

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Département de Physique

Mémoire de Master

Mention: Physique et Applications

Spécialité: Physique des Matériaux

Modélisation de comportements spatiotemporels des transitions de phase dans les monocristaux à transition de spin

Présenté par :

Baboucar FICKOU

Sous la direction de Dr Mouhamadou SY

Soutenu publiquement le samedi 1er avril 2023 devant le jury composé de :

Jury	Nom et Prénom	Grade	Établissement
Président du jury	KOBOR Diouma	Professeur Titulaire	UASZ/UFRST
Rapporteur	THIAO Serigne	Maître de Conférences Titulaire	UASZ/UFRST
Examineur	THIAME Moustapha	Professeur Assimilé	UASZ/UFRST
Examineur	DIATTA Joseph	Maître de Conférences Titulaire	UASZ/UFRST
Responsable de stage	SY Mouhamadou	Maître de Conférences Assimilé	UASZ/UFRST

Dédicace

Je dédie ce travail à toute ma famille plus particulièrement à :

Ma mère Adama MENDY, mon père Youssouph FICKOU, ma tante Khady MENDY et à mes Frères (Landing, Malang, Abdou, Modou, Seckou et Sounkar) à mon oncle Nionkoling FICKOU.

À mes condisciples de la licence physique chimie

Tessemou BIAYE, Mamadou NDONG, Arouna TRAORE, Malayni Ndaiye, Isseu NGOM, Mohamadou T CAMARA, Souleymane MBAYE, Mamadou S DIOMBATY, Pape A DIA, Adjaratou DIOP, et mes amis du quartier Samba Ndiaye, Djiby BADIANE, Ousmane BADJI, Ousmane CISSE, Célé DIOUF...

À mes encadreurs depuis les C.E.M : Bernard, Mr SADIO...

Merci à toute personne qui aurait vu et lu ce manuscrit.

Remerciement :

J'ai effectué mon stage de mémoire au sein du laboratoire de Chimie et de Physique des matériaux (LCPM) de l'université Assane SECK de Ziguinchor.

- ✓ Tout d'abord, je tiens à remercier mes parents pour l'éducation et également l'opportunité qu'ils m'ont offerte d'aller à l'école.
- ✓ Une pensée très affectueuse à ma grand-mère Yafaye DOLLE et mon feu grand-père Bissinty FICKOU.

- ✓ Toute ma profonde gratitude :
 - à mon directeur de stage, Dr Mouhamadou SY, Enseignant-Chercheur au département de physique de l'université Assane SECK de Ziguinchor. Merci pour vos conseils et surtout pour votre disponibilité. Vos qualités sont tellement énormes Mr pour les énumérer ici. Donc, permettez-moi de vous dire tout simplement merci pour tout ;
 - aux membres du jury, Monsieur Diouma KOBOR, Monsieur Serigne THIAO, Monsieur Moustapha THIAME, Monsieur Joseph DIATTA, je vous remercie chaleureusement de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de recherche ;
 - à tout le personnel enseignant chercheur de la filière Mathématiques, Physique Chimie et Informatique;
 - à mon feu enseignant de l'école élémentaire de Dandone Mr Ibou SADIO et à toute sa famille ;
 - à mes camarades de classe de l'école élémentaire de Dandone : Thierno BA Ansoumana DIASSY, Ablaye SANE, Bacary DIASSY, Baboucar DIEDHIOU, Fatou CISSE, Sanouling SANE, Ousmane FICKOU ... ;
 - à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ma formation ;
 - merci également à l'ensemble de mes enseignants depuis l'élémentaire, le collège, le lycée et l'université particulièrement le Pr Diouma KOBOR, le Pr Lat Grand NDIAYE, le Pr Maguette CAMARA et également à Mr Monsieur DIAO (professeur de français), à Mr THIAM (professeur de PC), à Mr FAYE (professeur de mathématiques), et pour finir aux personnels du lycée Djignabo BASSENE ;
 - à la population de mon village de Dandone.

Gloire à ALLAH.

"Et soyez patient dans la patience, car en vérité Allah ne laissera pas périr la récompense des justes." (11: 115) "Soyez patient, car votre patience est avec l'aide d'Allah." (16: 127).

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciement :	ii
Résumé	vi
Abstract.....	vi
Nomenclature	viii
Liste des acronymes	viii
Listes des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Introduction générale.....	1
I. Introduction.....	2
II. Théorie du champ des ligands.....	3
II.1.1 Notion sur la théorie du champ cristallin	3
II.1.2 Influence des ligands sur les électrons d : cas d'un champ octaédrique.....	4
III. Coopérativité	6
IV. Modèles Théoriques.....	8
IV.1 Modèle d'Ising à deux dimensions	8
IV.1.1 Principe général	8
IV.1.2 Hamiltonien du système sans interaction ($J=0$).....	9
IV.1.3 Hamiltonien du système avec interaction ($J \neq 0$)	11
IV.2 Modèle électro-élastique	14
IV.2.1 Présentation du modèle électro-élastique.....	14
IV.2.2 L'Hamiltonien du système	15
V. Résolution par la méthode Monte-Carlo.....	16
V.1 Définition	16
V.2 Activité sur les nombres aléatoires	17
V.2.1 Nombre aléatoires	17

V.2.2	Introduction à la méthode Monté Carlo Métropolis	17
V.2.3	Méthode de Métropolis	18
VI.	Conclusion.....	21
I.	Introduction.....	22
II.	Modèle électro-élastique.....	22
	Présentation des réseaux.....	22
	Relaxation HS vers BS dans un système coopératif	25
III.	Conclusion :.....	31
I.	Introduction.....	33
II.	Influence de la température sur la relaxation	33
III.	Étude du cycle thermique	37
IV.	Conclusion :.....	40
	Conclusion générale	41
V.	Annexes	43
	Annexe 1 : Énergie totale des réseaux 10x10, 30x30, 60x40.....	43
	Annexe 2 : relaxation des réseaux 30x20 et 20x30	47
	References:.....	50

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 électro-élastique modifié développé par l'équipe P2MC du laboratoire GEMaC de l'Université Paris Saclay de Versailles. L'étude des cristaux du complexe Fer II a permis de montrer la possibilité de contrôler la relaxation des monocristaux à transition de spin par variation de la constante élastique. 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. Le premier consiste à expliquer par la théorie du champ des ligands la transition de spin et à présenter des modèles permettant d'expliquer l'origine de la coopérativité dans les matériaux à transition de spin. Le deuxième point nous a permis d'étudier le phénomène de relaxation. Et enfin dans le troisième point nous étudions l'influence thermique dans les transitions de spin. Les résultats se rapprochent de certaines observations expérimentales que nous présenterons dans ce manuscrit.

Mots-clés : transition de spin, comportement spatiotemporel, modèle électro-élastique, méthode Monté Carlo, relaxation.

Abstract

This dissertation is dedicated to the theoretical study of thermal-induced spatiotemporal behaviors in spin transition single crystals through the modified electro-elastic model developed by the P2MC team at the GEMaC laboratory of the University of Paris. Saclay of Versailles. The study of the crystals of the iron II complex has shown the possibility of controlling the relaxation of single crystals with spin transition by variation of the elastic constant. This spin transition phenomenon has interested physicists and chemists since its discovery in 1931, for its thermal, optical, magnetic properties and for its bistability at the molecular level. Since then, there are more and more models which succeed in describing and also in 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. The first is to explain the spin transition by the ligands field theory and to present models to explain the origin of the cooperativity in spin transition materials. The second point allowed us to study the phenomenon of relaxation. Finally in the third point we study the thermal influence in spin transition. The results are close to some experimental observations that we will present in this manuscript.

Keywords: spin transition, spatiotemporal behavior, electro-elastic, Monte Carlo method, relaxation.

Nomenclature

n_{HS} : Fraction HS

g : Rapport de dégénérescence HS/BS

J : Interaction intermoléculaire

S : spin

T : température (K)

Δ : énergie du champ de ligand

Π : énergie d'appariement

W : Probabilité de transition.

N_c : Nombre de configuration

K_{elas} : Constante élastique

$\langle d \rangle$: Distance moyenne (nm)

HS : Haut Spin

BS : Bas Spin

σ : Spin fictif

P : Probabilité

H : Hamiltonien (K)

V_{elas} : Potentiel élastique (K)

V_{elec} : Potentiel électronique (K)

k_B : Constante de Boltzmann ($m^2 kg s^{-1} K^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (nm)

MCS : Monte Carlo Spin

D : Dimension

Liste des acronymes

GEMaC : Groupe d'Etude de la Matière Condensée.

P2MC : Physique des Matériaux Commutable.

Listes des figures

Figure I.1 : Nuage électronique des orbitales d.....	3
Figure I.2: Atome de Fe(II) lié à 6 ligands [5].....	4
Figure I.3: Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états HS/BS fondamentaux [2].	5
Figure I.4 : Représentation schématique de (a) à (e) de la fraction HS en fonction de la température pour différents types de transitions de spin[2].....	6
Figure I.5: Représentation schématique d'une configuration du modèle d'Ising 2D sur un réseau carré [2].....	9
Figure I.6: Population des niveaux haut spin (P_{HS}) en fonction de la température en rouge et celle de bas spin en bleu ($P_{BS}=1-P_{HS}$)[2].	11
Figure I.7: Représentation schématique d'une configuration du modèle d'Ising 2D sur un réseau carré avec interaction [2].	12
Figure I.8: Fraction molaire haut spin (HS) en fonction de la température dans un composé à fortes interactions intermoléculaires [2].	13
Figure I.9: Fraction molaire haut spin (HS) en fonction de la température dans un composé à fortes interactions intermoléculaires [2].	15
Figure II.1: Sélection d'images d'un monocristal du composé $[Fe(NCSe)(py)_2]_2(m-bpy)_2$ placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse de 2,47mW lors de la transition thermo-induite.....	23
Figure II.2: Images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu m$ et $l=12\mu m$) du composé $Fe(NCSe)$ au cours de la photo-excitation à une température de 30K avec $\lambda=600nm$	23
Figure II.3: Les images du réseau sont prises en cours de relaxation. Nous avons un réseau de $N_x=10$ et $N_y=10$ de constante $A_0=18000 K \cdot nm^{-2}$	26
Figure II.4: Les images du réseau sont prises en cours de relaxation. En (a), nous avons un réseau de $N_x=20$ et $N_y=20$ de constante $A_0=22000 K \cdot nm^{-2}$ et en (b), nous avons un réseau de $N_x=30$ et $N_y=30$ de constante $A_0=23000 K \cdot nm^{-2}$	26
Figure II.5: Variation de la fraction haute spin en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).	26
Figure II.6: Variation de la distance moyenne en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).	28

Figure II.7:Variation de l'énergie élastique en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN). ..	29
Figure II.8:Variation de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN). (a) montre les courbes de la fraction HS obtenues avec un réseau de 30x20 au cours des processus de relaxation et (b) présente celle du réseau 20x30.....	30
Figure II.9: Distribution de l'énergie totale du système projetée sur le réseau discret après la relaxation mécanique du réseau pour différentes tailles de réseau (a) 30x20 et (b) 20x30.	31
Figure III.1: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 60x40. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 60x40.	35
Figure III.2: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 30x30. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 30x30.	36
Figure III 3: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 10x10. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 10x10.	37
Figure III.4: Transitions de spin thermique. (a) montre une transition de spin graduelle $A_0=0$ $\text{Knm}^{(-2)}$. (b) et (c) représentent un cycle d'hystérésis thermique du réseau 10x10.....	39
Figure III.5: Transition de spin thermique du premier ordre : cycle d'hystérésis thermique et énergie élastique au cours de la transition de spin pour un réseau de taille 10x10 (a), 30x30 (b) et 60x40 (c).	40

Liste des tableaux

Tableau I.1 Distances à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée.....	16
Tableau II.1: Exemple d'images de réseaux dans l'état haut spin (rouge) et dans l'état bas spin (bleu).....	24

Introduction générale

Aujourd'hui, le stockage d'information est une des activités importantes dans le monde de la recherche. En effet, le nombre de données à stocker devient de plus en plus important avec l'avancée des nouvelles technologies, allant du simple stockage sur téléphone aux systèmes plus complexes tels que les serveurs pour le cloud, la recherche, etc. Les matériaux à transition de spin pourraient contribuer au développement des systèmes cités précédemment. L'étude de ces matériaux est fascinante tant pour comprendre, expliquer et prédire des comportements dans les matériaux à transition de spin. Tout au long de ce stage, il était question de modéliser au mieux les différents phénomènes se déroulant à l'échelle microscopique.

Dans ce manuscrit pour des raisons qui sont expliquées dans la suite (cf. chapitre I.), le système étudié est pris comme cristal à 2D et isotrope. Cela signifie que sa variation en profondeur n'est pas considérée pour des soucis de simplicité, de temps de calcul et d'outils de modélisation (ordinateur peu puissant). L'objectif est d'étudier le changement d'état de spin d'un monocristal. Le choix du modèle est fait sur le modèle électro-élastique pour prendre en compte le changement de volume lors de la transition de spin et l'orientation du front de transition haut spin vers bas spin (HS/BS). Le travail consistera à suivre l'évolution du cristal lors de ce changement d'état de spin. Le présent travail va s'intéresser aussi au changement d'état de spin induit thermiquement. Pour la résolution de notre modèle, nous avons utilisé la méthode Monte Carlo Métropolis en développant un programme sous le langage fortran pour nos modélisations et des programmes Matlab pour la représentation de nos données.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties et se termine par une conclusion générale pour faciliter sa compréhension.

- ✓ La première partie présente de manière générale des notions de base sur les transitions de spin avec l'introduction brève sur la méthode Monte Carlo et de quelques modèles non exhaustifs.
- ✓ La deuxième partie fait le point sur l'analyse et la description de l'influence de la constante élastique et celui de la géométrie sur les paramètres intrinsèques des cristaux (tels que la distance moyenne entre molécules voisines, la fraction haut spin, l'énergie élastique et l'énergie totale).
- ✓ La dernière et Troisième partie est consacrée à l'étude du cycle thermique.

Chapitre I : Généralité sur les transitions de Spin

I. Introduction

Aujourd'hui, la miniaturisation des appareils électroniques fait partie des préoccupations majeures des ingénieurs et des chercheurs dans les laboratoires scientifiques. L'usage du silicium comme matériau idéal pour ce processus est maintenant menacé à cause de certaines limites physiques comme : la taille de gravure des transistors, la dissipation thermique, les effets quantiques..., ou économiques du fait du coût toujours plus élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. La solution pourrait venir des matériaux à transition de spin du fait de leur bistabilité c'est-à-dire qui, dans certaines conditions, ils possèdent deux états électroniques stables.

En effet, le phénomène de la transition de spin a été observé expérimentalement pour la première fois en **1931** par Cambi et al. dans des composés du Fe(III) en solution [3]. La recherche dans ce domaine s'est fortement développée et maintenant des centaines de composés à base d'autres métaux de transition qui ont entre 4 et 7 électrons sur l'orbitale *d*. Nous avons comme centre métallique le Mn(II), Mn(III), Cr(II), Co(II), Co(III), mais les composés à base de Fe(II) et Fe(III) sont majoritaires [3].

Les matériaux à transition de spin sont très intéressants pour de nombreuses applications du fait qu'ils peuvent présenter plusieurs caractéristiques physiques réversibles telles que les changements de volume, de propriétés magnétiques, ou optiques et leur changement de couleur permet la création de peintures et d'encres thermochromatique (propriété d'une substance à changer de couleur). Leurs propriétés de commutation ouvrent des perspectives industrielles fascinantes pour la fabrication d'instruments de stockages d'informations à haute densité, de capteurs à pression ou optiques et d'affichage [2] [4].

II. Théorie du champ des ligands

La théorie du champ de ligand ou modèle du champ de ligand décrit la liaison chimique, l'arrangement des orbitaux et certaines autres caractéristiques de complexe de coordination impliquant un ion métal de transition. Le phénomène de transition de spin repose principalement sur la compréhension de cette théorie tenant compte des recouvrements entre les orbitales de l'ion métallique central et les orbitales des atomes ou molécules des ligands complexants. 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) dont la configuration électronique est donnée par $[\text{Ar}]4s^03d^6$. Donc ses cinq orbitales 3d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , et $d_{x^2-y^2}$) possèdent six (6) électrons de valence qui ont la même énergie et sont dites dégénérées (voir **figure 1**). Voici l'image des orbitales électroniques de la couche.

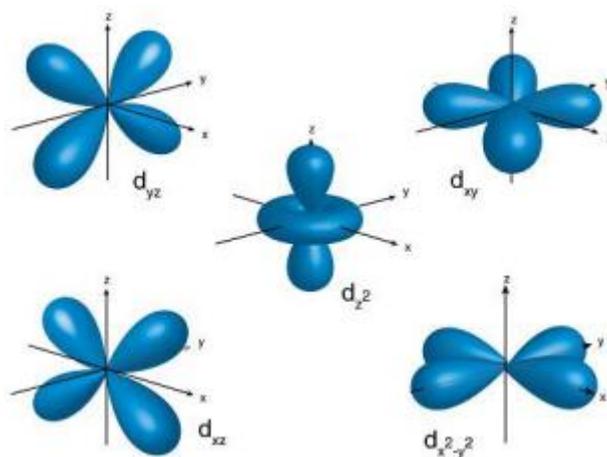


Figure I.1 : Nuage électronique des orbitales d.

II.1.1 Notion sur la théorie du champ cristallin

De nombreux composés de coordination sont colorés et plusieurs sont paramagnétiques. Dans la théorie du champ cristallin, les ligands sont assimilés à des charges négatives ponctuelles, le métal à une charge positive, la liaison résultant de cette interaction métal-ligand est de nature électrostatique (voir figure 2) [1].

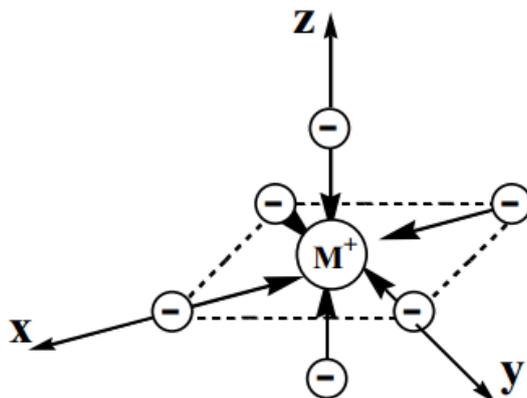


Figure I.2: Atome de Fe(II) lié à 6 ligands [5].

II.1.2 Influence des ligands sur les électrons d : cas d'un champ octaédrique.

En présence du champ électrostatique créé par les six ligands, les orbitales d du métal (voir figure I.3) n'ont plus la même énergie. On dit qu'il y a levé de dégénérescence partielle.

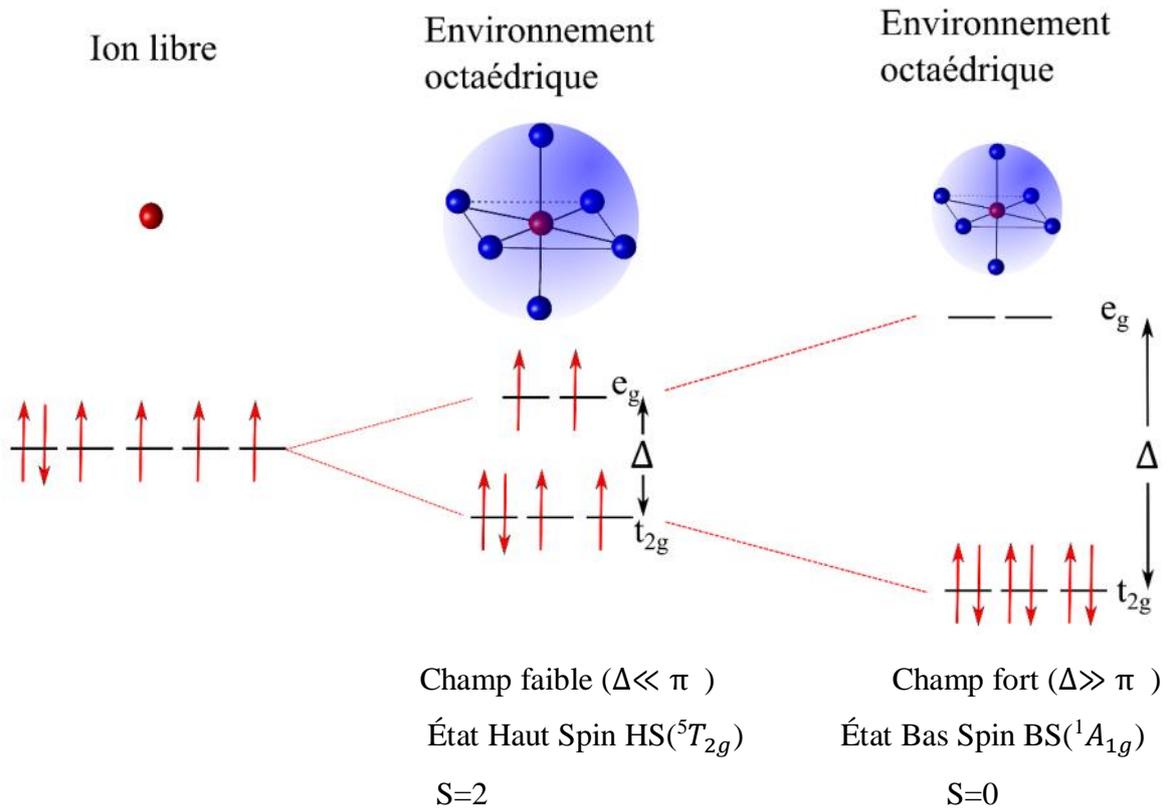


Figure I.3: Levée de dégénérescence des orbitales d pour un ion Fe(II) dans une symétrie octaédrique et configuration électronique de ses états HS/BS fondamentaux [2].

- Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont appelées orbitaux t_{2g} .
- Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont appelés orbitaux e_g .

Les orbitales e_g ont une énergie supérieure à celle des orbitales t_{2g} . L'écart Δ dépend du ligand. On peut donc classer les ligands en fonction de Δ (c'est-à-dire λ). Cette valeur de λ renseigne sur la couleur du complexe.

La **figure I.3** 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.

- Si Δ est faible ($\Delta \ll \pi$), les électrons peuvent facilement occuper les niveaux e_g et on a des électrons célibataires. C'est l'état HS, le complexe est paramagnétique.
- Si Δ est fort ($\Delta \gg \pi$) les électrons restent t_{2g} au niveau. Le complexe est diamagnétique c'est-à-dire BS.

La zone intermédiaire où Δ et π sont de même ordre de grandeur ($\Delta \sim \pi$) est le domaine d'existence des composés à transition de spin. La molécule peut passer d'une configuration électronique à une autre sous l'effet de perturbations extérieures telles que la température, la pression, la lumière, ou le champ magnétique.

III. Coopérativité

La coopérativité peut être vue comme étant l'intensité du lien ou de l'interaction qui unit les molécules d'un réseau moléculaire, qui interagissent à courte et longue portée. Ces interactions de type intra ou intermoléculaire influencent la nature de la transition de spin [5]. Nous distinguons plusieurs types de transition de spin thermo-induite (Figure 4) : les conversions de spin continues, les transitions de spin brusques et celles accompagnées d'un cycle d'hystérésis sont des transitions du 1er ordre, dont la largeur est liée à l'intensité des interactions [6].

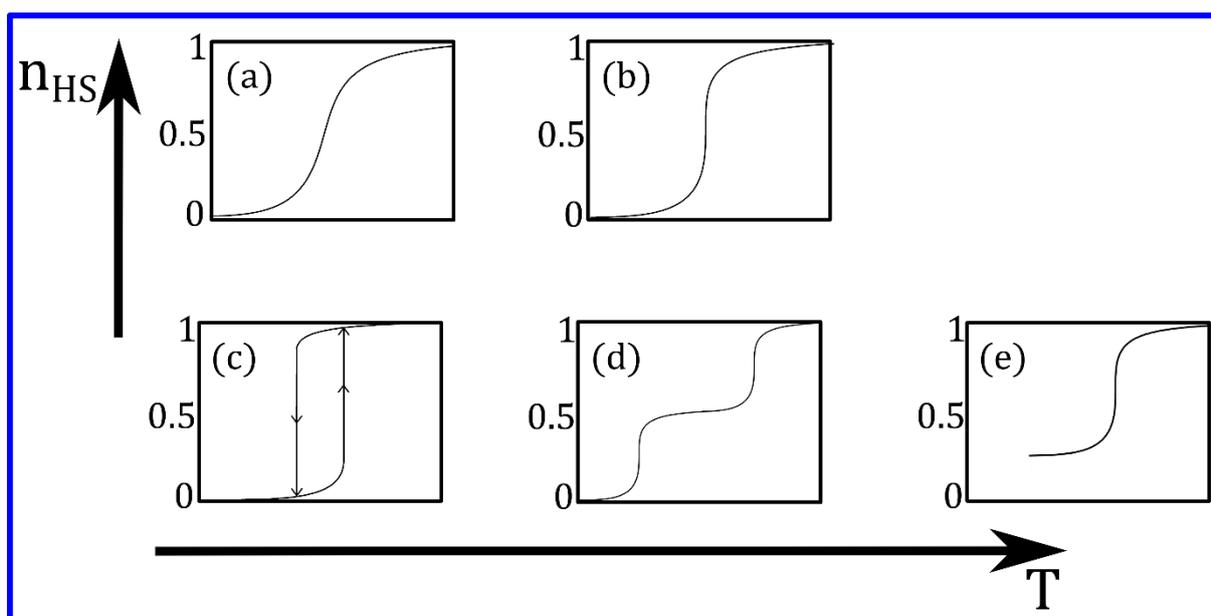


Figure I.4 : Représentation schématique de (a) à (e) de la fraction HS en fonction de la température pour différents types de transitions de spin[2].

Toutes les transitions schématisées dans la Figure I.4 sont observés sur le plan expérimental et sont reproduites théoriquement[2]. 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 observée dans la Figure I.4 (a) résulte de systèmes présentant de faibles interactions où chaque centre métallique à conversion de spin effectue sa transformation indépendamment de ses voisins. Ces composés ont donc une faible coopérativité [2] [7] [9] et la transition de spin obéit à une simple loi de peuplement de Boltzmann de deux niveaux.

Dans les systèmes coopératifs, chaque centre métallique interagit avec ses voisins immédiats (c'est-à-dire proches) ainsi qu'avec des voisins plus éloignés à cause de la variation de volume à la transition. Ces composés présentent une transition abrupte (voir Figure 4(b)). Et ceux ayant un cycle d'hystérésis Figure 4(c) sont quant à eux, de nature très coopérative [1] ; et l'origine de cette forte coopérativité peut être expliquée par des interactions intermoléculaires fortes à longue portée de nature élastique.

La Figure 4(d) montre un exemple de transition de spin, en deux étapes, qui peut être due à la présence d'interactions à courtes et à longues portées antagonistes dans le matériau, comme cela a été décrit pour le $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ reporté par Romstedt et al [1]. La présence de deux centres métalliques dans la molécule peut induire une conversion en deux étapes [2]. La transition de spin de l'un des deux métaux induit la distorsion de la molécule et peut défavoriser la transition du second centre métallique causant un effet de frustration. Cette transition en deux étapes a été également observée sur des composés avec des molécules mononucléaires où la coopérativité est aussi importante [2]. Celle-ci peut d'ailleurs être accompagnée par une brisure de symétrie [11] et l'apparition d'une auto-organisation de la fraction HS dans le plateau. Des phases modulées commensurables/incommensurables ont été aussi observées récemment [3]. Certains matériaux peuvent avoir plus de deux étapes [12], faisant état d'une brisure de symétrie dans le composé, et/ou dû à l'apparition de différents sites métalliques inéquivalents lors de la transition.

La transition de spin peut également être incomplète (voir Figure 4(e)), ce comportement peut être lié à la présence de plusieurs sites cristallographiques différents dont une partie n'effectue pas la transition [13]. Ce type de comportement peut aussi être 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 à un effet de pression interne [14].

IV. Modèles Théoriques

Pour mieux comprendre la coopérativité (son influence, sa nature sur la transition de spin) les chercheurs se sont penchés à la création de nombreux modèles. Du modèle de Slichter et Drickamer (1972) [15] au modèle d'Ising, des explications ont émergé pour tenter de comprendre les différents types de transition de spin. Certains de ces modèles ont permis de tenir compte du changement de volume du réseau ou d'introduire l'élasticité des composés solides par la méthode de défauts ponctuels du type Eshelby [3]. Plus récemment, des modèles plus poussés d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires sont apparus pour apporter des explications un peu plus rigoureuses que précédemment qui tiennent compte de l'élasticité des systèmes à transition de spin. Il s'agit des modèles électro-élastiques qui se basent sur le modèle type Ising[2].

IV.1 Modèle d'Ising à deux dimensions

Il existe de nombreux modèles permettant de modéliser les transitions de spin ou de transitions de phase de manière plus globale, néanmoins le modèle d'Ising de par sa puissance et sa simplicité qui ne réduit en rien son efficacité demeure le modèle le plus populaire.

IV.1.1 Principe général

Le modèle d'Ising est très répandu dans le monde de la physique, mais pas uniquement [2]. Il permet de décrire qualitativement et/ou même quantitativement un certain nombre de comportements et de situations liés à des systèmes à deux états en interaction par exemple [7]. Pour la transition de spin, le modèle d'Ising permet de reproduire de manière assez réaliste des effets collectifs engendrés par des interactions entre les molécules. Le système considéré est à deux niveaux: l'état bas spin (**BS**) constitue l'état fondamental et l'état haut (**HS**) constitue l'état l'excité de manière simplifiée.

IV.1.2 Hamiltonien du système sans interaction ($J=0$)

Ici, le travail se fait à deux dimensions (2 D). La modélisation du cristal est supposée isotrope, donc chaque atome est positionné de manière régulière sur les nœuds du réseau cristallin (voir figure I.5). En effet, par souci de simplicité, la maille est supposée carrée, où chaque atome sera repéré par ses indices (i,j).

Pour un système à deux niveaux d'énergies (HS et BS), on associe deux spins fictifs $\hat{\sigma}$ tels que :

$$\begin{cases} \hat{\sigma} |HS\rangle = + |HS\rangle \\ \hat{\sigma} |BS\rangle = - |BS\rangle \end{cases}$$

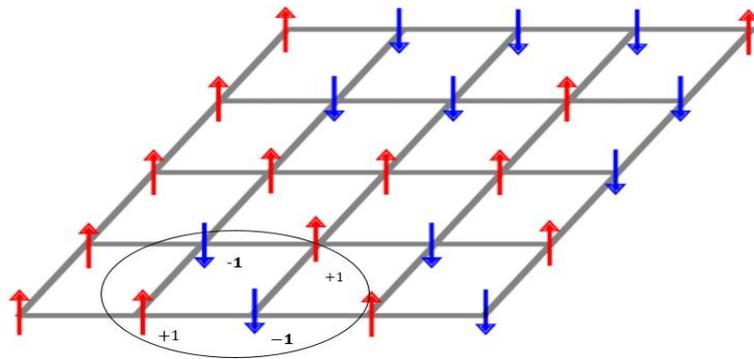


Figure I.5: Représentation schématique d'une configuration du modèle d'Ising 2D sur un réseau carré [2].

L'hamiltonien par site sans interaction est de la forme suivante :

$$H_{Tot} = \Delta \cdot \sigma_i \quad (I.1)$$

IV.1.2.1 Population de niveaux

Ici, nous sommes dans un système à deux niveaux d'énergies avec une dégénérescence notée g_{HS} pour l'état de plus haute énergie lié à $\sigma = +1$ donc l'état haut spin, et g_{BS} pour l'état de plus basse énergie lié à $\sigma = -1$ donc l'état bas spin. Le phénomène de changement de spin s'effectue selon une statistique de Boltzmann.

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{conf.i} g_i \sigma_i e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (I.2)$$

$\langle \sigma \rangle$: est « l'aimantation » moyenne par site ; elle est obtenue avec le calcul de la moyenne thermique.

$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{E}{k_B T}}$ (I.3) est la fonction de partition $\langle \sigma \rangle$:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-g_{BS}e^{\beta\Delta} + g_{HS}e^{-\beta\Delta}}{g_{BS}e^{\beta\Delta} + g_{HS}e^{-\beta\Delta}} \quad (\text{I.4})$$

On pose $g = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ l'adégénérescence relative des niveaux HS et BS l'équation 3 devient :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-e^{\beta\Delta} + g e^{-\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + g e^{-\beta\Delta}} \quad (\text{I.5})$$

En utilisant la notation suivante : $g = e^{\ln g}$, on obtient :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-e^{\beta\Delta} + e^{\beta(\frac{\ln g}{\beta} - \Delta)}}{e^{\beta\Delta} + e^{\beta(\frac{\ln g}{\beta} - \Delta)}} \quad (\text{I.6})$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-e^{\beta\Delta} + e^{\beta(\frac{\ln g}{\beta} - \Delta)}}{e^{\beta\Delta} + e^{\beta(\frac{\ln g}{\beta} - \Delta)}} \times \frac{e^{-\frac{\beta \ln g}{2\beta}}}{e^{-\frac{\beta \ln g}{2\beta}}} \quad (\text{I.7})$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-e^{\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})} + e^{\beta(\frac{\ln g}{2\beta} - \Delta)}}{e^{\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})} + e^{\beta(\frac{\ln g}{2\beta} - \Delta)}} \quad (\text{I.8})$$

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{e^{\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})} - e^{-\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})}}{e^{\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})} + e^{-\beta(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta})}} \quad (\text{I.9})$$

$$\langle \sigma \rangle = -th\beta \left(\Delta - \frac{\ln g}{2\beta} \right) \quad (\text{I.10})$$

$$\langle \sigma \rangle = -th\beta(\Delta_{\text{eff}}) \quad (\text{I.11})$$

Tel que: $\Delta_{\text{eff}} = \Delta - \frac{\ln g}{2\beta}$: champ de ligand effectif.

D'après cette équation (I.3) on remarque que pour $\Delta_{\text{eff}}=0$:

$$T_{\text{équilibre}} = \frac{2\Delta}{K_B \ln g} \quad (\text{I.12})$$

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

$$\begin{cases} P_{HS} = \frac{g_{HS} e^{-\beta E_{HS}}}{Z} \\ P_{BS} = \frac{g_{BS} e^{\beta E_{BS}}}{Z} \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

Ce qui donne en simplifiant :

$$\begin{cases} P_{HS} = \sqrt{\frac{g_{HS}}{g_{BS}}} \frac{e^{-\beta \Delta_{eff}}}{2 \cosh(\beta \Delta_{eff})} \\ P_{BS} = \sqrt{\frac{g_{BS}}{g_{HS}}} \frac{e^{\beta \Delta_{eff}}}{2 \cosh(\beta \Delta_{eff})} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

En prenant le cas $g_{HS} = g_{BS}$ on obtient la figure suivante :

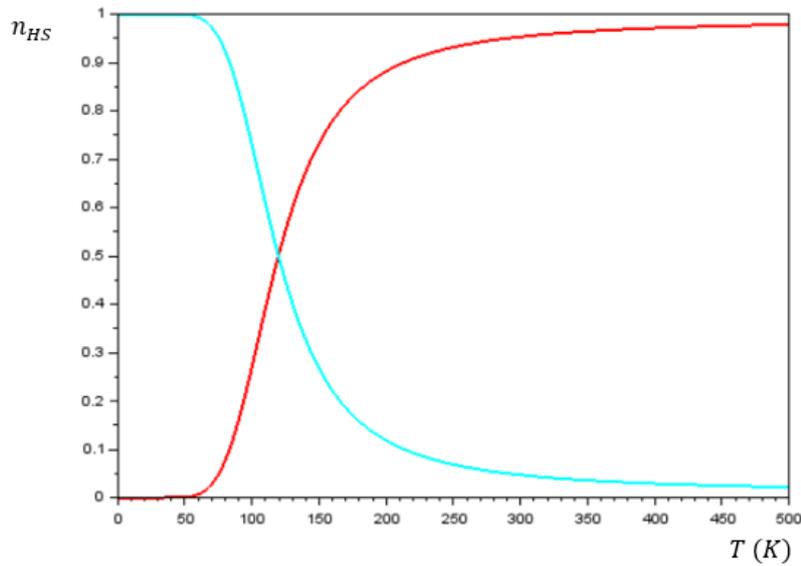


Figure I.6: Population des niveaux haut spin (P_{HS}) en fonction de la température en rouge et celle de bas spin en bleu ($P_{BS}=1-P_{HS}$)[2].

L'une des choses les plus importantes à tirer de cette figure est la température dite d'équilibre ($T_{\text{équilibre}}$), pour laquelle $P_{HS} = P_{BS}$ (P_{HS} en rouge et P_{BS} en bleu). À cette température on a $P_{HS}(T_{\text{equi}}) = 0,5$. Nous pouvons également constater qu'à basse température l'état bas spin est favorisé ou plus stable et inversement à haute température c'est l'état haut spin qui est favorisé ou plus stable.

IV.1.3 Hamiltonien du système avec interaction ($J \neq 0$)

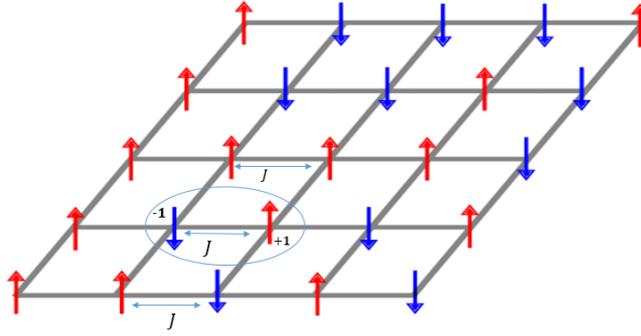


Figure I.7: Représentation schématique d'une configuration du modèle d'Ising 2D sur un réseau carré avec interaction [2].

L'hamiltonien du système est de la forme suivante :

$$H = \Delta \sum \sigma_i - J \sum \sigma_i \sigma_{i+1} \quad (\text{I.15})$$

Où, J représente l'interaction qui peut être ferromagnétique si $J > 0$ ou antiferromagnétique si $J < 0$, tandis que Δ représente le champ de ligand défini précédemment. Enfin, de manière analogue le spin $\sigma_{\pm 1}$ avec les états bas spin et haut spin dégénérés respectivement g_{BS} et g_{HS} fois.

L'approximation du champ moyen est généralement utilisée pour résoudre ce système. Celui-ci remplace toutes les interactions (subies par une molécule dans le solide) par un champ unique, dit champ moléculaire ou champ moyen. Ainsi, H d'un site s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} \sigma_i - J \sigma_i \langle \sigma \rangle \quad (\text{I.16})$$

Après résolution, nous obtenons l'équation de « self-consistance » :

$$\langle \sigma \rangle = \text{th} \beta \left(\Delta - \frac{k_B T}{2} \ln g - z J \langle \sigma \rangle \right) \quad (\text{I.17})$$

z : est le nombre de voisins.

Il est plus facile d'exprimer $T = f(\langle \sigma \rangle)$ déduite de l'équation d'état $T = f(n_{HS})$ à partir de l'équation :

$$\text{th}^{-1} \langle \sigma \rangle = \frac{\Delta - z J \langle \sigma \rangle}{K_B T} - \frac{\ln g}{2} \quad (\text{I.18})$$

$$K_B T = \left[\frac{\frac{1}{2} \ln g + t h^{-1}(\langle \sigma \rangle)}{\Delta - zJ \langle \sigma \rangle} \right]^{-1} \quad (\text{I.19})$$

$$K_B T = \frac{\Delta - zJ \langle \sigma \rangle}{\frac{1}{2} \ln g + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 - \langle \sigma \rangle}{1 + \langle \sigma \rangle} \right)} \quad (\text{I.20})$$

$$k_B T = \frac{\Delta - zJ \langle \sigma \rangle}{\frac{1}{2} \ln \left(g \times \frac{1 - \langle \sigma \rangle}{1 + \langle \sigma \rangle} \right)} \quad (\text{I.21})$$

$$\text{Avec } \langle \sigma \rangle = 2n_{HS} - 1 \quad (\text{I.22}).$$

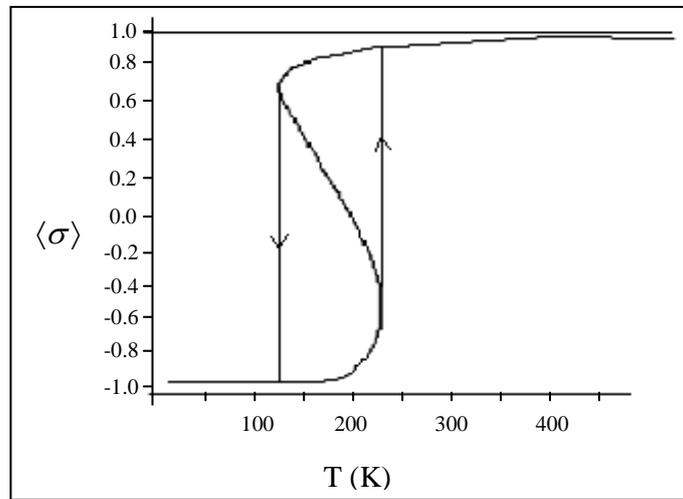


Figure I.8: Fraction molaire haut spin (HS) en fonction de la température dans un composé à fortes interactions intermoléculaires [2].

Si J est nul, on revient au cas sans interaction. Cependant, quand J augmente, un phénomène tout à fait différent apparaît et suivant l'intensité, nous obtenons un cycle d'hystérésis. Cette présence d'un domaine de bistabilité est illustrée sur la figure I.8.

Toutefois, il serait impossible d'expliquer la nature et l'origine réelle des interactions ou la variation d'autre grandeur physique telle que le changement de volume d'un monocristal à travers ce modèle de type Insing. Aujourd'hui, les chercheurs ont pu développer le modèle électro-élastique qui tient compte de la variation du volume.

IV.2 Modèle électro-élastique

Tous les modèles reproduisent de manière qualitative la coopérativité dans les transitions de spin. Le souhait d'apporter un certain éclaircissement sur la nature et l'origine réelles des interactions a conduit à l'émergence du modèle électro-élastique qui est en accord avec les observations expérimentales de microscopie optique et de diffraction X qui dévoilent des déformations du réseau lors de la transition de spin mettant en avant l'importance des propriétés élastiques des matériaux à transition de spin.

Des modèles microscopiques plus sophistiqués ont donc été développés en ajoutant la nature élastique des interactions réservée jusqu'à présent aux modèles macroscopiques ou mésoscopiques. Ces modèles réutilisent en grande partie le modèle type Ising en changeant l'interaction par un potentiel élastique. Ils sont donc de ce point de vue semblable aux modèles d'Ising compressibles.

IV.2.1 Présentation du modèle électro-élastique

Le modèle électro-élastique est lié aux états de spin fictif $\sigma_i = +1$ (HS) et $\sigma_i = -1$ (BS) de la molécule. Les interactions élastiques entre les molécules à transition de spin sont modélisées par des ressorts dans un plan bidimensionnel. Les nœuds d'un réseau bidimensionnel sont identifiés à des molécules à transition de spin avec des paramètres de la maille élémentaire choisis pour tenir compte de la symétrie, carrée, quadratique, etc. Les interactions élastiques se font entre les paires proches premier voisins noté (nn) et second voisins (nnn), et la distance d'équilibre entre deux sites dépend de leur état de spin. Les interactions entre seconds voisins (nnn) aident à assurer la stabilité mécanique du réseau en évitant des distorsions de cisaillement du système bidimensionnel.

Considérons un système bidimensionnel de taille $N_x \times N_y$, dont les molécules peuvent se mouvoir uniquement dans le plan. Pour faire simple, nous allons condenser l'écriture des formules ; la position des nœuds est repérée par les coordonnées (i, J) , le vecteur position d'un site par rapport à l'origine du repère $\vec{r}(i, J)$ est égale à :

$$\vec{r}(i, J) = x(i, J)\vec{u}_x + y(i, J)\vec{u}_y.$$

Les distances entre deux sites voisins (entre premiers ou seconds) sont définies par :

$$r(i, J|i', J') = |\vec{r}(i', J') - \vec{r}(i, J)|.$$

Les premiers voisins (nn) du site (i, J) sont repérés par les indices, $i' = i \quad J' = j \pm 1$, et $i' = i \pm 1 \quad J' = J$ (voir la Figure I.9(b) montrant les liaisons des premiers voisins) et les seconds

voisins du site (i,j) sont à des positions $i' = i \pm 1, J' = j \pm 1$ (voir Figure I.9 (c) montrant les liaisons des seconds voisins).

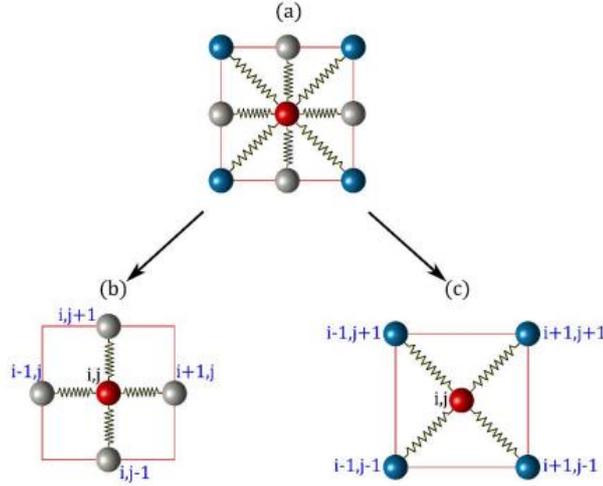


Figure I.9: Fraction molaire haut spin (HS) en fonction de la température dans un composé à fortes interactions intermoléculaires [2].

IV.2.2 L'Hamiltonien du système

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

$$H = V_{elec} + V_{elas} \quad (I.23)$$

V_{elec} : Représente la contribution électronique et V_{elas} , représente l'énergie élastique du réseau avec les contributions des premiers voisins et celles des seconds voisins. Elles sont définies respectivement comme suite.

$$V_{elec} = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - K_B T \ln g) \sigma_i \quad (I.24)$$

$$V_{elas} = \frac{1}{2} \left[\sum_{nn} \frac{A}{2} [r(i,j|i',J') - R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',J'})]^2 + \sum_{nns} \frac{B}{2} [r(i,J|i',J') - R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',J'})]^2 \right] \quad (I.25)$$

- A et B sont les constants élastiques qui lient les premiers et les seconds proches voisins.
- $R_{0,nn}$ (respectivement $R_{0,nnn}$) est la longueur d'une liaison à l'équilibre de deux sites plus proches voisins (respectivement seconds) et elle dépend des états de spin.
- Le facteur $\frac{1}{2}$ a été introduit pour compenser le double comptage sur les paires.

- Pour les paires de premiers voisins positionnés aux points $i' = i, J' = j \pm 1$, et $i' = i \pm 1, J' = J$ par rapport au site (i, j) : $R_0^{HH} = 1,2nm$; $R_0^{HB} = 1,1nm$; $R_0^{BS} = 1nm$
- Pour les paires de seconds voisins positionnés aux points $i' = i \pm 1, j' = j \pm 1$ par rapport au site (i, j) :

$$R_0'^{HH} = R_0^{HH} \sqrt{(1 + (i' - i) \times (j' - j) \times \cos(\theta))} \quad (I.26)$$

$$R_0'^{BS} = R_0^{BS} \sqrt{(1 + (i' - i) \times (j' - j) \times \cos(\theta))} \quad (I.27)$$

Pour $\theta = 90^\circ$, nous avons les valeurs des distances à l'équilibre proches voisins et seconds voisins récapitulées dans le tableau pour un réseau carré.

Tableau I.1 Distances à l'équilibre entre deux sites proches voisins suivant les états de spin dans un réseau à maille carrée

$\sigma_{i,j}$	$\sigma_{i',j'}$	$R_{0,nn}(\sigma_{ij}, \sigma_{i'j'})$	$R_{0,nnn}(\sigma_{ij}, \sigma_{i'j'})$
-1	-1	$R_0^{BB} = 1nm$	$\sqrt{2}R_0^{BB} \sim 1,41nm$
-1	+1	$R_0^{BH} = 1,1nm$	$\sqrt{2}R_0^{BH} \sim 1,56nm$
+1	-1	$R_0^{HB} = R_0^{BH} = 1,1nm$	$\sqrt{2}R_0^{HB} = \sqrt{2}R_0^{BH} \sim 1,56nm$
+1	+1	$R_0^{HH} = 1,2nm$	$\sqrt{2}R_0^{HH} \sim 1,70nm$

V. Résolution par la méthode Monte-Carlo

V.1 Définition

La méthode de Monte Carlo est une technique de simulation informatique qui permet de prévoir les résultats les plus probables. Une simulation de Monte Carlo est nommée ainsi d'après le célèbre quartier des casinos de Monaco. Les simulations de Monte Carlo utilisent plusieurs valeurs pour remplacer les variables incertaines, au lieu de simplement les remplacer par une moyenne simple, une méthode d'analyse « douce » qui ne donne pas tout à fait des résultats précis [17].

L'intelligence artificielle, le cours des actions, la prévision des ventes, la gestion de projet et la tarification ne sont que quelques-unes des nombreuses fonctions des simulations Monte Carlo.

Les simulations de Monte Carlo peuvent également être utilisées pour effectuer une analyse de sensibilité et calculer la corrélation des entrées. Dans ce document de fin de stage, elle est utilisée pour simuler le comportement spatiotemporel des monocristaux à transition de spin.

V.2 Activité sur les nombres aléatoires

V.2.1 Nombre aléatoires

En physique, il y'a deux (2) sortes de processus : processus déterministe et processus aléatoire.

- **Processus déterministe** : est représenté par des variables ou grandeurs physiques qui suivent une loi connue explicitement ou implicitement.

Exemple : 2^e loi de Newton : $\vec{F} = m\vec{a}$ (I.28)

- **Processus aléatoire** : est représenté par des variables aléatoires qui ne sont pas connues exactement, mais seulement une distribution de probabilité de ces variables.

Exemple : Les lois physiques qui gouvernent ces processus sont : la physique quantique et la physique statistique.

L'ordinateur étant de nature déterministe pour modéliser numériquement un processus aléatoire (le but de ce travail), l'imitation d'un processus naturel aléatoire reste la première option.

V.2.2 Introduction à la méthode Monté Carlo Métropolis

Bien que la simulation Monté Carlo puisse se faire dans le cadre des descriptions microcanonique et grand-canonique, elle est présentée ici uniquement dans le cadre de la description canonique pour simplifier son illustration. Le système considéré est maintenu à température constante T. Les variables internes telles que la distance moyenne, l'énergie, l'aimantation... sont libres de fluctuer.

Il est intéressant de rappeler que le programme utilisé pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit est écrit en langage fortran, mais le lecteur familiarisé avec un autre tel que C⁺⁺, JAVA ou MATLAB peut le traduire sans difficulté dans le langage de son choix.

Cependant, cette simulation numérique comporte ses propres difficultés. Une de ces difficultés est l'effet de taille sur les résultats lorsqu'on veut étudier des matériaux dans l'état massif c'est-à-dire de taille macroscopique. La limite de mémoire de l'ordinateur ne permet pas d'étudier

par exemple un système de 10^{23} particules (ordre de grandeur typique du nombre d'atomes dans un volume d'un cm^3).

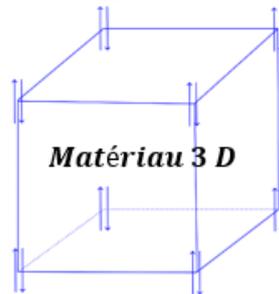
$$\text{Or: } Z = \text{Tr}e^{-\beta H} = \sum_{i=1}^{N_c} e^{-\beta E_i} \quad (\text{I.29})$$

Z: fonction de partition

E_i : l'énergie de la particule

Par exemple à 3 D pour dix (atomes) par directions d'un matériau est :

$$N = 10 \times 10 \times 10 = 10^3 \text{ atomes}$$



Le nombre de configurations possibles est alors : $N_c = 2^{1000} = 10^{301}$ configurations, « mission impossible pour nos chers petits ordinateurs pour des durées raisonnables ». L'une des solutions est apportée par Métropolis [18].

V.2.3 Méthode de Métropolis

En statistique, l'algorithme de Métropolis-Hastings est une méthode Monté Carlo dont le but est d'obtenir un échantillonnage aléatoire d'une distribution de probabilité quand l'échantillonnage direct en est difficile. Plus formellement, étant donné une distribution de probabilité P_i sur un univers Ω quelconque, cet algorithme définit une chaîne de Markov dont la distribution stationnaire est P_i . Il permet ainsi de tirer aléatoirement un élément de Ω selon la loi de probabilité P_i défini dans la suite. Un point essentiel de l'algorithme de Metropolis-Hastings est qu'il ne nécessite que la connaissance de P_i à une constante multiplicative près. En particulier, il n'est pas nécessaire de calculer la fonction de partition, tâche souvent difficile. Pour cette raison, cette méthode est très utilisée en physique statistique [19].

❖ **Démonstration :**

L'idée est de considérer deux (2) configurations (i) et (j) par exemple avec des probabilités respectives

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (\text{I.30})$$

et

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (\text{I.31})$$

Le poids relatif de j par rapport à i noté $P_{j/i}$ ou $W(i \rightarrow j)$ encore appelé probabilité de transition de i vers j est égal à:

$$P_{j/i} = W(i \rightarrow j) = \frac{P_j}{P_i} \quad (\text{I.32})$$

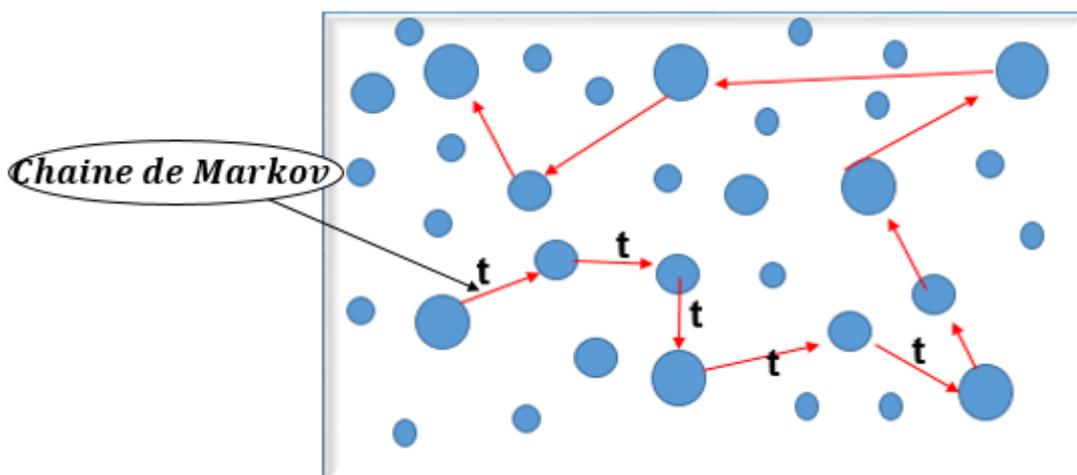
$$W(i \rightarrow j) = \frac{\frac{e^{-\beta E_j}}{Z}}{\frac{e^{-\beta E_i}}{Z}} \quad (\text{I.33})$$

$$W(i \rightarrow j) = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{-\beta E_i}} \quad (\text{I.34})$$

$$W(i \rightarrow j) = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (\text{I.35})$$

$$W(i \rightarrow j) = e^{-\beta \Delta E_{ij}} \quad (\text{I.36})$$

Le concept est de générer une trajectoire sur l'espace des configurations (chaîne de Markov) et de visiter les configurations les plus importantes les unes après les autres en utilisant le poids $W(i \rightarrow j)$ pendant un temps (t) fictif dit temps Monté Carlo.



Les études expérimentales ont montré que ce processus converge vers la probabilité d'équilibres $P_i^{équi}$ tel que :

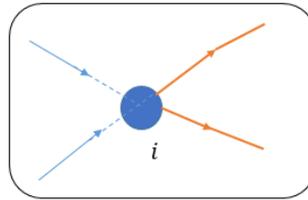
$$P_i^{équi} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (I.37)$$

❖ Dynamique sur la chaîne de Markov

La dynamique instaurée dans cette chaîne de Markov pour définir l'évolution d'une probabilité et est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{P_i^{équi}}{dt} = \sum_j P_j^{équi} W(j \rightarrow i) - \sum_i P_i^{équi} W(i \rightarrow j) \quad (I.38)$$

$$\frac{P_i^{équi}}{dt} = Flux_{in} - Flux_{out}$$



L'équation (I.38) est appelée équation de la balance totale. Car il tient compte de toutes les configurations. Et la condition suffisante pour générer des configurations à l'équilibre est donnée par l'équation suivante nommée communément condition de la balance détaillée :

$$\forall i, j \quad P_j^{équi} \times W(j \rightarrow i) = P_i^{équi} \times W(i \rightarrow j) \quad (I.39)$$

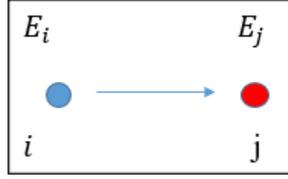
$$\Rightarrow \quad \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \times W(j \rightarrow i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \times W(i \rightarrow j) \quad (I.40)$$

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = e^{-\beta(E_j - E_i)} = e^{-\beta \Delta E_{ij}} \quad (I.41)$$

À ce niveau le problème est transformé. Le choix ne se porte plus sur les probabilités de chaque configuration, mais plutôt sur les probabilités de transition. Dès lors, plusieurs choix sont possibles et chaque choix de $W(i \rightarrow j)$ correspond à un algorithme Monté Carlo différent. Comme énoncé précédemment l'algorithme de Monté Carlo Métropolis sera utilisé.

🚦 Algorithme Métropolis

Soit deux configurations i et j d'énergie respectives E_i, E_j .



La probabilité de transition est définie comme suite :

$$W(i \rightarrow j) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_j \leq E_i \\ e^{-\beta\Delta E_{ij}} & \text{si } E_j > E_i \end{cases} \quad (\text{I.42})$$

Il reste à vérifier que cet algorithme obéit à condition de la balance détaillée.

- Si $E_j \leq E_i$ $\begin{cases} W(i \rightarrow j) = 1 \\ W(j \rightarrow i) = e^{-\beta\Delta E_{ji}} \end{cases} \Rightarrow \frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{1}{e^{-\beta\Delta E_{ji}}} = e^{-\beta\Delta E_{ij}} \quad (\text{I.43})$

- Si $E_j > E_i$ $\begin{cases} W(i \rightarrow j) = e^{-\beta\Delta E_{ij}} \\ W(j \rightarrow i) = 1 \end{cases} \Rightarrow \frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{e^{-\beta\Delta E_{ij}}}{1} = e^{-\beta\Delta E_{ij}} \quad (\text{I.44})$

Cet algorithme obéit alors à l'équation (I.41) dit condition de balance détaillée.

VI. Conclusion

Le travail effectué dans cette première partie intitulée généralité sur les matériaux à transitions de spin résulte des différents travaux de recherche (thèses, rapports de stage master 1 et 2, revues scientifiques...) effectués par nos prédécesseurs physiciens. Cette partie du travail consistait d'abord à présenter de manière brève la notion de transition de spin et les différents outils de base nécessaires à la résolution du problème permettant ainsi la modélisation du système. Ensuite pour plus de pragmatismes et de clartés sur le modèle électro-élastique, il était nécessaire de mettre l'accent sur l'interaction intermoléculaire du modèle d'Ising, et enfin de présenter la méthode Monté Carlo. Son application lors de ce stage de fin de cycle a donné des résultats très fascinants que nous allons présenter dans la suite de mon manuscrit.

Chapitre II : Relaxation d'un réseau à transition de spin : modélisation microscopique

I. Introduction

Dans cette partie, le travail consiste à étudier la relaxation dans un système discret avec le modèle électro-élastique. En effet, cette modélisation consistera à mettre le système dans l'état haut spin mais à une température ($T=1$ K) qui privilégie l'état bas spin. Ensuite, nous étudions l'évolution spatiotemporelle du système pour différentes constantes élastiques. Nous suivons la dynamique du réseau avec la fraction haut spin (n_{HS}), la distance moyenne entre les molécules c'est-à-dire les sites (D_{moy}), ainsi que la moyenne de l'énergie élastique ($E_{élas}$)... De même, nous étudions l'influence de la géométrie dans les comportements spatiotemporels. Lors de la transition de spin de l'état HS à l'état BS ou inversement, les complexes métalliques peuvent subir des changements de taille pouvant atteindre en moyenne 10% de leur volume. L'expansion du volume d'une ou d'un groupement de molécules, au cours de la commutation de HS vers BS par exemple, est ressenti par les autres molécules proches ou très éloignées, ce qui traduit la présence d'interactions à longue portée entre les molécules. Cela génère également des interactions à courte portée le plus souvent de type antiferro-élastique. Nous verrons dans ce qui va suivre que le modèle appliqué de façon quantitative au cas du composé Fe(NCSe) permet de rendre compte de manière fiable, de l'existence d'interaction longue et courte portée d'une part, de la transition de phase, et de l'orientation expérimentale de l'interface HS/BS. Ce chapitre remet l'élasticité au cœur du problème de la transition de spin et de montrer l'importance de l'élasticité dans les transitions de spin pour une transformation homogène ou la propagation d'un domaine.

II. Modèle électro-élastique

Présentation des réseaux

La transition de spin est accompagnée par des changements de volume et de déformations du réseau cristallin liés à des propriétés d'interactions élastiques entre les molécules. Ces

interactions élastiques sont modifiées à l'issue de la transition lorsque le solide cristallin passe de l'état BS à l'état HS pouvant donner lieu à la propagation d'un domaine (figure II-1) ou une transformation homogène (figure II-2). Généralement, les deux états de spin HS et BS n'ont pas les mêmes propriétés spectrales (couleurs différentes d'un monocristal à transition de spin suivant son état de spin), ce qui permet de suivre l'évolution de la fraction haut spin en suivant par exemple par microscopie optique la densité optique du cristal ou les spectres d'absorption optique[2].

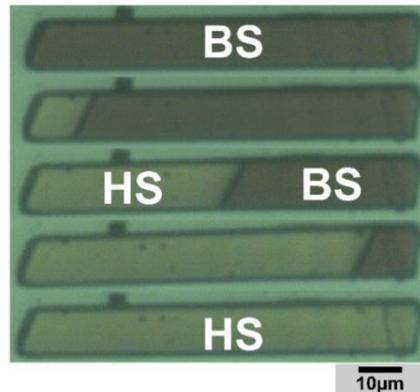


Figure II.1: Sélection d'images d'un monocristal du composé $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ placé sous vide dans un cryostat et éclairé avec une puissance lumineuse de 2,47mW lors de la transition thermo-induite.

Les images sont prises pendant la phase de chauffage avec un balayage thermique de 0.2K/min[2].

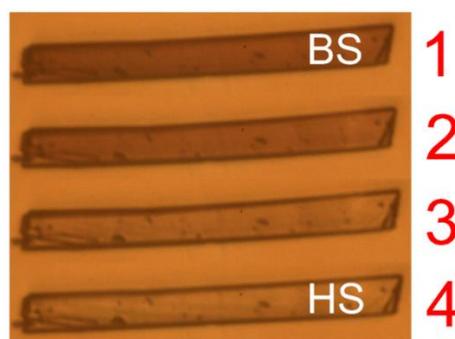


Figure II.2: Images d'un monocristal (de taille environ $L=112\mu\text{m}$ et $l=12\mu\text{m}$) du composé $\text{Fe}(\text{NCSe})$ au cours de la photo-excitation à une température de 30K avec $\lambda=600\text{nm}$.

Les images de 1 à 4 sont respectivement prises aux temps $t_1=0s$ (état BS), $t_2=94,5s$, $t_3=218,05s$ et $t_4=413,85s$ (état HS) [3] [20].

Le modèle électro-élastique est construit de sorte à contenir les deux contributions :

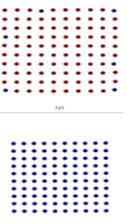
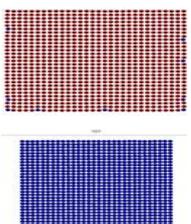
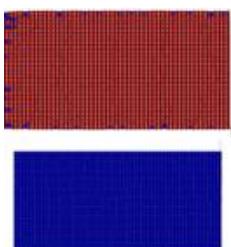
- (i) électronique (premier terme équation (II-1)) prenant en compte l'énergie du champ de ligand et la dégénérescence du système,
- (ii) et structurale, liée à l'interaction élastique entre molécules (les deux derniers termes de l'équation (II-1)).

Ce modèle électro-élastique est utilisé pour la simulation de réseau discret et déformable où chaque site représente une molécule à transition de spin dont l'état électronique est décrit par un spin fictif $\sigma = +1$ (état HS) ou $\sigma = -1$ (état BS).

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - k_B T \ln g) \sigma_i & \\
 + \frac{1}{2} \left[\sum_{\langle nn \rangle} \frac{A}{2} [r(i,j| i', j'') - R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right. & \quad (II-1) \\
 \left. + \sum_{\langle nnn \rangle} \frac{B}{2} [r(i,j| i', j'') - R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right] &
 \end{aligned}$$

Dans le tableau II-1, nous présentons différentes tailles de réseau étudiées dans l'état initial HS (rouge) et dans l'état final BS (bleu) dans un processus de relaxation. Nous pouvons remarquer une différence de volume du système entre les deux états de spin qui a été bien prise en compte dans notre simulation.

Tableau II.1: Exemple d'images de réseaux dans l'état haut spin (rouge) et dans l'état bas spin (bleu)

Réseau 10x10	Réseau 30x30	Réseau 60x40
		

Relaxation HS vers BS dans un système coopératif

L'étude de la dynamique de l'interface HS/BS est réalisée à très basse température ($T=1K$), car cela nous permet d'abaisser les fluctuations thermiques sur le front de propagation HS/BS. Il s'agit ici de placer initialement le système dans l'état HS métastable à basse température en préparant toutes les distances interatomiques $\langle d \rangle$ égales à celles de l'état HS $R_0^{HH} = 1,2nm$ et en fixant tous les états de spin du réseau $\sigma_i = +1$. A cette température, c'est évidemment l'état bas spin qui est thermodynamiquement le plus stable (voir figure II-3) ; et l'état HS métastable ; par conséquent le système initialement HS va relaxer vers l'état BS. Nous montrons dans la figure II-3 un exemple de relaxation isotherme impliquant à la fois une évolution de l'état de spin et de la structure entre l'état HS métastable et l'état BS. La procédure Monte Carlo est la même, après la visite de chaque spin, nous relaxons tout le réseau élastique. Nous pouvons constater l'influence des interactions dans les types de transitions. Nos résultats nous montrent pour des constantes élastiques faibles l'obtention d'une transition homogène (figure II-3). En augmentant l'intensité des interactions, nous finissons par obtenir l'apparition d'un domaine. Dans la figure II-4 (a), nous avons la formation de quatre domaines au début de la transition et dans la figure II-4 (b) nous avons un autre résultat de l'apparition d'un domaine BS unique qui gagne tout le cristal. La figure II-5, montre le comportement de la fraction HS moyenne en fonction du temps Monte Carlo. Dans cette figure II-5, nous résumons l'influence de la taille et des valeurs d'interaction sur la relaxation. La coopérativité joue un rôle primordial dans le processus de relaxation de HS vers BS. Pour les systèmes à transition de spin très coopératifs, nous avons des courbes de relaxations sigmoïdales. Dans nos résultats, nous voyons clairement l'existence d'un régime d'incubation très visible pour les grandes tailles de réseau et suivant l'intensité des interactions (par exemple au niveau de la figure II-5 (c) pour une interaction de $23000 K \cdot nm^{-2}$ entre les points (1) et (2), nous pouvons observer ce phénomène d'incubation sur la courbe de relaxation). Ce régime est suivi d'un effet d'avalanche où la fraction HS s'écroule au bout de quelques dizaines de pas Monte Carlo (MCS). Il est clair que le 1er régime est de nature stochastique alors que le 2nd est de nature déterministe.

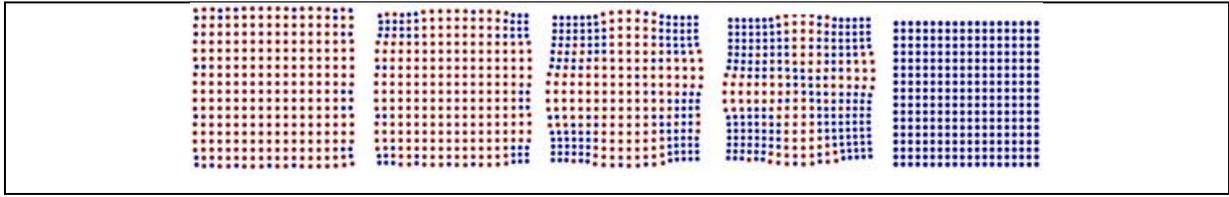


Figure II.3: Les images du réseau u sont prises en cours de relaxation. Nous avons un réseau de $N_x=10$ et $N_y=10$ de constante $A_0=18000 \text{ K}\cdot\text{nm}^{-2}$.

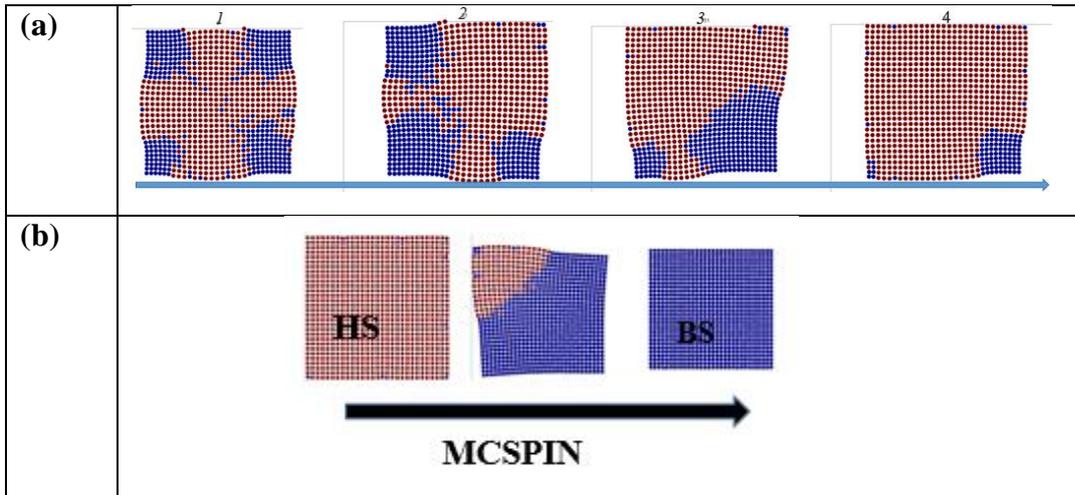


Figure II.4: Les images du réseau sont prises en cours de relaxation. En (a), nous avons un réseau de $N_x=20$ et $N_y=20$ de constante $A_0=22000 \text{ K}\cdot\text{nm}^{-2}$ et en (b), nous avons un réseau de $N_x=30$ et $N_y=30$ de constante $A_0=23000 \text{ K}\cdot\text{nm}^{-2}$.

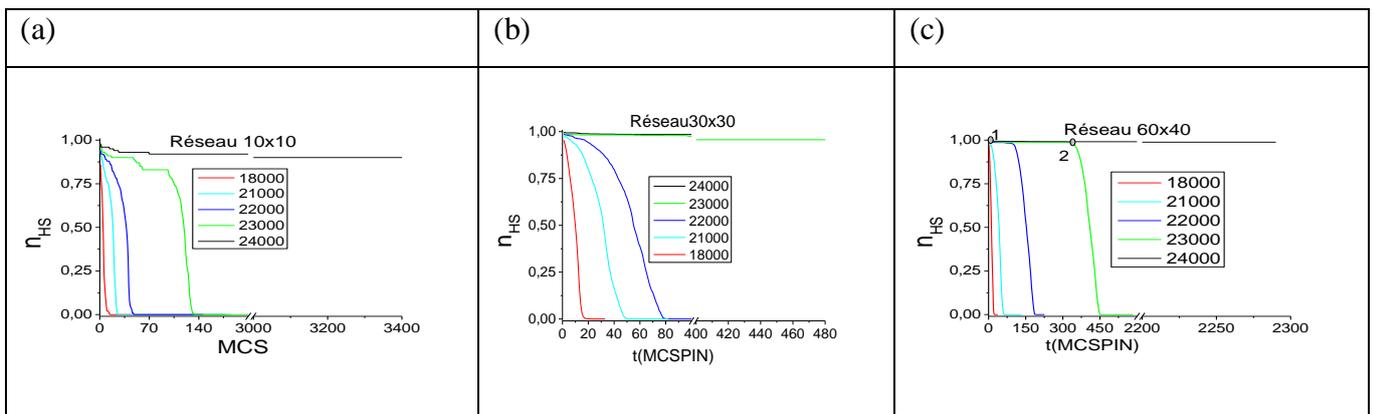


Figure II.5: Variation de la fraction haute spin en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

Les figures II-5 (a), (b) et (c) montrent la relaxation des réseaux de taille 10x10, 30x30 et 60x40 de l'état haut spin à l'état bas. Pour la constante élastique inférieure ou égale à 18000K nm⁻², la relaxation semble être abrupte comme pour une transformation de type Boltzmann (ou exponentiel) avec une transition de spin homogène. Cela est la signature des systèmes peu ou faiblement coopératifs. Pour des constantes élastiques supérieures à 18000 K nm⁻², nous avons l'apparition de domaines dont le nombre dépend de l'intensité des interactions. Durant ces deux processus, la nucléation et la croissance des phases BS commencent à partir des coins du réseau. Cet aspect est dû au fait que les sites situés aux coins du réseau relaxent plus facilement à cause de leur nombre de voisins plus réduit. Au-delà de 23000 K nm⁻², le système a dû mal à transiter, il est bloqué dans l'état HS, car la barrière d'énergie à franchir est très élevée.

❖ Distance moyenne des réseaux 10x10, 30x30, 60x40

Dans la figure II-5, nous avons représenté les courbes de la fraction HS au cours du processus de relaxation et nous observons sur la figure II-6 le même comportement du paramètre moyen des tailles du réseau, $\langle d \rangle$. Il est défini de la manière suivante :

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_{i,j} \sum_{i'=i\pm 1} \sum_{j'=j\pm 1} \sqrt{(x_{i'j'} - x_{ij})^2 + (y_{i'j'} - y_{ij})^2}}{(N_x(N_y - 1) + N_y(N_x - 1))} \quad (\text{II-21})$$

Où les indices (i', j') sont ceux des proches voisins du site (i, j) dont les valeurs évoluent respectivement dans l'intervalle $[1, N_x]$ et $[1, N_y]$.

Dans le modèle électro-élastique, la distance moyenne entre deux molécules voisines dépend de l'état de spin du matériau. Nous avons calculé la distance interatomique moyenne $\langle d \rangle$ et nous observons les mêmes comportements dynamiques que la fraction HS (figure II-6). Par conséquent, son évolution suit la fraction HS de manière linéaire entre les valeurs 1 nm et 1,2 nm correspondant aux distances des sites proches voisins dans les états BS et HS du système. Nous remarquons bien que le résultat obtenu est tout à fait en cohérence avec le résultat attendu physiquement.

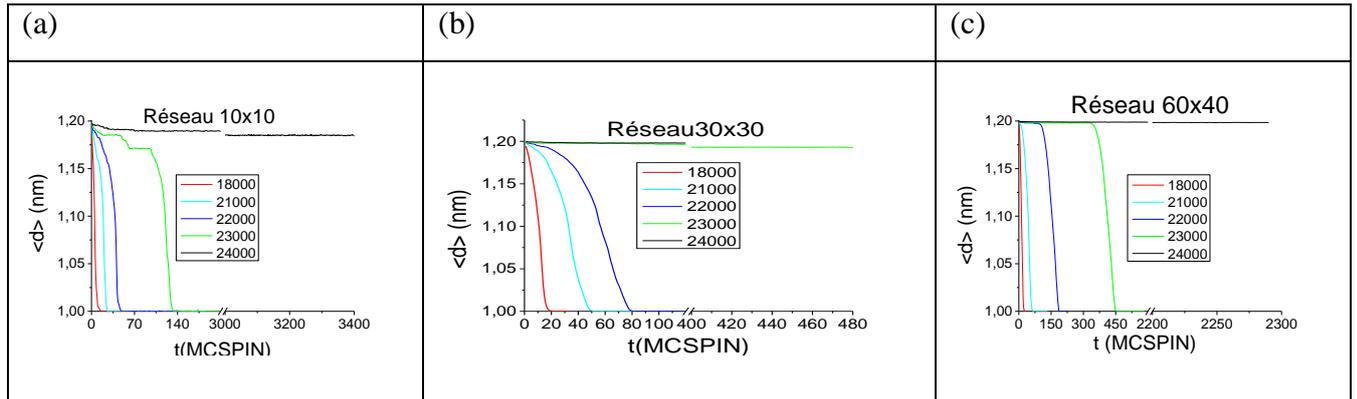


Figure II.6: Variation de la distance moyenne en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

De manière générale, les figures ci-dessus montrent que la distance moyenne entre deux atomes centraux voisins à l'état haut spin est égale à $D_{\text{moy}} = 1.2$ nm et à l'état bas spin $D_{\text{moy}} = 1$ nm.

❖ Énergie élastique des réseaux 10x10, 30x30, 60x40

Nous effectuons les simulations sur des systèmes avec des conditions aux limites ouvertes, ce qui permet d'observer ainsi les effets de surface au cours de la transition.

Nous résolvons l'Hamiltonien (équation II-1) en utilisant une dynamique en deux étapes alternées entre les parties électronique et mécanique du réseau selon un processus stochastique bien défini. Le processus Monte Carlo est réalisé de la manière suivante (comme déjà expliqué au 1^{er} chapitre). Dans un premier temps, la position des sites est figée, un site du réseau est choisi aléatoirement puis son état de spin est interrogé et éventuellement changé en suivant la procédure habituelle de Monte Carlo Metropolis. Dans la deuxième étape, nous gelons les états de spin puis nous tirons au hasard un site du réseau, qui est déplacé d'une quantité $d\vec{r}$. Ce choix est accepté ou refusé selon un schéma dynamique basé sur un taux de transition de type Arrhenius [3]. Ces deux étapes sont donc exécutées selon un schéma Monte Carlo classique, se basant sur la variation de l'énergie du système.

Dans toutes ces modélisations, nous utilisons les mêmes paramètres d'interaction élastique et de distances entre sites premiers et seconds voisins. Nous faisons relaxer élastiquement le système en recueillant l'énergie élastique moyenne. Dans la figure II-7, nous avons représenté l'énergie élastique moyenne en fonction du temps Monte Carlo (MCSPIN). Les résultats pour

un réseau carré sont présentés en (a) et (b) et ceux d'un réseau rectangulaire en (c), nous observons un pic d'énergie élastique autour de l'équilibre de l'état de spin (où nous avons autant de sites BS que de sites HS) correspondant à un fort désaccord de maille dans le réseau où l'équilibre mécanique n'est pas atteint. Par contre, pour le réseau carré ou rectangulaire, le minimum d'énergie élastique est obtenu après une transition complète du système parfois avec une énergie résiduelle quasi nulle.

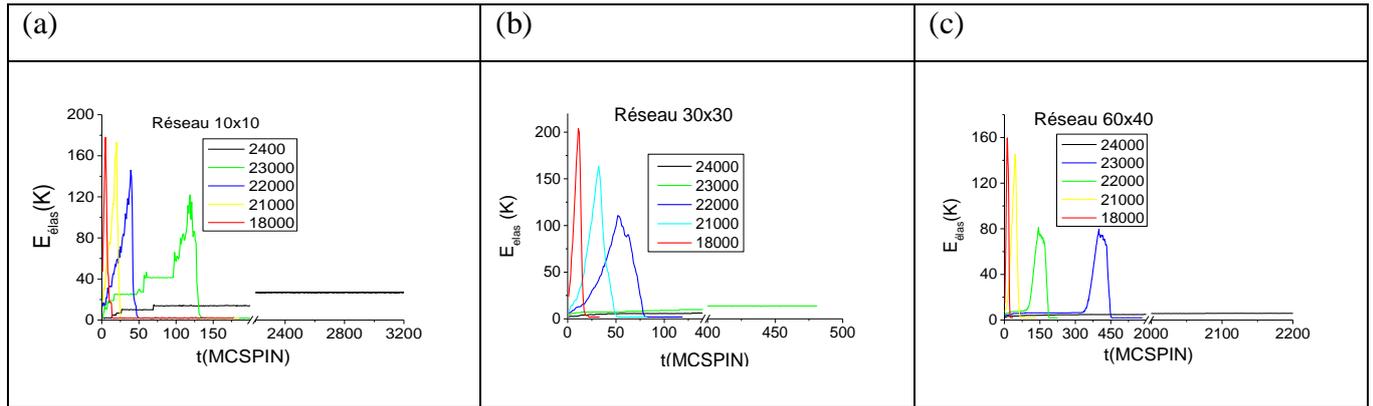


Figure II.7: Variation de l'énergie élastique en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

Quel que soit le réseau étudié, l'énergie élastique dépend de la constante élastique imposée au système, de la taille du réseau. En résumé, nous pouvons constater que toutes les constantes élastiques ne permettent pas d'obtenir une relaxation du réseau. L'évolution des paramètres tels que la distance moyenne ($\langle d \rangle$), l'énergie élastique ($E_{\text{élas}}$), l'énergie totale (E_{tot}) sont fortement corrélés à l'intensité constante élastique, à la taille et à la géométrie du réseau. Pour $\mathbf{k}_{\text{élas}} \geq 24000 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-2}$, aucune relaxation n'est plus possible pour tous les réseaux et le système reste coincé dans l'état haut spin. Par contre, nous avons observé une exception avec la géométrie $N_x = 30, N_y = 20$ où pour la valeur de la constante élastique égale à $22000 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-2}$, nous avons le réseau qui ne relaxe pas (voir figure II-8 (a)) et le système reste figer dans l'état HS avec une forte accumulation d'énergie totale (voir figure II-9 (a)). Là où le réseau $N_x = 20, N_y = 30$ arrive à relaxer sans problème pour atteindre l'état BS stable (voir figure II-8 (b)). Nous avons également étudié la distribution de l'énergie totale projetée sur le réseau

élastique du système dont les données sont représentées dans la figure II-9. Cela nous montre que le système est frustré et n'arrive pas à libérer ou à dissiper l'excès d'énergie pour transiter vers l'état BS (voir figure II-9 (a)). Dans la figure II-9 (b), l'excès d'énergie totale est dissipé pour atteindre l'état BS stable. Dans l'approfondissement de nos études des modélisations complémentaires, il serait bien de déterminer le champ de pression au cours du temps Monte Carlo pour déterminer de manière très profond le pourquoi de cette exception seulement en permutant le nombre de site suivant la direction x et la direction y .

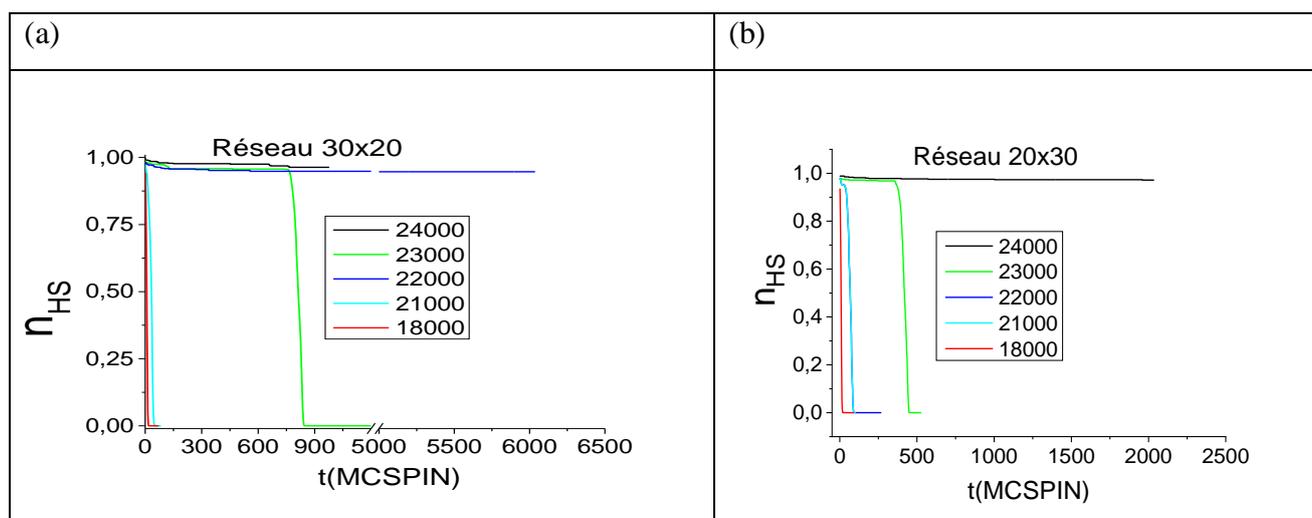


Figure II.8: Variation de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN). (a) montre les courbes de la fraction HS obtenues avec un réseau de 30x20 au cours des processus de relaxation et (b) présente celle du réseau 20x30.

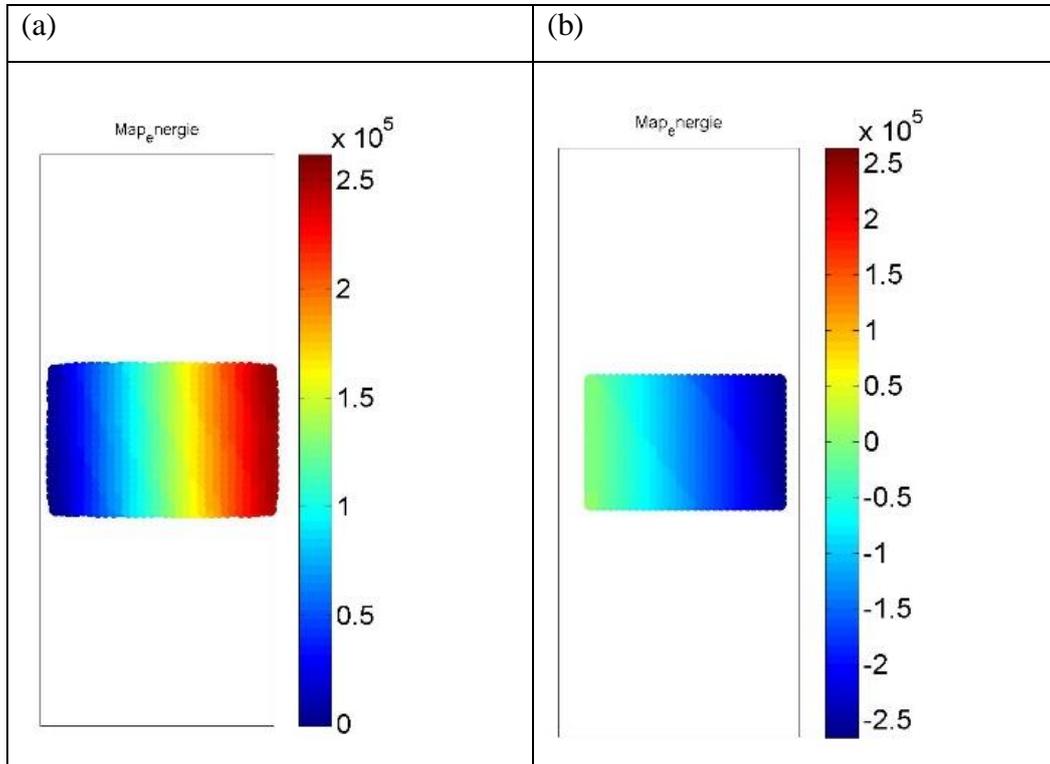


Figure II.9: Distribution de l'énergie totale du système projetée sur le réseau discret après la relaxation mécanique du réseau pour différentes tailles de réseau (a) 30x20 et (b) 20x30.

III. Conclusion :

Dans ce deuxième chapitre II, le travail consistait à présenter d'abord les résultats de simulations obtenus avec le modèle électro-élastique. Ce modèle est efficace, il prend en compte les déformations élastiques du réseau suivant son état de spin et sa formulation générale permet de l'appliquer à des réseaux discrets de symétries plus complexes. Il permet de décrire la relaxation du réseau suivant sa géométrie (réseau carré ou rectangle ou circulaire). Puis de montrer l'influence que peut avoir la constante élastique sur la relaxation du réseau de l'état haut spin (HS) vers l'état bas spin (BS). Enfin dans la dernière partie, où il était question de

voir les deux réseaux (30x20 et 20x30) qui n'ont pas les mêmes comportements lors des relaxations pour des constantes élastiques identiques. La représentation de la distribution d'énergie a alors permis de visualiser la dissipation de l'énergie pour les constantes $22000 K \cdot nm^{-2}$ et $23000 K \cdot nm^{-2}$ et de constater à cause d'une frustration que le réseau 30x20 pour une constante élastique de $22000 K \cdot nm^{-2}$ ne relaxe pas. Cela mérite une étude plus en détail à l'avenir.

Chapitre III : Étude thermique de la transition de spin

I. Introduction

Nous avons essayé de modéliser des comportements proches des observations expérimentales avec le modèle électro-élastique. Ce dernier nous a permis de réaliser des investigations qualitatives en déterminant la dépendance thermique de la fraction HS et d'étudier également les processus de nucléation et propagation qui peuvent accompagner la transition de spin. Avec ce modèle, nous avons également mis en avant l'importance des propriétés élastiques au cours de la transition de spin, car des observations expérimentales par microscopie optique sur des monocristaux montrent la propagation de domaines et/ou des changements de volume du cristal lors de la commutation [21] [22]. Dans ce chapitre, nous poursuivons maintenant nos études de la transition thermo-induite sur des réseaux bidimensionnels en forme de carré et rectangle de différentes tailles. Nos modélisations sont toujours réalisées avec des bords libres. Nous avons étudié la relaxation à différentes températures et avons fait varier la température entre 1 K et 200 K par pas de 1 K et inversement pour l'étude des cycles thermiques avec différentes constantes élastiques en utilisant toujours la même procédure Monté Carlo décrits précédemment dans le chapitre 1 et 2.

II. Influence de la température sur la relaxation

Dans le chapitre II, toutes les simulations réalisées ont été faites à différentes températures supposées favorables à l'état bas spin. Le but était de chercher la constante élastique limite qui peut bloquer le système dans l'état haut spin (état de spin qui lui est imposé). L'idée était de varier la constante élastique entre les molécules voisines. Parmi tous les réseaux étudiés, la

constante élastique $A_0 = 22000 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-2}$ était favorable pour la relaxation du système. Sauf pour le réseau 30x20 qui présentait quelque exception liée à la symétrie du réseau, cela entraînant une frustration ne permettant pas de dissiper l'excès d'énergie. Cette fois-ci, nous fixons la constante élastique à $A_0 = 22000 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-2}$ et faisons varier la température. Il est aussi important de rappeler qu'avec cette valeur de constante élastique la relaxation n'était pas abrupte, mais plutôt sigmoïdale signifiant que l'interaction est suffisamment forte.

❖ Fraction haut spin et énergie élastique du réseau 60x40

Le processus de relaxation de l'état métastable haut spin vers l'état bas spin a été étudié d'une manière très complète et systématique par Hauser. Il a notamment montré que la cinétique de relaxation était fortement dépendante de la coopérativité du matériau ainsi que de la température [13]. Pour les matériaux à transition de spin faiblement coopératif, la cinétique de relaxation suit en général une loi exponentielle. Comme avec la constante élastique, la température a une influence particulière sur la relaxation d'un réseau. En fonction du temps Monté Carlo, la relaxation du réseau 60x40 varie d'une température à une autre comme le montre la figure III-1. La figure III-1 (a) montre qu'au-delà des 73 K le réseau 60x40 n'arrive pas à relaxer et nous constatons que l'énergie élastique fluctue en fonction du temps Monté Carlo. À cette température le système 60x40 reste dans l'état haut spin quel que soit le temps Monté Carlo mis pour aller vers l'état BS. Le réseau initialement dans l'état haut spin transite vers l'état bas spin pour toutes les températures inférieures à 74 K. Ce qui est en accord avec les résultats attendus. La figure III-1 (b) montre une évolution de l'énergie élastique en fonction du temps Monté Carlo avec beaucoup de fluctuations. Pour les températures inférieures à 74 K, l'énergie augmente jusqu'à un maximum ($E_{\text{élas}} \approx 245 \text{ K}$) pour ensuite chuter rapidement. À partir $T=74 \text{ K}$, aucun changement de volume notable n'est noté, ni de fraction HS, d'énergie ...

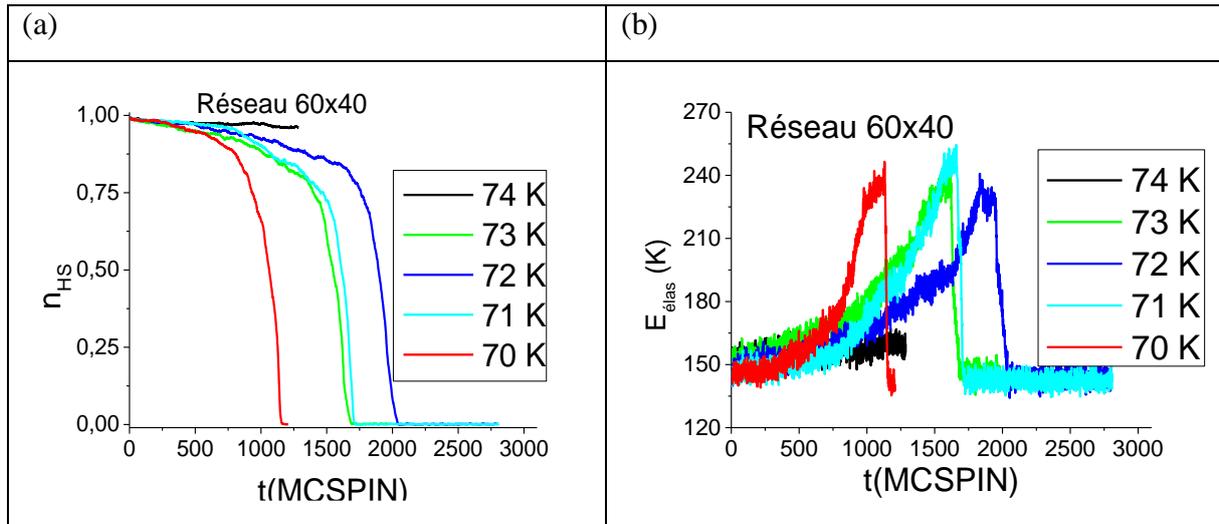


Figure III.1: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 60x40. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 60x40.

❖ Relaxation du réseau 30x30 et 10x10

L'état des molécules haut spin des réseaux 30x30 (figure III-2) et 10x10 (figure III-3) est également sensible à la variation de la température. La relaxation du réseau initialement dans l'état haut spin vers l'état bas spin est possible pour certaines valeurs de la température et impossible pour d'autres. Ces valeurs de températures sont dites respectivement favorables et défavorables à l'état bas spin. La figure III.2 (a) montre une relaxation de la population haut spin en fonction du temps Monté Carlo à différentes valeurs de températures pour un réseau 30x30. Lorsque la température est inférieure à $T=76$ K, le réseau 30x30 arrive à relaxer et toutes les molécules du système initialement HS ont basculé vers l'état BS. À partir de la température $T \geq 76$ K, toutes les molécules restent dans l'état haut spin quel que soit le temps Monté Carlo (MCSPIN) ce qui permet de montrer que la fraction HS est directement liée à la température du système de même que le potentiel d'énergie [23].

Les figures III-2 et III-3 montrent toujours les mêmes comportements obtenus avec le réseau 60x40. Cette fois-ci, le système a pu relaxer à de plus haute température. Tout cela illustre également un effet de taille (ou de surface) en plus des effets de température et de constante élastique. Pour le réseau 30x30, l'énergie élastique dépend de la température et son évolution

en fonction du temps Monté Carlo à différentes températures est représentée dans la figure III-2 (b). Toutes les courbes de l'énergie élastique représentées ici montrent beaucoup de fluctuations pour différentes températures, ce qui peut rendre difficile le suivi et l'identification de certains paramètres et comportements comme la nucléation, la propagation d'interface bien définie pour les réseaux de petite taille. La figure III.2 (b) montre une augmentation de l'énergie élastique jusqu'à atteindre un pic pour ensuite relaxer de manière rapide pour les températures égales à 73 K, 74 K, 75 K. Cela montre que le réseau a subi une modification de sa taille pour ces valeurs de température. À partir de la température $T \geq 76$ K, l'évolution de l'énergie élastique est fluctuante, cela est dû au mouvement des particules autour de leur position initiale ne permettant pas d'obtenir des longueurs BS entre deux sites voisins. Donc le volume initial n'est quasiment pas modifié à cette température et il est favorable à l'état HS. Plus le réseau est petit, plus la température d'obtention d'une relaxation est élevée et plus les fluctuations sont intenses rendant difficile la définition de l'interface HS/BS pour des valeurs de constantes élastiques permettant d'avoir un domaine. Pour s'affranchir de ces difficultés, il serait bien de modéliser de plus grand réseau ; malgré la durée des modélisations qui peut être très élevée pour obtenir un seul résultat. La taille d'un réseau joue un rôle sur la température de transition d'un état de spin à un autre. Lorsque la taille d'un réseau est grande, les effets de coopérativité se ressentent davantage et les fluctuations sont moins prépondérantes.

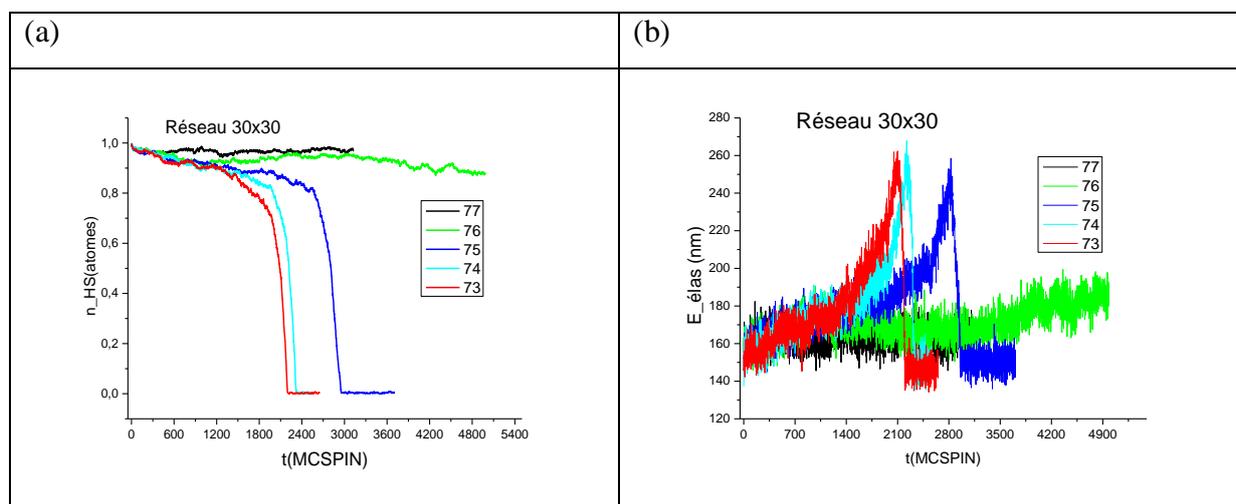


Figure III.2: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 30x30. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 30x30.

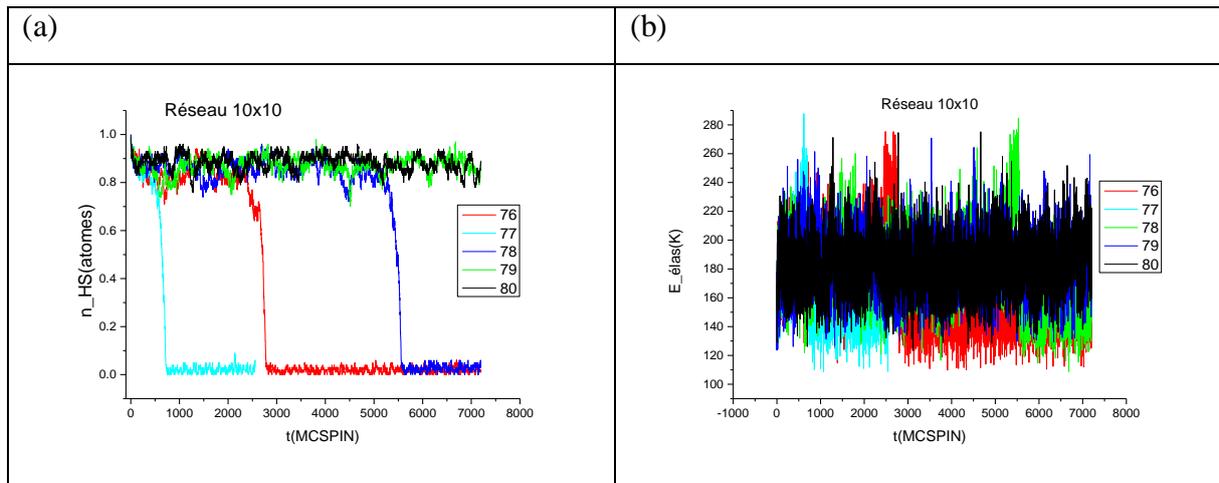


Figure III 3: (a) Évolution de la fraction haut spin en fonction du temps Monté Carlo pour un réseau de 10x10. (b) dépendance en temps Monté Carlo (MCSPIN) de l'énergie élastique pour un réseau de 10x10.

Conclusion :

Pour résumer, nous dirons que la cinétique de relaxation dépend fortement de la coopérativité, de la taille du réseau et de la température d'étude. En dessous d'une certaine taille, la surface relaxe efficacement les contraintes mécaniques; ainsi les cristaux pourraient être plus résistants comme cela a été observé expérimentalement. Cela est très intéressant du point de vue fondamental et mérite d'être étudié plus en détail. Toutefois l'étude d'un cycle thermique peut être un atout pour nous aider à comprendre les comportements observés avec l'étude synchrone de deux paramètres (constante élastique et température avec un changement linéaire de cette dernière).

III. Étude du cycle thermique

Le modèle électro-élastique microscopique nous a permis de déterminer la dépendance thermique de la fraction HS et de l'énergie élastique. Avec ce modèle nous avons également

étudié les processus de relaxation, de nucléation et propagation de domaine qui accompagnent la transition de spin suivant l'intensité de la constante élastique. Dans la Figure III-4 (a), nous avons représenté la transition graduelle d'un système avec constante élastique nulle décrivant des systèmes à transition de spin avec de faibles interactions où chaque centre métallique à conversion de spin effectue sa transformation indépendamment de ses voisins. La transition de spin de ces composés obéit à une simple loi de peuplement de type Boltzmann à deux niveaux. La figure III-4 (b) et la figure III-4 (c) sont les résultats de systèmes très coopératifs où chaque centre métallique interagit avec ses proches voisins ainsi qu'avec ses voisins les plus éloignés à cause de la variation de volume à la transition de spin. Le cycle d'hystérésis de la transition thermo-induite observé sur la figure III-4 (b) a une largeur de 61.9 K ($T_{chaff} = 113.9 K$ et $T_{refroid} = 52K$) a été trouvé. La nature de cette transition du 1^{er} ordre est gouvernée par les valeurs choisies pour la constante élastique A_0 . En même temps que $n_{HS}(T)$, nous avons aussi calculé l'énergie élastique (figure III-5 (b)). Durant les deux processus de refroidissement et de chauffage, la nucléation et la croissance des phases BS ou HS (selon la branche empruntée sur le cycle d'hystérésis) commencent à partir des coins du réseau pour la constante $A_0 = 22000 K \cdot nm^{-2}$. Ce comportement est dû au fait que les sites situés aux coins du réseau relaxent plus facilement à cause de leur nombre de voisins plus réduit. Par ailleurs, avec ce modèle électro-élastique, il apparaît clairement que la croissance est à un domaine avec la valeur de cette constante élastique ($A_0 = 22000 K \cdot nm^{-2}$), contrairement aux autres valeurs plus faibles où on a plusieurs domaines ou bien à l'inverse du modèle d'Ising 2D où des structures ramifiées sont obtenues. La différence provient ici du fait que les interactions élastiques sont à longue portée et influence fortement le comportement du réseau. L'apparition de domaines au centre et/ou sur les bords est très peu probable, car cela demande plus d'énergie par rapport au coin du réseau pour transiter. Une différence de comportement entre le processus de refroidissement et de chauffage peut être observée et cela est attribué principalement à deux points. Le premier à des fluctuations thermiques qui sont significatives à haute température et qui peuvent activer la nucléation à partir des quatre coins (voir la figure III-5 (b) sur la partie droite des courbes d'énergie élastique). Le second point au fait que la nucléation d'une phase BS dans une phase HS au départ et inversement n'est pas symétrique d'un point de vue élastique, à cause des différences de volume (BS vers HS, nous avons une dilatation et HS vers BS, nous avons une compression) et de constante élastique des deux phases HS et BS.

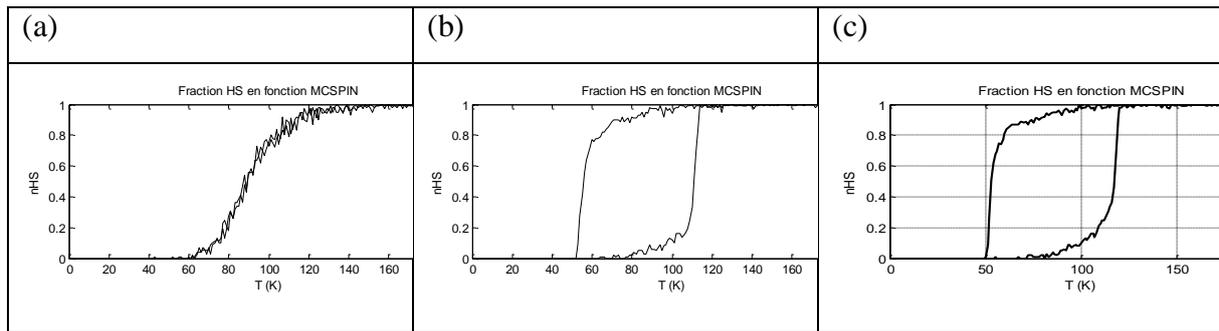
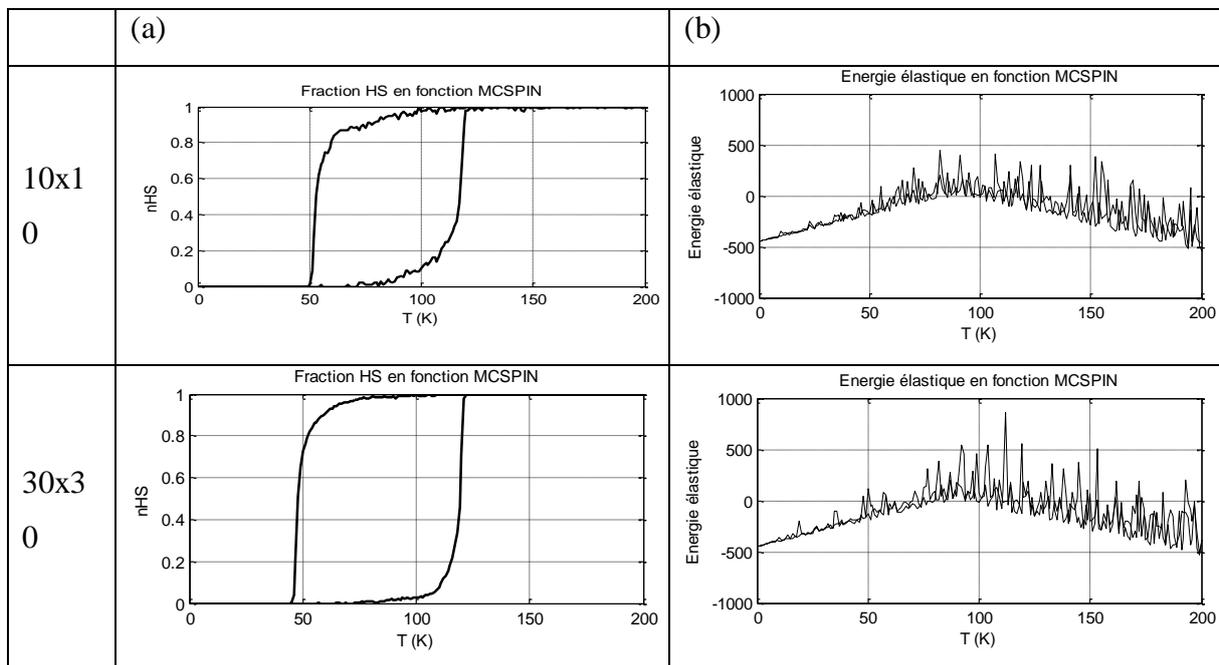


Figure III.4: Transitions de spin thermique. (a) montre une transition de spin graduelle $A_0=0 \text{ Knm}^{-2}$. (b) et (c) représentent un cycle d’hystérésis thermique du réseau 10×10 .

La boucle d’hystérésis de la fraction HS en fonction de la température a une largeur de 61.9 K et 72.4 K respectivement pour la constante élastique $A_0 = 20000 \text{ Knm}^{-2}$ et $A_0 = 22000 \text{ Knm}^{-2}$.



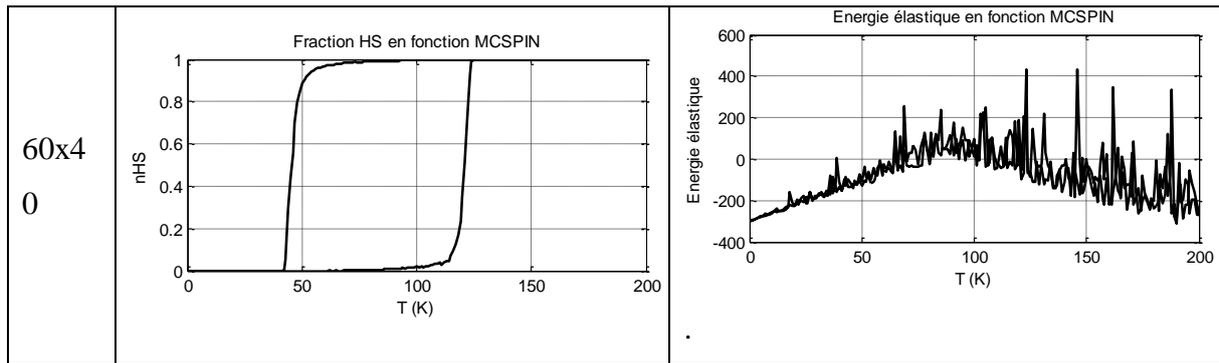


Figure III.5: Transition de spin thermique du premier ordre : cycle d’hystérésis thermique et énergie élastique au cours de la transition de spin pour un réseau de taille 10x10 (a), 30x30 (b) et 60x40 (c).

IV. Conclusion :

Cette dernière partie du manuscrit a permis d’exposer les études réalisées sur des monocristaux de composé à transition de spin à métal central Fe(II) par simulation numérique. Les résultats de la simulation ont permis d’observer l’influence de la constante élastique, de la température sur la relaxation pour différentes tailles de réseaux (10x10, 30x30, 60x40 ...). En effet, la relaxation du système à transition de spin dépend fortement de la coopérativité, de la température d’étude. Dans cette troisième partie, nous avons également présenté les résultats de simulations obtenus avec le modèle électro-élastique pour étudier la transition de spin en fonction de la température. Ce modèle nous a permis de prendre en compte les déformations élastiques du réseau suivant son état de spin, de décrire des transitions thermo-induites et de relaxation du réseau suivant sa taille (10x10, 60x40 ...), sa géométrie (réseau carré, rectangle). Nous avons montré l’origine de l’apparition d’une l’interface HS/BS due à l’élasticité (intensité des interactions élastiques). Les simulations ont donné des comportements théoriques en excellent accord avec des observations expérimentales.

Conclusion générale

Ce manuscrit expose le travail effectué sur la modélisation de matériaux à transition de spin pour un mémoire de fin d'études de Master 2. Des investigations ont été menées sur le comportement spatiotemporel des matériaux à transition de spin. La première partie est consacrée d'abord à la présentation des matériaux à transition de spin, puis l'effet de la coopérativité, ensuite vient un exposé de modèles permettant d'expliquer cette coopérativité inter et intramoléculaire. Enfin, une présentation de la méthode de Monté Carlo a été réalisée afin d'étudier le phénomène de transition de spin. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence de la constante élastique sur la relaxation de la transition de spin pour un réseau 2D. La troisième partie est dédiée à l'étude thermique de la transition de spin.

Tout cela a été réalisé avec le modèle électro-élastique introduisant des interactions à courte et à longue portée. Dans ces investigations, les résultats de simulation avec la méthode Monté Carlo Métropolis montrent des transformations homogènes, à un, ou plusieurs domaines. Toutefois, leur cinétique de relaxation dépend de la constante élastique, de la géométrie et de la température d'étude du réseau. Nous avons également montré que pour le même réseau, la largeur du cycle d'hystérésis dépend de la constante élastique.

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 pas d'équivalent en tout point. J'ai par la suite connu une amélioration de connaissance tant du point de vue informatique que physique. J'ai trouvé un intérêt sur la simulation qui pour vocation d'anticiper certains événements pouvant se passer lors d'une expérience, mais aussi de les expliquer.

Par ailleurs, expérimentalement d'un cristal à l'autre, les températures de transition peuvent différer, ce qui peut être attribué aux défauts intrinsèques propres à chaque cristal, à leur distribution en volume. Ceci a une influence sur la propagation des contraintes mécaniques accompagnant la propagation de l'interface HS/BS lors de la transition thermique. Cela pourrait être un des développements pour étudier l'influence des défauts sur des monocristaux à transition de spin et également utiliser les paramètres de mailles obtenus par diffraction X dans nos modélisations pour essayer de faire une étude plus quantitative.

La transition de spin peut induire une certaine distorsion d'une molécule qui défavorise la transition d'une molécule voisine causant un effet de frustration bloquant le système dans un état intermédiaire ou bien dans un état où il ne peut pas transiter. Des études de diffraction X ont déjà montré ces comportements donnant lieu à des transitions incomplètes ou en deux étapes. Dans un autre volet, nous pourrions étudier les effets de frustration structurale, car dans un de nos résultats nous étions confrontés à ce phénomène par exemple avec le réseau 30x20 qui ne relaxe pas contrairement au réseau 20x30 en utilisant les mêmes paramètres de simulation. Il serait bien de suivre le champ de déplacement et d'approfondir cette partie de l'étude pour déterminer l'origine de cette frustration structurale, qui serait due à la symétrie, à la méthode de résolution Monté Carlo séquentielle. Il serait également bien d'utiliser la méthode de résolution Monté Carlo avec une lecture et un basculement des sites totalement aléatoire, bien que cela augmentera considérablement la durée des simulations. Généralement, cette deuxième méthode n'engendre pas de différence significative sur les résultats par rapport au choix séquentiel des sites du réseau. Mais il se pourrait que cela permette de ne pas tomber systématiquement sur la structure du réseau frustré lors de la transition de spin.

v. Annexes

Annexe 1 : Énergie totale des réseaux 10x10, 30x30, 60x40

L'énergie totale du système microscopique à étudier n'est rien d'autre que le l'hamiltonien H du système électro-élastique vu précédemment.

Avec $H = V_{elec} + V_{elas}$

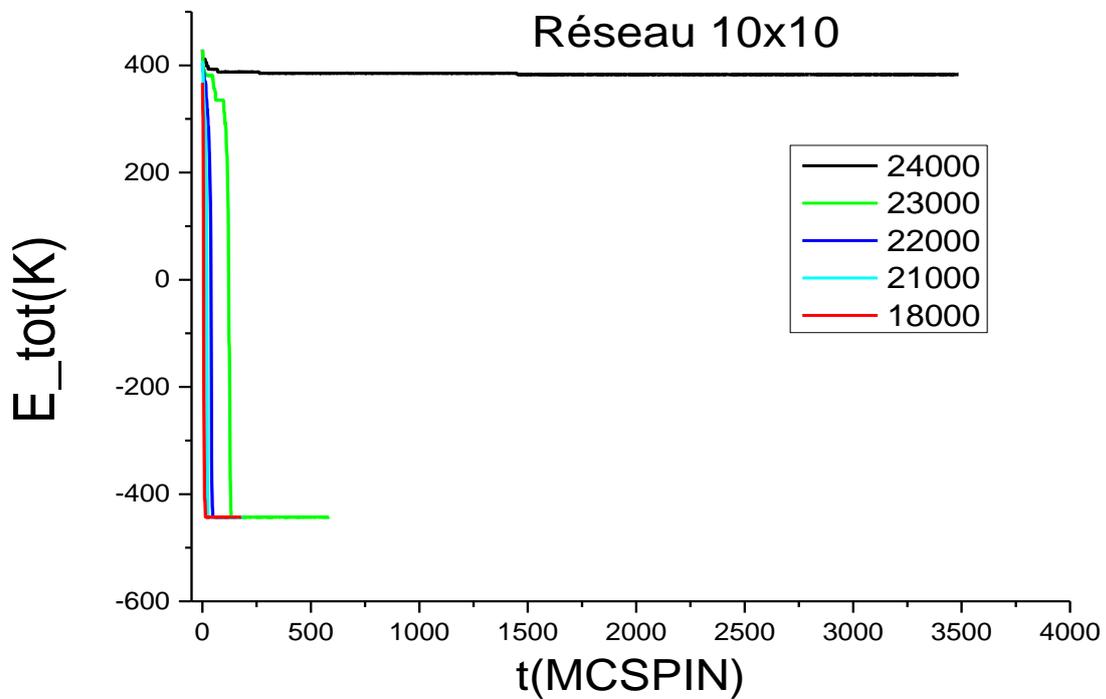


Figure 1: Variation de l'énergie totale en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

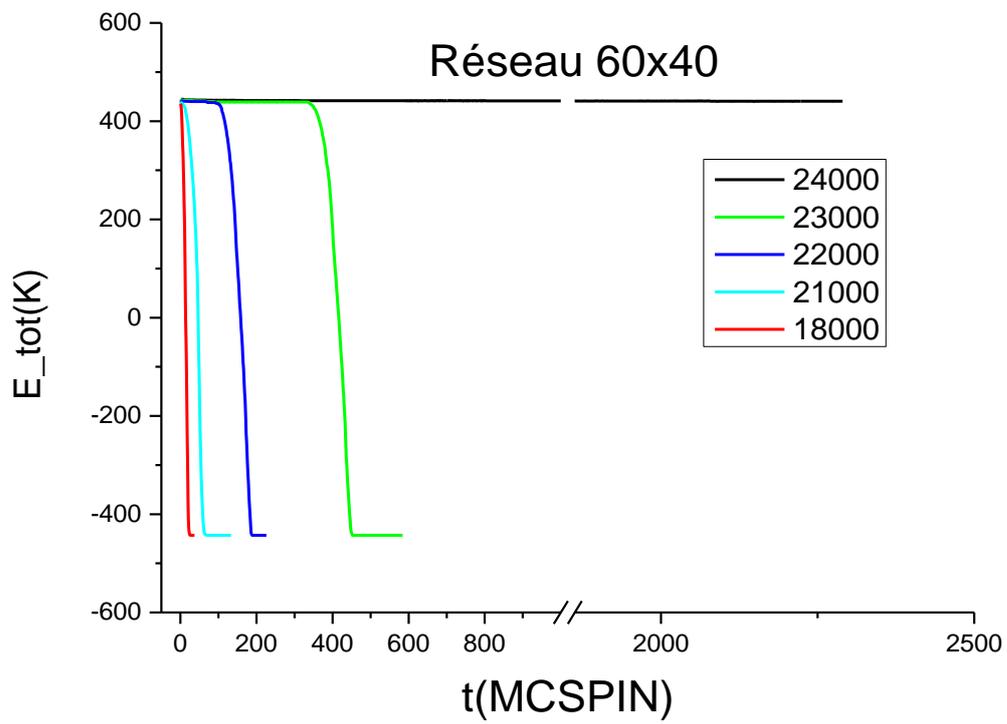


Figure 2: Variation de l'énergie totale en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

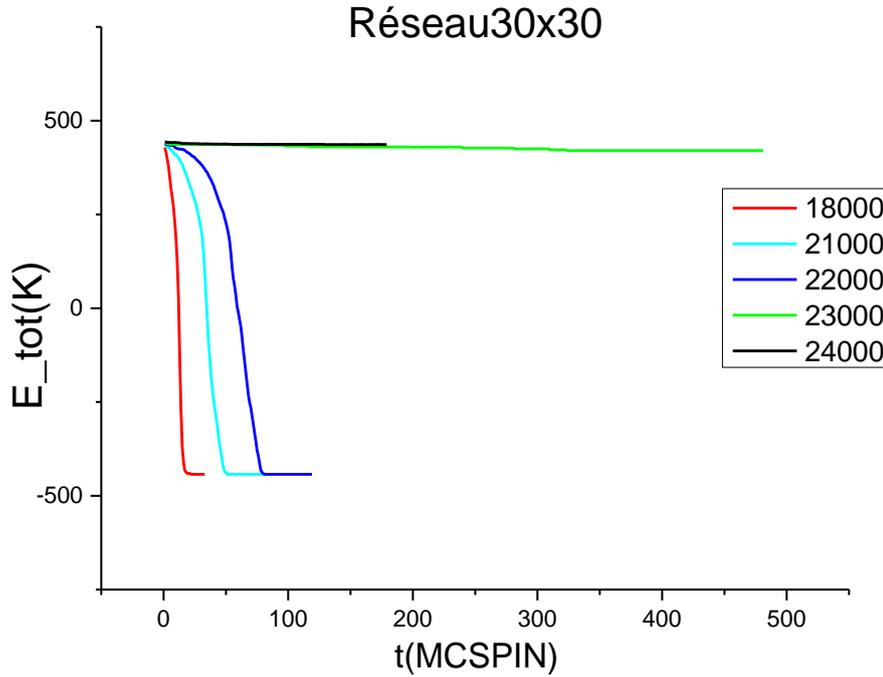


Figure 3 : Variation de l'énergie totale en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

Rappel :

$$V_{\text{élec}} = \sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - \mathbf{K}_B \mathbf{T} \mathbf{l} \mathbf{n} \mathbf{g}) \sigma_i$$

$$V_{\text{élas}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{nn} \frac{A}{2} [\mathbf{r}(i, J | i', J') - \mathbf{R}_0, \mathbf{nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 + \sum_{nnn} \frac{B}{2} [\mathbf{r}(i, J | i', J') - \mathbf{R}_0, \mathbf{nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right]$$

D'après ces deux équations ci-dessus, quelles que soient la position et la constante élastique choisie l'énergie élastique reste positive. La seule équation qui peut donner une valeur négative lorsqu'on n'est à l'état bas spin est celle de l'énergie électronique ($V_{\text{élec}}$) : car l'aimantation $\sigma_i = -1$ à l'état bas spin.

Les figures 1, 2 et 3 montrent une énergie totale du système subdivisée comme suite.

- $V_{\text{élec}} < V_{\text{élas}}$: représente la partie supérieure positive.
- $V_{\text{élec}} = V_{\text{élas}}$: représente la valeur 0.
- $V_{\text{élec}} > V_{\text{élas}}$: représente la partie inférieure négative.

Remarque : Pour les réseaux 10x10 et 60x40 l'énergie totale est positive pour la constante ($k_{\text{élas}} = 24000$) quel que soit le temps Monté Carlo permis. Contrairement aux autres ($k_{\text{élas}} < 24000$) qui avec le temps Monté Carlo devient négative. Il est donc vrai qu'à partir

de ($k_{\text{élas}} = 24000$) l'énergie électronique demeure inférieure à l'énergie élastique ($V_{\text{élec}} < V_{\text{élas}}$) quel que soit le niveau de spin.

Alors que pour le réseau 30x30 la constante élastique ($k_{\text{élas}} = 23000$) suffit pour observer tout ce qui vient d'être dit. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la coopérativité du réseau.

Annexe 2 : relaxation des réseaux 30x20 et 20x30

❖ Distance moyenne du réseau 30x20

La distance moyenne entre molécules voisines est fonction de l'état de spin de ces réseaux. Ce qui explique cette ressemblance entre leur relaxation.

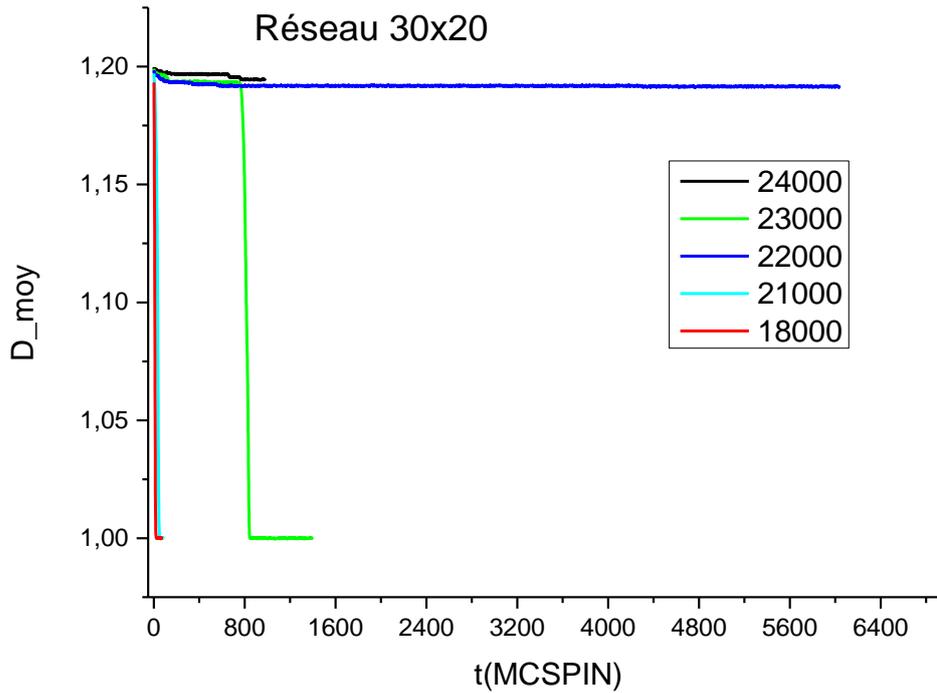


Figure 4 : Variation de la distance moyenne en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

❖ Energie Elastique des réseaux 30x20 et 20x30

L'équation (I.10) cf. chapitre I, montre que plus la constante élastique k_{elas} qui lie les premiers et les seconds voisin (là-bas représenté respectivement par A et B) est élevée plus l'énergie entre les deux états de spin est élevée.

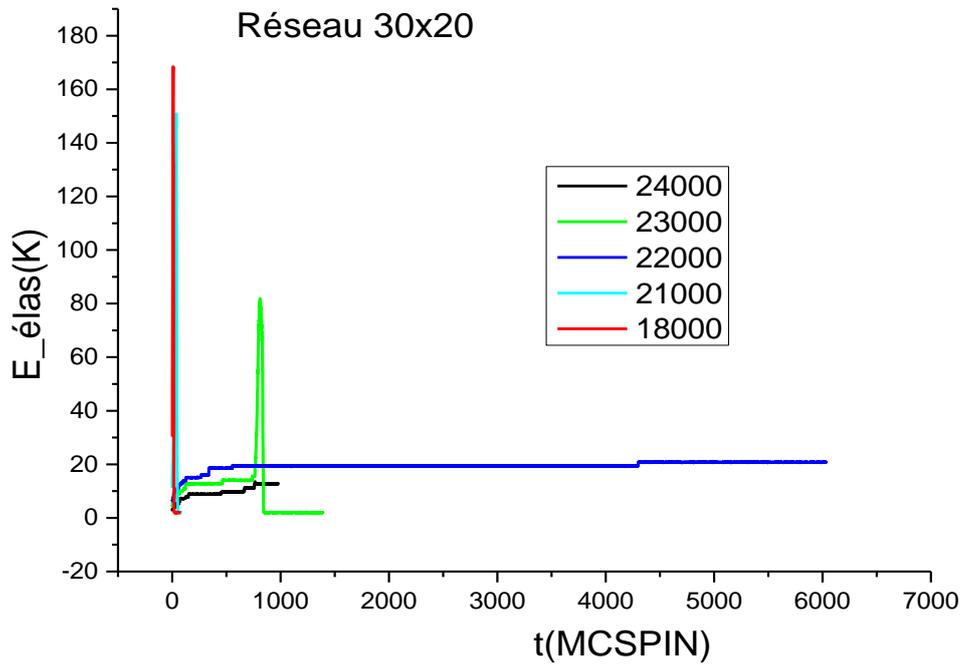


Figure 2: Variation de l'énergie élastique en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

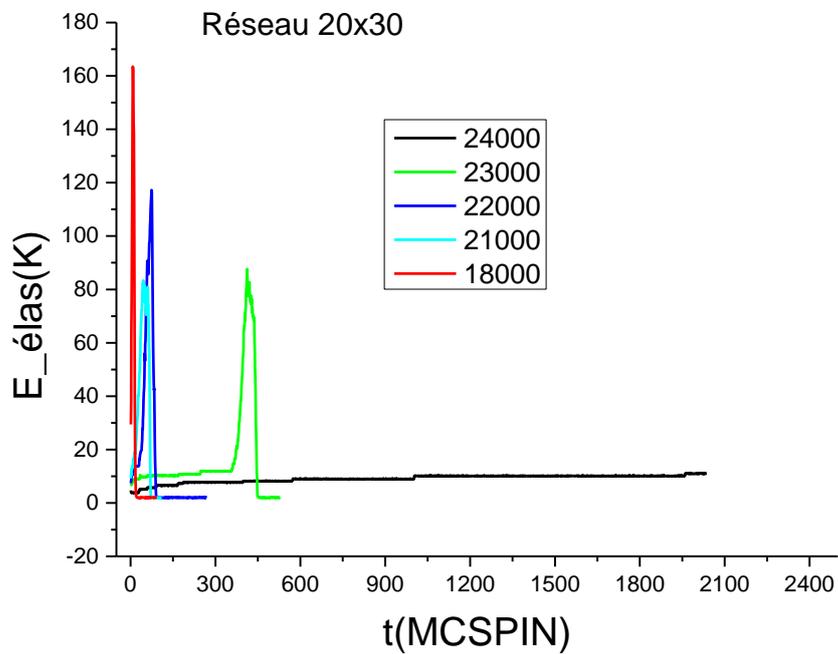


Figure 3: Variation de l'énergie élastique en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

Normalement si la barrière est assez importante pour que le système ne peut plus reprendre sa forme naturelle pour la constante élastique $k_{élas} = 22000$ alors le songe de voir le contraire pour $k_{élas} = 23000$ ne devrait pas être permis. Or la **figure 4** du réseau **30x20** montre un retour à la forme normale du réseau pour la constante élastique $k_{élas} = 23000$ et non pas pour la constante élastique $k_{élas} = 22000$.

Idem pour la **figure 5** du réseau **20x30** où il est noté une incohérence sur la valeur du pic de l'énergie pour les constantes élastiques $k_{élas} = 21000$ avec ($E_{élas} \approx 80$ K) et $k_{élas} = 22000$ avec ($E_{élas} \approx 120$ K). Car plus la constante élastique entre les premiers et seconds voisins est élevée plus les liaisons entre ces derniers est rigides.

Le seul paramètre inexploité ici et qui pourrait expliquer ce comportement des réseaux est la façon dont l'énergie est dissipée dans le réseau.

❖ Énergie totale du réseau 30x20

Voici la variation de l'énergie totale des réseaux $N_x N_y 30 \times 20$ pendant un temps Monté Carlo. Même explication que dans que dans les figures 1 ,2,3.

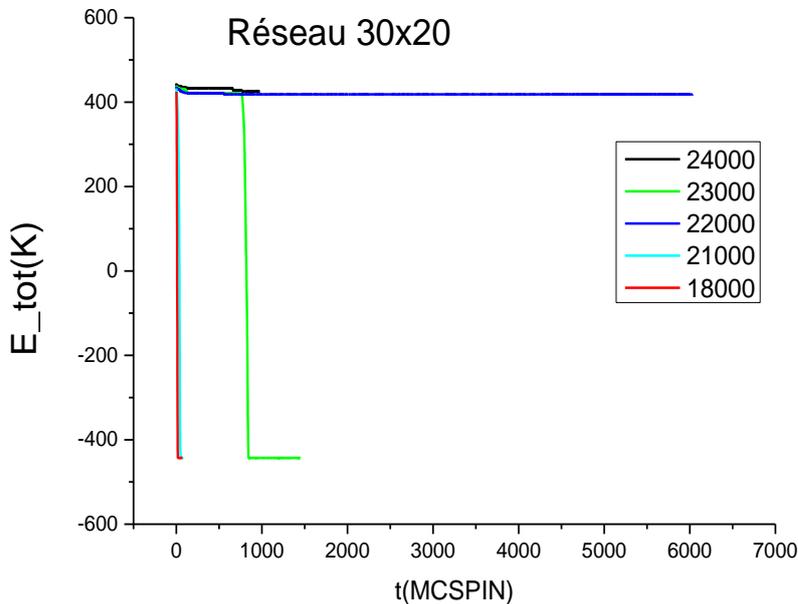


Figure 4: Variation de l'énergie totale en fonction du temps Monté Carlo (MCSPIN).

References:

- [1] S. Zheng, M. A. Siegler, J. Sánchez Costa, W. Fu, et S. Bonnet, « Effect of Metal Dilution on the Thermal Spin Transition of $[\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, n° 5-6, p. 1033-1042, févr. 2013, doi: 10.1002/ejic.201201183.
- [2] M. Sy, « Etude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermo- et photo-induits et de l'auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin », *Thèse*, 2016.
- [3] R. Traiche, H. Oubouchou, et K. Boukheddaden, « Elastic Modeling of Two-Step Transitions in Sterically Frustrated 1D Binuclear Spin-Crossover Chains », *Symmetry*, vol. 13, n° 10, p. 1836, oct. 2021, doi: 10.3390/sym13101836.
- [4] R. Azouani, « THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13 », 2010.
- [5] H. Shepherd *et al.*, « Pressure-induced two-step spin transition with structural symmetry breaking: X-ray diffraction, magnetic, and Raman studies », *Phys Rev B*, vol. 84, oct. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.144107.
- [6] Y. Garcia, V. Niel, M. Muñoz, et J. Real, « Spin crossover in 1D, 2D and 3D polymeric Fe(II) networks », in *Topics in current chemistry*, vol. 233, 2004, p. 229-257. doi: 10.1007/b95408.
- [7] D. Gatteschi, « Preface », *Proc. 11th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2008*, vol. 28, n° 9, p. 1595, juin 2009, doi: 10.1016/j.poly.2009.05.046.
- [8] « IFC (Inside Front Cover/Editorial Board page) », *Proc. 11th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2008*, vol. 28, n° 9, p. IFC, juin 2009, doi: 10.1016/S0277-5387(09)00326-X.
- [9] « prelims, contents pages », *Proc. 11th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2008*, vol. 28, n° 9, p. iii-xxvi, juin 2009, doi: 10.1016/S0277-5387(09)00328-3.
- [10] M. Camara « Étude théorique des comportements spatiotemporels dans les monocristaux à transition spin et recherche de comportement d'auto-organisation dans les cristaux commutables », *Mémoire*, 2021.
- [11] « pericles_1521376515.txt ».
- [12] « PubMed_Timeline_Results_by_Year.csv ».
- [13] D. FEDAOUI, Y. Bouhadja, A. Kaiba, P. Guionneau, J.-F. Létard, et 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 », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, p. 1022-1026, mars 2008, doi: 10.1002/ejic.200700708.

- [14] M. Sorai et S. Seki, « Phonon coupled cooperative low-spin 1A₁high-spin 5T₂ transition in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] crystals », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 35, n° 4, p. 555-570, janv. 1974, doi: 10.1016/S0022-3697(74)80010-7.
- [15] H. G. Drickamer et C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1973. doi: 10.1007/978-94-011-6896-0.
- [16] K. and Sy, M., Direct Optical Microscopy Observation of Photo-Induced Effects and Thermal Relaxation in a Spin Crossover Single Crystal. *Curr. Inorg. Chem.*, 2016. 6(1): p. 40-48.] [19]« Qu'est-ce que la méthode Monte Carlo ? » <https://careerfoundry.com/en/blog/dataanalytics/monte-carlo-method/> (consulté le 25 octobre 2022).
- [17] « Qu'est-ce que la méthode Monte Carlo ? » <https://careerfoundry.com/en/blog/dataanalytics/monte-carlo-method/> (consulté le 25 octobre 2022).
- [18] F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6 ed. Paris: Dunod, 2004.
- [19] « Algorithme de Metropolis-Hastings », *Wikipédia*. 14 octobre 2022. Consulté le: 24 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Algorithme_de_Metropolis-Hastings&oldid=197772189
- [20] *Curr. Inorg. Chem.*, « Microscopy Observation of Photo-Induced Effects and Thermal Relaxation in a Spin Crossover Single Crystal ». 2016.
- [21] E. M. Hernández *et al.*, « Spatially Resolved Investigation and Control of the Bistability in Single Crystals of the [Fe(bbpy)₂(NCS)₂] Spin Crossover Complex », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 48, p. 27608-27617, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10258.
- [22] F. Varret, C. Chong, A. Goujon, et K. Boukheddaden, « Light-induced phase separation (LIPS) in [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ spin-crossover single crystals: Experimental data revisited through optical microscope investigation », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 148, p. 012036, févr. 2009, doi: 10.1088/1742-6596/148/1/012036.
- [23] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, et F. Varret, « Total free energy of a spin-crossover molecular system », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 18, p. 184106, nov. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.184106.

