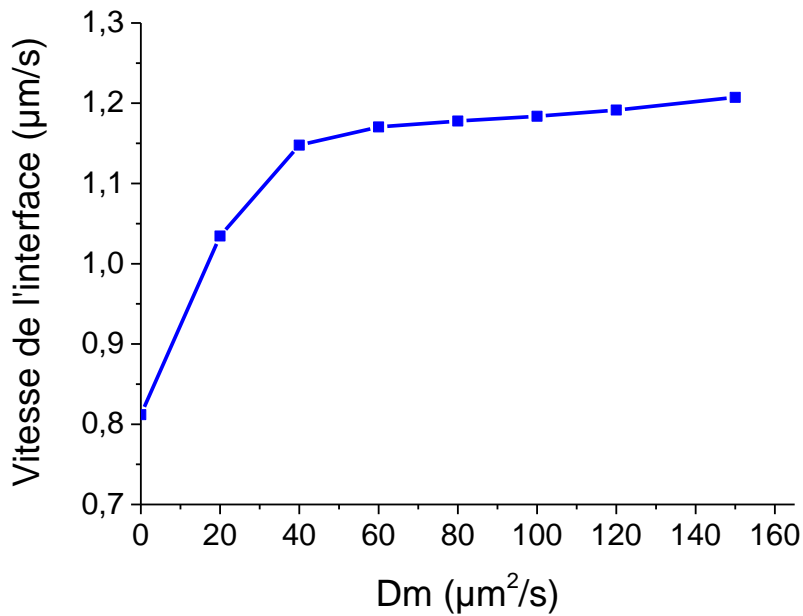


Figure 3.12 : Évolution de la vitesse moyenne de l'interface HS/BS en fonction de la diffusion magnétique.

Nous pouvons finalement conclure que le coefficient de diffusion magnétique a deux effets importants: il s'agit de la répartition de la température dans le cristal et l'augmentation de la vitesse de propagation de l'interface HS/BS au cours de la transformation. Il contribue également aux variations de la largeur du cycle d'hystérésis thermique. Il peut être assimilé aux constantes élastiques du modèle électro-élastique qui tient compte de la déformation du cristal au cours de la transition de spin [9, 10, 22, 43, 52].

III.5-Comparaison des résultats

Les investigations théoriques faites avec le modèle de simulation numérique avec une interaction J dépendant de l'aimantation nécessitent une comparaison avec le modèle initial. Pour bien mener ce travail, nous allons d'abord comparer nos deux résultats théoriques issus des deux modèles pour chaque structure dans les mêmes conditions de simulations.

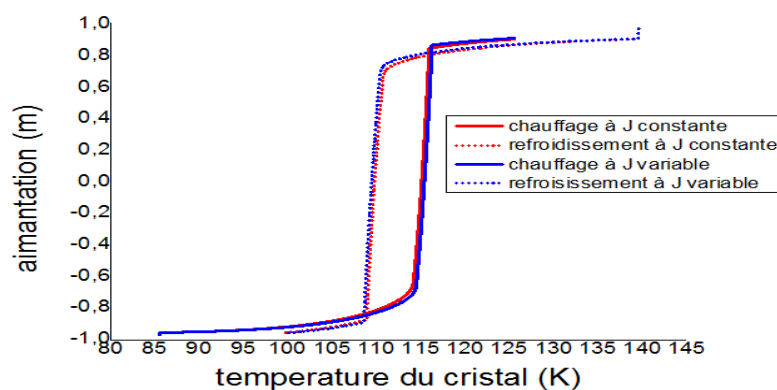


Figure 3.13 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température dans deux structures isotropes simples d'interactions intermoléculaires différentes (fixe (rouge) et variable (bleu)).

Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=394$ K, $g=1097$, $D_m=120$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$, $J_i=155$ K et $\beta = -0.000198$ K

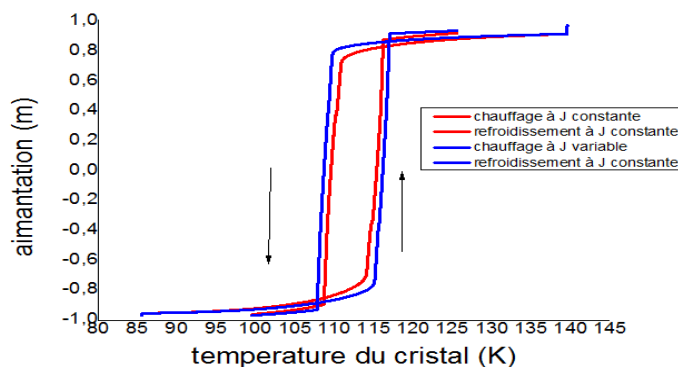


Figure 3.14 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température dans le système cœur-coquille d'interactions intermoléculaires différentes (fixe (rouge) et variable (bleu)). Les valeurs des paramètres sont : $\Delta=394$ K, $g=1097$, $D_m=120$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$, $J_i=155$ K et $J_j=200$ K, $\beta_1 = -0,000198$ K et $\beta_2 = -0,000398$ K.

Après une étude d'analyse et de comparaison faites sur les deux figures (figure 3.13 et figure 3.14), nous avons constaté un élargissement des cycles d'hystérésis thermiques sur toutes les deux figures 3.13 et 3.14 dû à des variations de l'intensité des interactions intermoléculaires au cours de la transition de spin au chauffage et au refroidissement. Ces deux résultats théoriques que nous avons obtenus à l'aide du nouveau modèle d'extension pourraient permettre aux chimistes de synthétiser des matériaux à transition de spin avec des comportements inédits en produisant des molécules avec des ligands et des polymères permettant de piloter et d'influencer facilement les interactions. Cela contribuera également au développement de modèle complet tenant compte de la dépendance de l'interaction à

l'aimantation et aussi de la déformation du réseau cristallin au cours de la transition de spin comme dans le modèle microscopique électro-élastique.

III.6-Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons établi des relations macroscopiques mettant en corrélation l'aimantation issue de l'approximation du champ moyen et l'interaction intermoléculaire dans le modèle de réaction-diffusion permettant de bien décrire les phénomènes spatio-temporels macroscopiques des monocristaux à transition de spin dans deux structures isotropes simples et sous forme de cœur-coquille. Nous avons comparé nos résultats obtenus par simulation de la structure cœur-coquille de l'extension du modèle de réaction-diffusion avec le modèle originel (J constante) et nous avons obtenu un bon accord avec la vitesse moyenne de propagation de l'interface HS/BS. Ce modèle nous a permis de montrer l'influence des interactions sur le type de transition, la largeur du cycle de transition. Nous souhaitons continuer notre travail de recherche par la suite avec l'extension du modèle de réaction-diffusion dans lequel nous allons tenir en compte l'influence des effets photo-thermiques engendrés par la lumière. Cela va également contribuer à décrire de manière plus réaliste les comportements de la dynamique du système des phénomènes spatio-temporels des monocristaux à transition de spin.

Conclusion générale

Dans la première partie du travail nous avons d'abord présenté de manière brève la notion de transition de spin ensuite les différents outils de base nécessaires à la résolution du problème permettant ainsi la modélisation du système et en fin nous avons présenté le modèle de base de réaction-diffusion du nom d'Ising à deux dimensions. La deuxième partie est concentrée à une étude d'analyse de l'influence des paramètres d'interaction J et du champ de ligand Δ lors de la commutation en régime stationnaire et homogène de monocristaux à transition de spin.

Ce présent manuscrit présente nos résultats de simulations avec un nouveau modèle de réaction-diffusion introduisant une interaction intermoléculaire dépendante de l'aimantation d'un site du réseau. Nous avons suivi les comportements spatio-temporels des monocristaux à transition de spin et des systèmes de type cœur-coquille au cours de la transition thermo-induite. Dans un premier temps, nous avons mené des études en régime stationnaire et homogène pour bien comprendre l'influence de chaque paramètre contenu dans le modèle. Ensuite, nous avons réalisé des modélisations en régimes dynamique et homogène pour un système monocristallin et un système de type cœur-coquille. Enfin, nous avons modélisé ces deux systèmes en régime dynamique et inhomogène avec des interactions constantes et également avec celle dépendante de l'aimantation d'un site du réseau. En régime dynamique et inhomogène, nous avons trouvé des résultats sur la vitesse en bon accord avec de précédentes investigations qui prédisaient une vitesse de propagation de l'interface HS/BS dépendante de l'interaction J et du coefficient de diffusion magnétique.

Ces travaux de recherche ont été pour moi une initiation de base très intéressante dans le domaine de la recherche théorique des comportements spatio-temporels des monocristaux à transition de spin. En effet, ils m'ont permis d'approfondir mes connaissances en informatique et notamment en modélisation. De plus, nous avons vu que tout modèle physique peut décrire et parfois prédire des résultats expérimentaux. L'intérêt de la simulation est d'anticiper certains événements pouvant se passer lors d'une expérience, mais aussi de les expliquer.

Dans notre modèle de réaction diffusion avec J dépendante de m certains paramètres ont été omis à savoir la contribution de l'intensité de la lumière, la modification du réseau cristallin, les effets cinétiques ...et ainsi, nous souhaitons vraiment de continuer notre étude de recherche pour améliorer la rigueur des explications théoriques déjà menées sur la description des phénomènes spatio-temporels dans les précédentes études en utilisant le modèle d'équations de réaction-diffusion couplant la température, l'aimantation du cristal et d'ajouter une composante

élastique tenant compte de la modification de la structure du réseau avec notre interaction J dépendante de m .

D'un point de vue vécu personnel, j'ai pu grâce à ce stage découvrir à quoi ressemblait le métier de chercheur. En effet, il s'agit d'un métier très éprouvant mentalement, mais la satisfaction lorsque nous obtenons des résultats satisfaisants n'a d'équivalent en tous points.

Bibliographies

1. Romstedt, H., H. Spiering, and P. Gülich, *Modelling of two step high spin \rightleftharpoons low spin transitions using the cluster variation method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998. **59**(8): p. 1353-1362.
2. Paez-Espejo, M.Á., *Modeling and simulation of spatio-temporal behaviors of phase transitions in spin crossover single crystals*, in *Departement de Physique*. 2016, Université Paris-Saclay préparée à l'Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines. p. 185.
3. Sy, M., *Optical microscopy studies of thermo- and photo-induced spatiotemporal behaviors and self-organization in switchable spin crossover single crystal*, in *Departement de Physique*. 2016, Université Paris-Saclay. p. 208.
4. Chong, C., *Observations et modélisation d'effets d'auto-organisation dans les solides thermo et photocommutables*. 2010, Versailles (UVSQ). p. 194.
5. Chong, C., A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Collet, J.C. Ameline, R. Bronisz, and A. Hauser, *The kinetics features of a thermal spin transition characterized by optical microscopy on the example of [Fe(bbtr)3](ClO4)2 single crystals: Size effect and mechanical instability*. Chem. Phys. Lett., 2011. **504**(1-3): p. 29-33.
6. Slimani, A., F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, J. Haasnoot, and S. Pillet, *Visualization and quantitative analysis of spatiotemporal behavior in a first-order thermal spin transition: A stress-driven multiscale process*. Phys. Rev. B, 2011. **84**(9): p. 094442-094450.
7. Varret, F., A. Slimani, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, E. Collet, J. Haasnoot, and S. Pillet, *The propagation of the thermal spin transition of [Fe(btr)2(NCS)2]·H2O single crystals, observed by optical microscopy*. New J. Chem., 2011. **35**(10): p. 2333-2340.
8. Slimani, A., K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, *Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids: Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition*. Phys. Rev. B, 2013. **87**(1): p. 014111-014121.
9. Sy, M., F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, *Structure-driven orientation of the high-spin-low-spin interface in a spin-crossover single crystal*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2014. **53**(29): p. 7539-7542.
10. Slimani, A., K. Boukheddaden, and K. Yamashita, *Effect of intermolecular interactions on the nucleation, growth, and propagation of like-spin domains in spin-crossover materials*. Phys. Rev. B, 2015. **92**(1): p. 014111-014121.
11. Cambi, L. and A. Cagnasso, *Iron dithiocarbamates and nitroso dithiocarbamates*. Atti R. Accad. Naz. Lincei, 1931. **13**: p. 809-813.
12. Cambi, L. and L. Szegö, *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1931. **64**(10): p. 2591-2598.
13. Griffith, J.S., *On the Magnetic Properties of Some Haemoglobin Complexes*. Vol. 235. 1956. 23-36.
14. Stouffer, R.C. and D.H. Busch, *Complexes of Biacetyldihydrazone and Pyridinalhydrazones with Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II)*. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(23): p. 6016-6019.
15. Baker, W.A. and H.M. Bobonich, *Magnetic Studies of Mixed Ligand Complexes of Iron(II)*. Inorganic Chemistry, 1963. **2**(5): p. 1071-1072.

16. Gütlich, P., A. Hauser, and H. Spiering, *Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1994. **33**(20): p. 2024-2054.
17. Gütlich, P., *Spin crossover in iron(II)-complexes*, in *Metal Complexes*. 1981, Springer Berlin Heidelberg. p. 83-195.
18. Kahn, O. and C. Jay-Martinez, *Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices*. Science China Chemistry, 1998. **279**(44).
19. Gütlich, P., Y. Garcia, and H.A. Goodwin, *Spin crossover phenomena in Fe(ii) complexes*. Coord. Chem. Rev., 2000. **29**(6): p. 419-427.
20. Sorai, M. and S. Seki, *Phonon coupled cooperative low-spin 1A1 high-spin 5T2 transition in [Fe(phen)2(NCS)2] and [Fe(phen)2(NCSe)2] crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 1974. **35**(4): p. 555-570.
21. Garcia, Y., V. Niel, M.C. Muñoz, and J.A. Real, *Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks*. 2004. **233**: p. 229-257.
22. Paez-Espejo, M., M. Sy, and K. Boukheddaden, *Elastic Frustration Causing Two-Step and Multistep Transitions in Spin-Crossover Solids: Emergence of Complex Antiferroelastic Structures*. J. Am. Chem. Soc., 2016. **138**(9): p. 3202-3210.
23. Shepherd, H.J., P. Rosa, I.A. Fallis, P. Guionneau, J.A.K. Howard, and A.E. Goeta, *Structural origin of the gradual spin transition in a mononuclear iron(II) complex*. J. Phys. and Chem. of Solids, 2012. **73**(2): p. 193-197.
24. Takahashi, K., H. Mori, H. Kobayashi, and O. Sato, *Mechanism of reversible spin transition with a thermal hysteresis loop in [FeIII(qsal)2][Ni(dmise)2] · 2CH3CN: Selenium analogue of the precursor of an Fe(III) spin-crossover molecular conducting system*. Polyhedron, 2009. **28**(9–10): p. 1776-1781.
25. De Gaetano, Y., E. Jeanneau, A.Y. Verat, L. Rechignat, A. Bousseksou, and G.S. Matouzenko, *Ligand-Induced Distortions and Magneto-Structural Correlations in a Family of Dinuclear Spin Crossover Compounds with Bipyridyl-Like Bridging Ligands*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2013. **2013**(5-6): p. 1015-1023.
26. Chernyshov, D., M. Hostettler, K.W. Tornroos, and H.B. Burgi, *Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound-uncovering the nature of the intermediate phase of [Fe(2-pic)3]Cl2.EtOH*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2003. **42**(32): p. 3825-3830.
27. Shatruck, M., H. Phan, B.A. Chrisostomo, and A. Suleimenova, *Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **289-290**(0): p. 62-73.
28. Fedoui, D., Y. Bouhadja, A. Kaiba, P. Guionneau, J.-F. Létard, and P. Rosa, *Complexation of 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridine–Bis(thiocyanato)iron(II) with a Bridging 4,4'-Bipyridine: A New Example of a Dinuclear Spin Crossover Complex*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(7): p. 1022-1026.
29. Mikolasek, M., G. Félix, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, and A. Bousseksou, *Finite size effects in molecular spin crossover materials*. New Journal of Chemistry, 2014. **38**(5): p. 1834-1839.
30. Neville, S.M., C. Etrillard, S. Asthana, and J.f. Létard, *Light-Induced Stored Information in Nanoparticles*. 2010: Weinheim. p. 282-288.
31. Lenz, W., *Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern*. Z. Phys., 1920. **21**: p. 613-615.
32. Niss, M., *History of the Lenz-Ising Model 1920–1950: From Ferromagnetic to Cooperative Phenomena*. Archive for History of Exact Sciences, 2005. **59**(3): p. 267-318.

33. Bak, P., K. Chen, J. Scheinkman, and M. Woodford, *Aggregate fluctuations from independent sectoral shocks: self-organized criticality in a model of production and inventory dynamics*. *Ricerche Economiche*, 1993. **47**(1): p. 3-30.
34. Domany, E. and W. Kinzel, *Equivalence of Cellular Automata to Ising Models and Directed Percolation*. *Physical Review Letters*, 1984. **53**(4): p. 311-314.
35. Boukheddaden, K., I. Shteto, B. Hoo, and F. Varret, *Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach*. *Phys. Rev. B*, 2000. **62**(22): p. 14796-14805.
36. Sy, M., D. Garrot, A. Slimani, M. Paez-Espejo, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Reversible Control by Light of the High-Spin Low-Spin Elastic Interface inside the Bistable Region of a Robust Spin-Transition Single Crystal*. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2016. **55**(5): p. 1755–1759.
37. Paez-Espejo, M., M. Sy, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Quantitative macroscopic treatment of the spatiotemporal properties of spin crossover solids based on a reaction diffusion equation*. *Phys. Rev. B*, 2014. **89**(2): p. 024306-024313.
38. Boukheddaden, K., M. Paez-Espejo, F. Varret, and M. Sy, *Autocatalytic spin-crossover transition: Nonlinear dynamics induced by a photothermal instability*. *Phys. Rev. B*, 2014. **89**(22): p. 224303-224311.
39. Fourati, H., G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, and K. Boukheddaden, *Spatio-temporal Investigations of the Incomplete Spin Transition in a Single Crystal of [Fe(2-pytrz)₂{Pt(CN)₄}]·3H₂O: Experiment and Theory*. *Crystals*, 2019. **9**(1).
40. Boukheddaden, K., A. Slimani, M. Sy, F. Varret, H. Oubouchou, and R. Traiche, *Physical properties of 2D spin-crossover solids from an elastonic description: effect of shape, size and spin-distortion interactions*, in *Magnetic Structures of 2D and 3D Nanoparticles - Properties and Applications*, F. Jean-Claude Levy (Université Paris-Diderot, Editor). 2016, Pan Stanford Publishing: Pan Stanford Publishing. p. 70.
41. Traiche, R., M. Sy, H. Oubouchou, G. Bouchez, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Spatiotemporal Observation and Modeling of Remarkable Temperature Scan Rate Effects on the Thermal Hysteresis in a Spin-Crossover Single Crystal*. *J. Phys. Chem. C*, 2017. **121**(21): p. 11700-11708.
42. Sy, M., R. Traiche, H. Fourati, Y. Singh, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Spatiotemporal Investigations on Light-Driven High-Spin–Low-Spin Interface Dynamics in the Thermal Hysteresis Region of a Spin-Crossover Single Crystal*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(36): p. 20952-20962.
43. Traiche, R., M. Sy, and K. Boukheddaden, *Elastic Frustration in 1D Spin-Crossover Chains: Evidence of Multi-Step Transitions and Self-Organizations of the Spin States*. *J. Phys. Chem. C*, 2018. **122**(7): p. 4083-4096.
44. Paez-Espejo, M.Á., *Modélisation et simulation du comportement spatiotemporel des transitions de phase dans les monocristaux moléculaires à transition de spin.*, in *Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines*. 2016, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.
45. Nakano, K., S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhira, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, and S. Kaizaki, *Direct two-step spin-crossover through [HS-HS]...[LS-LS] at the plateau in dinuclear diiron(II) complex [{Fe(NCBH₃)(4phpy)}₂(μ-bpypz)₂]*. *Chem Commun (Camb)*, 2004(24): p. 2892-3.
46. Nakano, K., N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhira, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, and S. Kaizaki, *Magnetic behavior and Mossbauer spectra of spin-crossover pyrazolate bridged dinuclear diiron(II) complexes: X-ray structures of high-spin and low-spin [(Fe(NCBH₃)(py))₂(μ-bpypz)₂]*. *Dalton Trans.*, 2004(7): p. 982-988.

47. Schneider, C.J., J.D. Cashion, B. Moubaraki, S.M. Neville, S.R. Batten, D.R. Turner, and K.S. Murray, *The magnetic and structural elucidation of 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazolate-bridged dinuclear iron(II) spin crossover compounds*. Polyhedron, 2007. **26**(9-11): p. 1764-1772.
48. Pittala, N., F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, and M. Marchivie, *Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover FeII Material With Exceptional Mechanical Resilience*. Chem. Mater., 2017. **29**(2): p. 490-494.
49. Turing, A.M., *The Chemical Basis of Morphogenesis*. Philos. Trans. R. Soc. B, 1952. **237**(641): p. 37-72.
50. Boukheddaden, K., M. Sy, and F. Varret, *Emergence of Dynamical Dissipative Structures in a Bistable Spin Crossover Solid Under Light: Experience and Theory*. Advanced Theory and Simulations, 2018. **1**(9): p. 1800080-1800086.
51. Boukheddaden, K. and M. Sy, *Emergence de Structures de Turing dans les cristaux à transition de spin sous lumière*, in *L'avenir de la complexité et du désordre: Modélisations, simulations, systèmes complexes*, J.-C.S.L.S. Ofman, Editor. 2017, Éditions Matériologiques, Paris: Éditions Matériologiques, Paris.
52. Ndiaye, M., Y. Singh, H. Fourati, M. Sy, B. Lo, and K. Boukheddaden, *Isomorphism between the electro-elastic modeling of the spin transition and Ising-like model with competing interactions: Elastic generation of self-organized spin states*. Journal of Applied Physics, 2021. **129**(15).