



GEMaC

Groupe d'Étude de la Matière Condensée

MODÉLISATION ET VISUALISATION DE LA DYNAMIQUE SPATIOTEMPORELLE DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES À TRANSITION DE SPIN

Présentée par Mamadou Ndiaye

thèse dirigée par Monsieur Kamel Boukheddaden et Monsieur Bassirou Lo

Ce manuscrit de thèse concerne l'étude de la transition de spin des matériaux moléculaires commutables. Des modélisations de type Monte Carlo (MC) Metropolis basées sur une description électro-élastique du phénomène de la transition de spin sont réalisées en rapport avec les études expérimentales de microscopie optique sur monocristal unique. Les résultats des simulations MC menées sur l'étude des propriétés thermodynamiques des systèmes 2D ont permis de mettre en évidence (i) des transitions de spin du 1er ordre avec une large hystérésis attribuée aux effets élastiques à longue portée, (ii) une hystérésis asymétrique avec une double transition uniquement sur la

branche de refroidissement ou seulement sur la branche de chauffage liées à l'existence d'une frustration élastique discriminante dans le réseau agissant en cours de transition. Les doubles transitions avec un plateau intermédiaire montrent une auto-organisation des états de spin sous forme de chaînes attribuée à l'établissement d'interactions élastiques antagonistes et directionnelles dans le réseau. L'analyse de la transformation dans le plateau au cours du refroidissement, en considérant deux sous-réseaux de spins A et B du réseau initial, démontre que le processus élastique qui gouverne l'organisation spatiale des états de spin est accompagné par une brisure de symétrie. Par ailleurs, des effets cinétiques sont mis en évidence au cours de la transition thermique, conduisant dans certains cas bien déterminés, à des états de spin piégés à basse température qui débouchent sur des transitions de spin incomplètes. Une nouvelle approche de type champ moyen du modèle électro-élastique basée sur un traitement homogène de la partie élastique qui sépare les échelles de temps des degrés de liberté de spin et d'espace analogue à l'approximation de Born-Oppenheimer, permettant de résoudre analytiquement la partie élastique, a été mise en oeuvre. La résolution du modèle homogène par MC a permis de reproduire certains résultats expérimentaux, notamment celui lié aux transitions de spin multi-étapes composées de deux, trois ou quatre étapes. Des auto-organisations des états de spin au niveau des plateaux, sous forme de structures antiferroélastiques en damier ou en bande constituées d'une alternance de chaînes HS et BS ferroélastiques ou d'une alternance de chaînes HS (ou BS) ferro et anti-ferroélastiques, ont été mises en évidence. Ce modèle de type Ising, qui génère des interactions ferro à longue portée et antiferroélastique à courte portée, a aussi permis de reproduire l'existence d'un état bas spin stable caché observé dans certains composés à transition de spin, et révélé par irradiation dans le proche Infra-rouge ou en appliquant une pression. Nous nous sommes aussi intéressés à la physique des états stables cachés révélés dans le composé $[\text{Fe}(\text{2-pyzt})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par mesures photomagnétiques et par microscopie optique sous éclairage. Nous avons ainsi étendu le modèle électroélastique pour inclure l'effet de la lumière dans les taux de transition du processus MC et réussi à simuler à la fois l'effet LIESST (light induced excited spin states trapping) inverse ainsi que l'effet LITH (light induced thermal hysteresis) observés expérimentalement. En outre, le modèle électroélastique a aussi été étendu aux effets de pression permettant d'expliquer de nombreux comportements expérimentaux inhabituels dont l'origine physique fait encore débat. Ces comportements associés à la force des interactions élastiques mises en jeu, s'accompagnent d'une augmentation linéaire de la température de transition sous l'effet de la pression attribuée à l'augmentation de l'énergie du champ de ligand renormalisé par la pression. Le caractère général du modèle permet par ailleurs le traitement des cas de pressions axiales et isotropes, ce qui constitue une première dans la thématique à transition de spin.

```

/**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4;
mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-
signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math";
panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-
pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-
family:Calibri; panose-1:2 15 5 2 2 2 4 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:
auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-520092929 1073786111 9 0 415 0;} /*
Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no;
mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin-top:0cm; margin-right:0cm; margin-
bottom:10.0pt; margin-left:0cm; line-height:115%; mso-pagination:none; font-size:11.0pt;
font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-
fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:
Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-
bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.
MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-
ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:
Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-
theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin;
mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-
language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoPapDefault {mso-style-type:export-
only; margin-bottom:10.0pt; line-height:115%; mso-pagination:none;}@page
WordSection1 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 0cm 51.0pt; mso-header-
margin:37.45pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:
WordSection1;}@page WordSection2 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 14.0pt
52.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:0cm; mso-paper-source:0;}div.
WordSection2 {page:WordSection2;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-
family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:
auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}
@font-face {font-family:Times; panose-1:2 0 5 0 0 0 0 0 0 0; mso-font-charset:0; mso-
generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:3 0 0 0 1 0;}@font-
face {font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-font-charset:78; mso-
generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145
1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5

```

4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family: Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family: Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明 朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family: Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font: minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0 pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:

minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/