

UNIVERSITE DE VERSAILLES ST QUENTIN EN YVELINES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE
VERSAILLES SAINT QUENTIN EN YVELINES

Spécialité : Physique

par

Aurelian ROTARU

SUJET :

**Etude théorique et expérimentale de l'effet de la pression
et de la taille sur des composés bistables: comportement
thermique et étude de la relaxation**

Présentée et soutenue publiquement le 24 juillet 2009

Devant le jury composé de :

Dr. Azzedine Bousseksou	LCC, CNRS, Toulouse	<i>Rapporteur</i>
Dr. Marie-Laure Boillot	ICMMO, Orsay	<i>Examineur</i>
Prof. Bernard Clerjaud	Univ. Paris VI, Paris	<i>Examineur</i>
Dr. Epiphane Codjovi	GEMaC, Versailles	<i>Examineur</i>
Dr. Jean-François Létard	ICMCB, CNRS, Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
Prof. Jorge Linares	UVSQ, Versailles	<i>Directeur de thèse</i>
Prof. Alexandru Stancu	Univ. Al.I.Cuza, Iasi	<i>Co-directeur de thèse</i>
Prof. François Varret	UVSQ, Versailles	<i>Examineur</i>

A mes parents
A mon frère

Remerciements

La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule, et je remercie Mr le Professeur Pierre Galtier de m'avoir accueilli au sein du laboratoire Groupe d'Etude de la Matière Condensée en tant que Directeur du laboratoire où j'ai pu travailler dans de bonnes conditions.

J'ai eu la chance d'effectuer ma thèse sous la direction d'un encadrant attentif et de grand talent pédagogique. Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse, Professeur Jorge Linares, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe des Solides Photocommutables du GEMaC. Je lui suis sincèrement profondément reconnaissant pour sa patience, pour tout le temps qu'il m'a consacré, pour ces connaissances qu'il a su me les transmettre et pour sa confiance en moi, qui m'a toujours motivé.

Ma profonde gratitude va aussi au Professeur Alexandru Stancu, co-directeur de thèse, pour m'avoir initié à l'activité de la recherche, pour sa disponibilité, pour ses conseils et pour la liberté de travail qu'il m'a laissée.

Je remercie vivement le Professeur François Varret pour le temps qu'il m'a consacré, son investissement personnel, son expertise, ses encouragements, ses conseils pertinents, son soutien dans les épreuves et pas dernièrement, d'avoir aimablement accepté de participer au jury de soutenance en tant que examinateur. Pour cela je lui dois une grande reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Azzedine Bousseksou, Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse et à Jean-François Létard, Directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Mr. le Professeur Bernard Clerjaud de l'Université Paris VI et à Marie-Laure Boillot, Chargée de Recherche au l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Epiphane Codjovi avec qui j'ai souvent travaillé sur les aspects expérimentaux et pour l'amélioration de la manip de réflectivité diffuse sous pression. Je veux aussi remercier Professeur Kamel Boukheddaden pour les discussions enrichissantes qui m'ont permis à mieux comprendre les différents aspects théoriques de la transition de spin. Mes remerciements vont aussi à Isabelle Maurin pour les discussions sur la théorie de Kubelka-Munk et pour son amitié.

Je remercie vivement le Professeur Jamil Nasser pour les discussions enrichissantes sur le modèle « couplage atome-phonon ».

Lorsque l'on a la chance de travailler sur un sujet aussi pluridisciplinaire, cela nous amène à collaborer avec des équipes de recherche complémentaires. Dans ce cadre, je tiens à remercier le Professeur Yann Garcia et Marinela Dirtu, d'abord pour les discussions enthousiastes que nous avons pu avoir, ensuite pour son accueil au sein de son laboratoire. Mes remerciements vont aussi à Gabor Molnar, Lionel Rechinat, Lionel Salmon, Cédric Desplanches, Corine Mathonière, Philippe Guionneau, Céline Etrillard pour l'accueil chaleureux au sein des laboratoires LCC de Toulouse et ICMCB de Bordeaux.

J'exprime mes remerciements à Radu pour m'avoir accompagné dès mes premiers jours à Versailles, pour les week-ends passés ensemble, pour les discussions qui souvent se finissait le matin ; ses conseils ont toujours été bienvenus.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du GEMaC avec qui j'ai passé des moments très agréables pendant cette période: Danièle, Christian, Davy, Mourad, Julien, Wafaa, Hervé, Guillaume, Soria, Anca, Haritosh, Gaëlle, Ikbel, Ali

Enfin, je remercie à mes collègues du group du magnétisme de la Faculté de Physique d'Iasi : Cristian (merci infiniment pour ton aide administratif), Cristina, Lavinia, Mihai, Dr. Cristian Enachescu, Dr. Laurentiu Stoleriu, Dr. Ioan Dumitru, Dr. Petronel Postolache qui m'ont entouré d'une atmosphère particulièrement chaleureuse pendant les périodes passées en Roumanie.

Même de loin j'ai toujours eu mes parents à mes côtés. Je veux les remercier pour leur soutien inconditionnel et pour leur dévouement pour leur famille.

Je veux adresser un très grand merci à mon frère (et à Gabriela), qui m'a toujours soutenu dès le premier jour de mon parcours universitaire. C'est grâce à (et pas à cause de...) lui que je me suis dirigé vers la Physique.

Table des matières

Introduction générale.....	3
Chapitre 1. Généralités sur les composés à transition de spin.....	5
1.1 Historique.....	7
1.2 Origine physique du phénomène.....	8
1.2.1 Transition de spin et champ de ligand.....	8
1.3 Perturbations entraînant une conversion de spin.....	11
1.3.1 Transition de spin induite par la température. Différents types de transition.....	11
1.3.2 Transition de spin induite par la pression.....	12
1.3.3 Transition de spin induite par la lumière.....	13
1.3.3.1 L'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping).....	13
1.3.3.2 L'effet LD-LISC (Ligand Driven Light-Induced Spin Crossover).....	15
1.3.4 Transition de spin induite par le champ magnétique.....	16
1.4 Modèles décrivant le phénomène de transition de spin.....	16
1.4.1 Approche chronologique.....	16
1.4.2 Modèle de Slichter et Drickamer.....	19
1.4.3 Modèle de Sorai et Seki.....	21
1.4.4 Modèle de type Ising.....	22
1.5 Résumé.....	24
Références.....	25
Chapitre 2. Extension du modèle « couplage atome-phonon ».....	33
2.1 Introduction.....	35
2.2 Le modèle “couplage atome-phonon”.....	35
2.2.1 Hamiltonien du système.....	36
2.3 Approximation du champ moyen.....	38
2.3.1 La constante élastique effective.....	38
2.3.2 Quelques résultats du modèle. Hystérésis thermique spontané.....	39
2.3.3 L'effet de taille.....	40
2.3.4 Systèmes dilués.....	42
2.3.5 L'effet de la pression.....	45
2.3.6 Etats excités métastables.....	52
2.3.7 Etude du processus de relaxation à basse température.....	54
2.3.8 Hystérésis thermique induite par la lumière.....	62
2.4 Monte Carlo Metropolis.....	65
2.5 Conclusions.....	69
Références.....	70
Chapitre 3. Techniques expérimentales d'étude des complexes à transition de spin.....	73
3.1 Introduction.....	75
3.2 Mesures magnétiques.....	75
3.2.1 Les différents comportements magnétiques.....	75
3.2.1.1 Le diamagnétisme.....	76
3.2.1.2 Le paramagnétisme.....	76
3.2.1.3 La formule de Van Vleck.....	76
3.3 Spectrométrie Mössbauer.....	79
3.3.1 Interactions hyperfines.....	79
3.3.1.1 Interaction monopolaire électrique: déplacement isomérique (δ).....	79
3.3.1.2 Interaction quadripolaire électrique : séparation quadripolaire (effet de forme).....	80
3.3.1.3 Interaction dipolaire magnétique: champ magnétique effectif.....	80
3.3.2 Facteur Lamb-Mössbauer.....	81

3.4 Mesures DSC.....	82
3.5 Réflectivité diffuse.....	83
3.5.1 Installation expérimentale	83
3.5.2 Modèle de Kubelka-Munk.....	86
3.6 Mesures spectroscopiques vibrationnelles	89
3.7 Spectrophotométrie.....	89
3.8 Ellipsométrie.....	89
3.9 Mesures cristallographiques.....	89
Chapitre 4. L'effet d'une pression externe sur les solides moléculaires à transition de spin. .	93
4.1 Introduction	95
4.2 L'effet de la pression sur les paramètres physiques dans les solides moléculaire à transition de spin.....	97
4.2.1 Modèle de Preisach	97
4.2.2 Méthode du diagramme FORC (First Order Revesal Curves)	98
4.2.3 Mesure expérimentale des FORCs.....	100
4.2.4 Analyse statistique des diagrammes FORC	106
4.2.5 Etude des cycles mineurs.....	110
4.3 Transition de phase cristallographique induite par la pression	114
4.3.1 Polymorphisme en $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	114
4.3.2 Mesures de réflectance sous pression	115
4.3.3 Interprétation des résultats expérimentaux	116
4.3.4 Comparaison avec les mesures magnétiques.....	118
4.3.5 Identification de la phase induite par la pression.....	120
4.3.6 Comportement du Polymorphe II sous une pression externe.....	120
4.4 Conclusions	124
Références.....	125
Chapitre 5. Etude de l'effet des contre-anions dans le composé 1D $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Anion}\cdot n\text{H}_2\text{O}$: pression interne.	129
5.1 Introduction	131
5.2 Synthèse des complexes.....	131
5.3 Analyse des propriétés physiques.....	131
5.3.1 Mesures magnétiques	131
5.3.2 Spectroscopie Mössbauer	134
5.3.3 Calcul de la température de Debye à partir des données Mössbauer.....	140
5.3.4 Mesures calorimétriques.....	146
5.3.5 Mesures de réflectivité diffuse sous pression hydrostatique	148
5.4 Estimation de la pression interne induite par l'introduction des anions de tailles différentes entre les chaînes des molécules.....	149
5.5 Conclusions	150
Références.....	152
Chapitre 6. Etude de l'effet de la taille dans les systèmes de nanoparticules.....	153
6.1 Introduction	155
6.2. Microscopie électronique. Etat d'agrégation et distribution de taille.....	156
6.3 Mesures magnétiques. Courbes et analyses FORC.	158
6.4 Distribution en diamètre et effets en volume	161
6.5 Analyse par quantiles et relation diamètre/coercivité.....	163
6.6 Les variations de la coercivité et du bias en fonction de la taille des nanoparticules..	164
6.7 Conclusions	166
Références.....	168
Conclusions générales	169

Introduction générale

La miniaturisation des systèmes constitue un enjeu majeur dans le développement actuel des technologies électroniques et informatiques. Le traitement et le stockage d'une quantité de l'information toujours plus importante exigent de réduire la taille des dispositifs voués à ces activités. Cependant, la miniaturisation de l'électronique traditionnelle ne peut se poursuivre que jusqu'à une certaine échelle, non seulement pour des raisons techniques de fabrication, mais aussi parce que la physique des phénomènes mis en jeu est modifiée quand les systèmes atteignent une taille trop faible. C'est dans ce contexte que l'électronique moléculaire s'est imposée comme thématique aux riches potentialités. Dans cette optique, les composés à transition de spin présentent des potentialités intéressantes. Ces matériaux ont la caractéristique de pouvoir exister dans deux états différents. De plus, la commutation d'un état à l'autre est réalisable à l'aide d'une perturbation extérieure (lumière, température, pression), des propriétés comme thermo-, photo-, piezo- et magnétochromisme étant associées à cette commutation. Pourtant la nature des processus physiques qui ont lieu au sein d'un tel système n'est pas encore complètement comprise.

Dans le travail que nous rapportons dans ce mémoire, nous nous sommes penchés sur l'étude de l'effet d'une pression externe/interne, ainsi que de la réduction de la taille sur les propriétés hystériques des solides moléculaires à transition de spin.

Le premier chapitre de cette thèse est dédié à une présentation générale des composés à transition de spin. Nous faisons une courte révision des différents types de transitions, ainsi qu'un bref passage en revue des principaux modèles proposés pour la caractérisation des composés à transition de spin.

Dans le deuxième chapitre nous présentons une étude théorique consacrée à la description des différents comportements des solides à transition de spin, dans la base du modèle « couplage atome-phonon ». Nous avons étendu l'applicabilité de ce modèle afin de décrire le processus de photo-excitation observé à basse température (LIESST), le processus de relaxation, l'hystérésis thermique induite par la lumière (LITH), l'effet de la pression et de la taille.

Le troisième chapitre est consacré à une brève présentation de techniques expérimentales de mesure utilisées lors de nos études.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet de la pression sur les solides à transition de spin. En utilisant la méthode du diagramme FORC nous avons étudié l'effet de la

pression sur les paramètres physiques caractéristiques aux CTS. Cette étude a été complétée soigneusement par l'étude de l'effet de la pression sur les interactions entre domaines, par l'étude des cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes, à différentes pressions. L'étude a été faite sur le solide à transition de spin $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$, et sur son homologue dilué $[Fe_{0.6}Zn_{0.4}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$. Toujours dans cette section, nous avons élucidé la nature de la phase cristallographique induite par la pression dans le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ Polymorphe I.

Dans le cinquième chapitre nous présentons l'étude de l'effet des contre-anions dans les composés 1D $[Fe(NH_2trz)_3]Anion \cdot nH_2O$ (Anion= Ti, Sn, Zr, Ge, Ta), où une méthode d'évaluation de la pression interne induite par les anions de différentes tailles insérés entre les chaînes de molécules, a été proposée.

Le sixième chapitre a été dédié à l'étude de l'effet de la taille dans les systèmes des nanoparticules du composé à transition de spin $[Fe(NH_2-trz)_3](Br)_2 \cdot 3H_2O \cdot 0.03(\text{surfactant})$. A ce sujet nous proposons une nouvelle technique qui permet de trouver la dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la taille du système, en partant d'une distribution de taille quelconque.

Chapitre 1.

Généralités sur les composés à transition de spin.

Chapitre 1. Généralités sur les composés à transition de spin.....	5
1.1 Historique.....	7
1.2 Origine physique du phénomène.....	8
1.2.1 Transition de spin et champ de ligand.....	8
1.3 Perturbations entraînant une conversion de spin.....	11
1.3.1 Transition de spin induite par la température. Différents types de transition.....	11
1.3.2 Transition de spin induite par la pression.....	12
1.3.3 Transition de spin induite par la lumière.....	13
1.3.3.1 L'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping).....	13
1.3.3.2 L'effet LD-LISC (Ligand Driven Light-Induced Spin Crossover).....	15
1.3.4 Transition de spin induite par le champ magnétique.....	16
1.4 Modèles décrivant le phénomène de transition de spin.....	16
1.4.1 Approche chronologique.....	16
1.4.2 Modèle de Slichter et Drickamer.....	19
1.4.3 Modèle de Sorai et Seki.....	21
1.4.4 Modèle de type Ising.....	22
1.5 Résumé.....	24
Références.....	25

1.1 Historique

Le phénomène de transition de spin a été observé pour la première fois au début des années trente par L. Cambi et L. Szegö, lors de l'étude de l'évolution en température de la susceptibilité magnétique d'une série de composés du Fe(III) ($3d^5$) avec des ligands dithiocarbamate [1-3]. Ce n'est que trente ans plus tard que le premier complexe à transition de spin du Fe(II) fut découvert [4-24]. Toutefois, ce n'est qu'en 1956 que la notion d'équilibre de spin, fut évoquée [25]. En 1959, C.J. Ballhausen et A.D. Liehr justifient l'équilibre de spin de certains complexes à base de Ni(II) par l'écart énergétique des niveaux doublet et triplet de la couche 3d [26]. Ils prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par peuplement de Boltzmann de l'état triplet sous l'effet de la température. Une telle conversion a été mise en évidence en 1961 par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [27]. De nos jours, ce changement de l'état de spin a été observé pour une grande série de complexes à base d'ions de métaux de transition avec une configuration électronique $3d^4$ - $3d^7$. Par exemple: composés à base de Co(II) ($3d^7$) [28-32], Mn(III)($3d^4$) [33-36], Mn(II)($3d^5$) [37-42], Cr(II)($3d^4$) [43-45], et de Co(III)($3d^6$) [46-50].

La notion de croisement de spin (spin crossover) fut introduite au cours de l'année 1964 [51]. Un changement de spin est proposé lorsque le champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales 3d. La plupart des études des complexes à transition de spin à l'état solide ont été faites sur les complexes à base de Fe(II). Leur importance pourrait être différemment justifiée. L'une des raisons concerne les propriétés magnétiques dans les deux états de spin. La transition de spin des complexes octaédriques du Fe(II) a lieu entre un état bas spin diamagnétique est un état haut spin ferromagnétique, ce qui rend plus facile la détection de la transition. Par ailleurs, la modification d'un signal dia/paramagnétique, présente un grand intérêt dans l'électronique moléculaire où des opérations logiques de type binaire 0-1 pourront être effectuées à l'échelle moléculaire. Un autre atout est la présence d'une transition discontinue accompagnée par un cycle d'hystérésis, attribué à la présence de fortes interactions au sein du solide. Une telle propriété, connue dans la littérature sous le nom de coopérativité est très importante dans le stockage de l'information. La notion de coopérativité sera plus amplement détaillée dans les chapitres suivants. Une troisième raison justifiant le grand nombre d'études réalisées sur les solides moléculaires à base de Fe(II) est liée au photomagnétisme. La commutation optique réversible par l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) avec une fatigabilité quasi-inexistante (transition électronique) en phase solide est une propriété

prometteuse dans l'électronique moléculaire. Les processus photo-induits seront présentés dans la *Section 1.3.3*. Enfin, un rôle très important dans la caractérisation des solides moléculaires à transition de spin est attribué au développement de la spectroscopie Mössbauer [52, 53], technique de caractérisation locale idéale pour ces édifices moléculaires.

Aujourd'hui, l'étude d'un tel type de complexe moléculaire est devenue un champ de recherche pluridisciplinaire, bénéficiant d'un panel très large de techniques de caractérisation, tel que: caractérisation structurale [54-60], mesures de susceptibilité magnétique, spectroscopie Raman [61-66], infrarouge et UV-visible [67-71], mesures calorimétriques [45, 72-76], de réflectance [77-79] et plus récemment, par ellipsométrie [80, 81] et microscopie optique [82].

Au fil des années une véritable école internationale s'est créée impliquant des chimistes, des physico-chimistes et des physiciens de différentes régions du monde (Europe, Asie (notamment le Japon), Etats-Unis d'Amérique). Une attention spéciale a été accordée en Europe par la création à deux programmes de recherche par l'Union Européenne concernant les composés à transition de spin. Le premier programme a été créé dans la période 1997-2002 sous le nom de TOSS (Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States). Les résultats obtenus dans cette période ont été réunis dans trois volumes, qui servent maintenant de référence de base dans le domaine des transitions de spin [83]. Due au succès de ce réseau au début de l'année 2005 la Commission Européenne a décidé de financer un projet plus large, nommé MAGMANET, dans le cadre FP6, ayant comme domaine prioritaire : Nano-Technologies et Nano-Sciences, Matériaux Multifonctionnels basé sur la recherche fondamentale et appliquée. Ce projet est en cours pour quatre ans en impliquant plus de 20 groupes de recherche

1.2 Origine physique du phénomène

1.2.1 Transition de spin et champ de ligand

La plupart des études sont faites sur les complexes à bases du Fe(II) et c'est sur celui-ci que nous allons focaliser notre étude. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique d^6 , présentant cinq orbitales d dégénérées (voir figure 1.1). Placé dans un environnement de symétrie octaédrique (O_h), la dégénérescence est levée pour former des niveaux. Trois orbitales d appartiennent au niveau (t_{2g}), de plus basse énergie, et deux orbitales définissent le niveau (e_g).

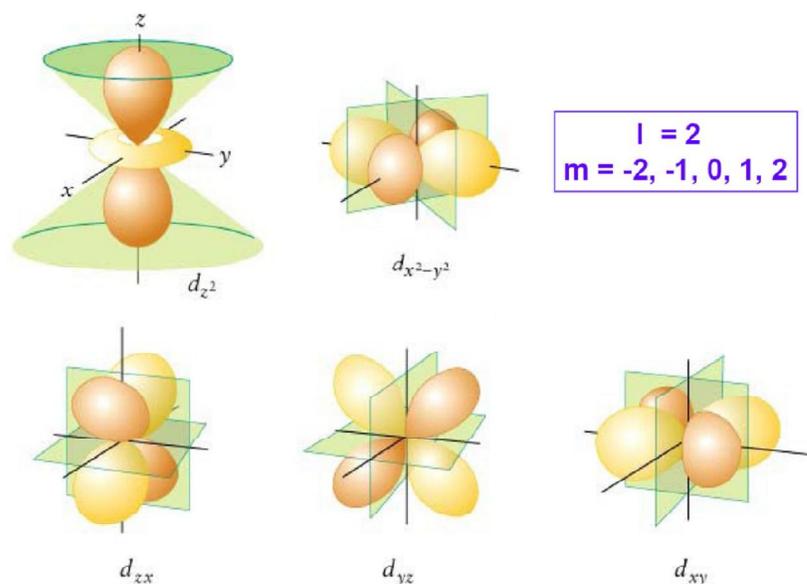


Fig 1.1 Les 5 orbitales 3d.

L'écart énergétique entre les niveaux (t_{2g}) et (e_g) est noté Δ ($10Dq$), paramètre directement relié à la force du champ de ligand. En fonction de l'intensité du champ de ligand (ou du Δ), les 6 électrons de l'ion Fe(II) peuvent se répartir de deux façons différentes (Figure 1.2).

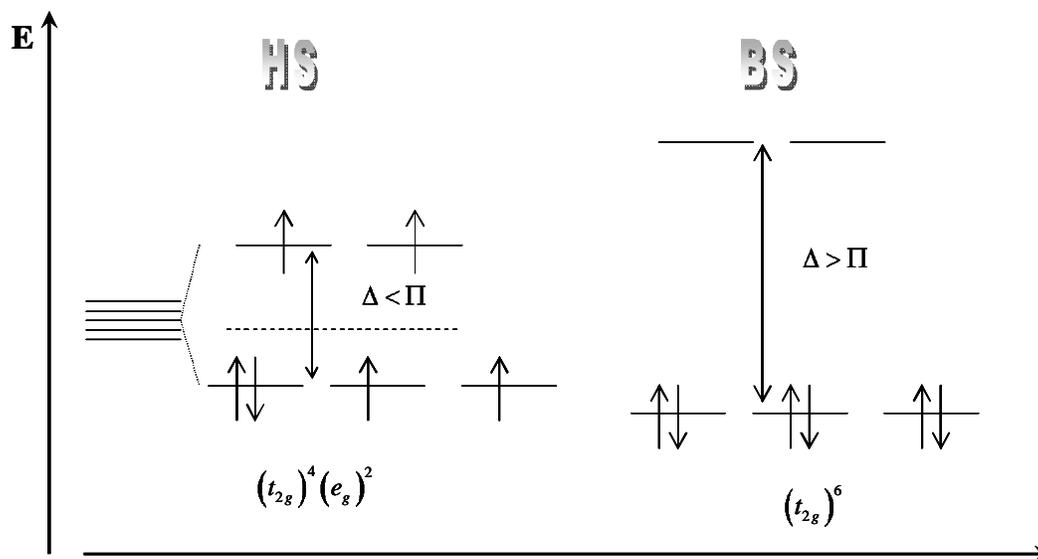


Fig. 1.2 Diagramme électronique des états HS et BS d'un ion Fe(II) dans un champ octaédrique de ligands

Dans le cas des ligands exerçant une faible influence sur les orbitales du métal, l'énergie d'appariement des électrons, Π , est supérieure à l'énergie du champ cristallin, Δ , les six électrons se répartissent alors sur les deux niveaux (t_{2g}) et (e_g) en remplissant le

maximum d'orbitales, en respectant la loi de Hund. Le moment total de spin atteint alors son maximum $S = 2$. A l'inverse, lorsque les ligands influencent fortement les orbitales du métal, l'énergie du champ cristallin Δ est trop forte par rapport à l'énergie d'appariement électronique et les six électrons s'apparient en violant la règle de Hund, occupant ainsi le triplet (t_{2g}) de plus basse énergie. Dans ce cas, le complexe est diamagnétique ($S = 0$).

Ces deux états sont appelés état Haut Spin (HS) ou spin fort pour le premier, de symétrie $^5T_{2g}$ et Bas Spin (BS) ou spin faible pour le second, de symétrie $^1A_{1g}$. Ainsi, en fonction de la valeur du champ de ligand et donc de la nature du complexe, l'ion Fe(II) sera dans l'un ou l'autre des deux états de spin. Lorsque les ligands dans le complexe produisent un champ cristallin intermédiaire, dont la valeur est typiquement proche de l'énergie d'appariement des électrons d, alors sous l'influence d'une contrainte extérieure telle qu'une variation de température, d'une pression externe, l'excitation par une onde électromagnétique ou encore sous l'application d'un champ magnétique intense, le système peut passer d'un état vers l'autre.

Dans le modèle du couplage de Russel-Saunders, la répulsion entre les électrons d d'un ion libre de métal de transition donne naissance à une série d'états caractérisés par leur moment orbital L et leur multiplicité de spin $2S + 1$, appelés les termes spectroscopiques, notés de la manière suivante ^{2S+1}L . Les énergies correspondantes aux termes spectroscopiques ont été calculées par Racah en fonction des trois paramètres A, B, C appelés ainsi les paramètres de Racah [84]. Ces paramètres sont utilisés dans le « fameux » diagramme de Tanabe-Sugano pour montrer l'éclatement des termes de l'ion métallique en fonction de la force d'un champ octaédrique de ligands [85, 86]. La figure suivante présente le diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion Fe(II) dans un champ octaédrique de ligand.

La faible différence d'énergie entre une configuration BS et HS explique le nombre restreint de composés à transition de spin par rapport à l'ensemble des complexes de coordination du Fe(II). Ceci explique également qu'une faible modification de la nature du composé, comme la modification du ligand, de l'anion ou du solvant bouleverse complètement, dans certain cas, les propriétés physiques (magnétiques, vibrationnelles, optiques, électriques, structurales) du complexe.

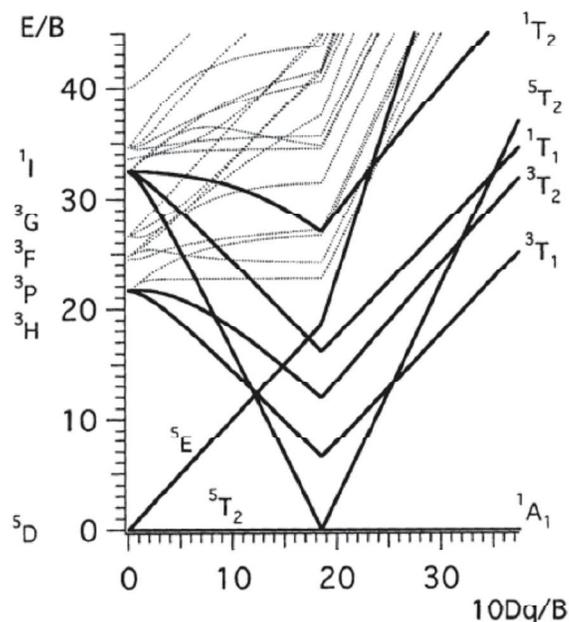


Fig.1.3 Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d⁶.

1.3 Perturbations entraînant une conversion de spin

Comme l'avons dit précédemment, le passage d'un état de spin vers l'autre état de spin peut se faire à l'aide d'une perturbation externe comme la température, la pression, une radiation électromagnétique, un champ magnétique. Dans la suite de ce chapitre seront présentés brièvement les différents types de transitions.

1.3.1 Transition de spin induite par la température. Différents types de transition.

La température est le premier et le plus utilisé des moyens d'induire une transition de spin, servant le plus souvent de référence pour les autres moyens d'inductions de la TS, comme nous le verrons par la suite. Les composés à transition de spin, en fonction du type et de l'intensité des interactions, présentent différents comportements magnétiques avec la variation de la température.

Les premiers systèmes observés présentaient une variation graduelle de la fraction de sites haut spin en fonction de la température, on parle dans ce cas d'une *conversion de spin*. L'allure de ces courbes peut s'expliquer par un peuplement thermique des états de spin selon une loi de Gibbs-Boltzmann.

En 1964, Baker et Bobonich observent une variation très brusque du moment magnétique avec la température pour le complexe [Fe(phen)₂(NCS)₂] en phase solide[87].

Cette transition ne s'explique pas par une loi de peuplement de type Boltzmann, car des interactions à longue portée entre les molécules qui transitent devraient être prises en compte.

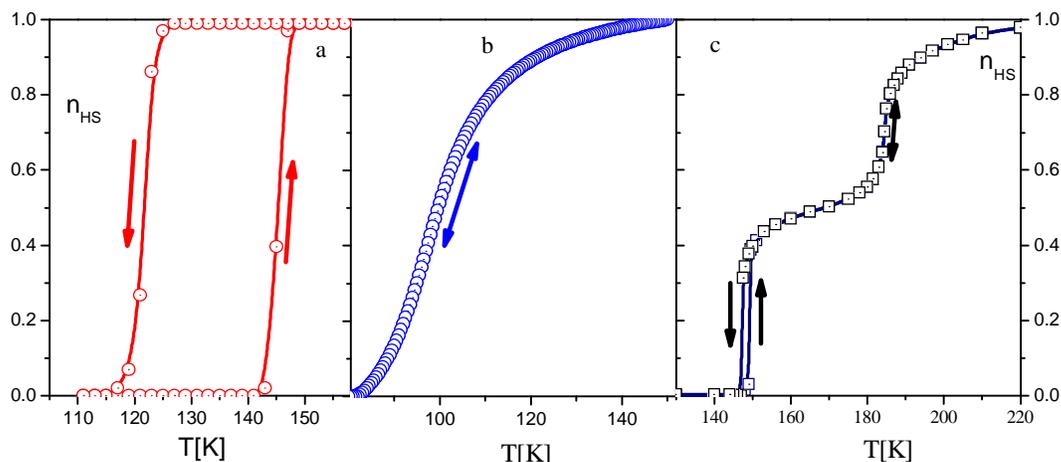


Fig. 1.4 Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. Avec hystérésis (a), graduelle (b), en deux étapes (c) (selon [88])

Comme nous l'avons préalablement mentionné, il existe une forte corrélation entre le comportement observé et l'intensité des interactions intermoléculaires [89, 90]. Une transition de spin graduelle correspond à des systèmes possédant de très faibles interactions ou à des systèmes fortement dilués (anions, métal, ligand). Chaque centre métallique subit alors le phénomène de transition de spin indépendamment de ses voisins. Les transitions avec hystérésis présentent un intérêt industriel considérable, par exemple, dans le stockage de l'information. La présence de l'hystérésis peut être associée à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du solide ou à un changement de phase cristallographique [91]. Dans ce dernier cas le système est appelé fortement coopératif. La troisième catégorie correspond à une transition en deux étapes. L'apparition du plateau est généralement liée à l'existence de deux sites cristallographiques différents dans le système [92-96]. Ces effets coopératifs se manifestent également lorsque la transition de spin est induite par la pression, le champ magnétique ou dans le processus de relaxation.

1.3.2 Transition de spin induite par la pression

La première étude de l'effet de la pression sur un CTS a été rapportée par Ewald en 1969 [97] sur un complexe à base de Co(II) en solution. Lorsque les CTS se trouvant en état HS sont comprimés, le champ de ligand autour du métal central est altéré au point que l'énergie de gap devient plus grande que l'énergie d'appariement donnant naissance à une

transition $HS \rightarrow BS$. Ce processus est bien décrit en utilisant le diagramme de configuration : énergie adiabatique en fonction de la distance métal-ligand.

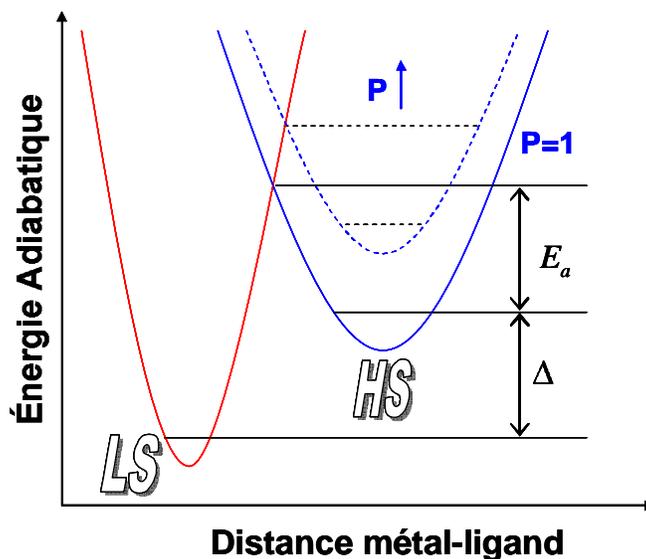


Fig. 1.5 L'effet de la pression sur le diagramme de configuration.

L'application d'une pression externe diminue les distances métal-ligands. Il est déjà connu que le champ de ligand est proportionnel à l'inverse de la distance métal-ligand à la puissance six, ainsi l'application d'une pression externe a le même effet que la substitution des ligands sur le métal central. Quand la pression est appliquée sur un tel système, soit à l'état solide, soit à l'état liquide, ces puits de potentiels peuvent bouger verticalement et horizontalement en modifiant l'état fondamental [79, 98-102].

Toutefois, il doit être noté que cette stabilisation de l'état BS n'est pas générale. Il a été démontré que la pression peut également induire une transition de l'état BS vers l'état HS en raison d'une variation de l'intensité de la liaison π sous pression [103].

L'application d'une pression sur un CTS peut avoir comme effet : la modification de la structure électronique [98], la modification de la structure cristallographique ou bien les deux en même temps. Comme l'effet de la pression fait le sujet principal de ce travail, ceci sera présenté plus en détail dans les chapitres 2, 4 et 5.

1.3.3 Transition de spin induite par la lumière

1.3.3.1 L'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping)

En 1984 la possibilité d'obtenir une transition $BS \rightarrow HS$ en phase solide par effet LIESST a été mise en évidence à très basse température sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ par Decurtins et coll.. Il a été montré que le complexe étudié, initialement dans l'état stable BS,

pouvait être changé en un état HS métastable par irradiation lumineuse à 514 nm. La durée de vie à 20 K de cet état métastable est supérieure à 10^6 s [104]. Par la suite cet état a été attribué à l'état 5T_2 .

En 1986 Hauser démontre que ce processus était réversible (LIESST inverse ou reverse-LIESST) [69]. C'est-à-dire qu'en irradiant la molécule dans l'état HS à une longueur d'onde différente celle-ci pouvait se stabiliser dans l'état BS.

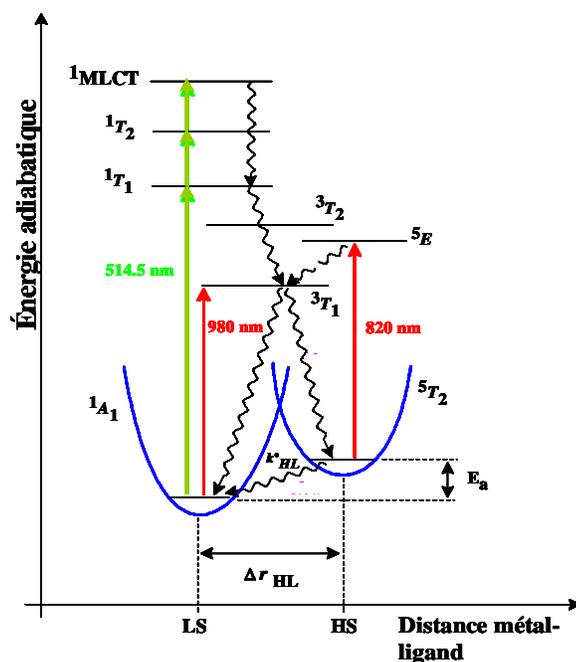


Fig.1.6 Diagramme de Jablonsky proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST du composé $(BF_4)_2$.

La Figure 1.6 montre les états BS et HS et les états intermédiaires nécessaires aux transitions BS→HS et HS→BS. Pour ce composé la première TS (directe) est réalisable à $\lambda=514$ nm et la deuxième (inverse) à $\lambda=820$ nm.

Une explication du phénomène proposée fait intervenir deux passages inter-systèmes successifs. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS (de terme 1A_1) peuple l'un des niveaux excités 1T_1 . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet 3T_1 , puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS 5T_2 (ou retourne dans l'état fondamental 1A_1) avec un facteur d'embranchement de 4 : 1. C'est l'effet LIESST.

1.3.3.2 L'effet LD-LISC (Ligand Driven Light-Induced Spin Change)

Les premiers résultats rapportés sur l'effet LD-LISC ont été décrits à partir des composés de type $[Fe(stpy)_4(X)_2]$ (ou stpy = 4-styrylpyridine et X= anion, par exemple : $(NCS)^-$ ou $(NCBPh_3)^-$) par le groupe de J. Zarembowitch [105]. Le mécanisme photochimique utilisé a été l'isomérisation *cis-trans* du ligand. Ainsi l'irradiation de ce composé à la longueur d'onde correspondant à la réaction chimique d'isomérisation permet de modifier le comportement magnétique du système. Ce phénomène correspond à l'effet LD-LISC.

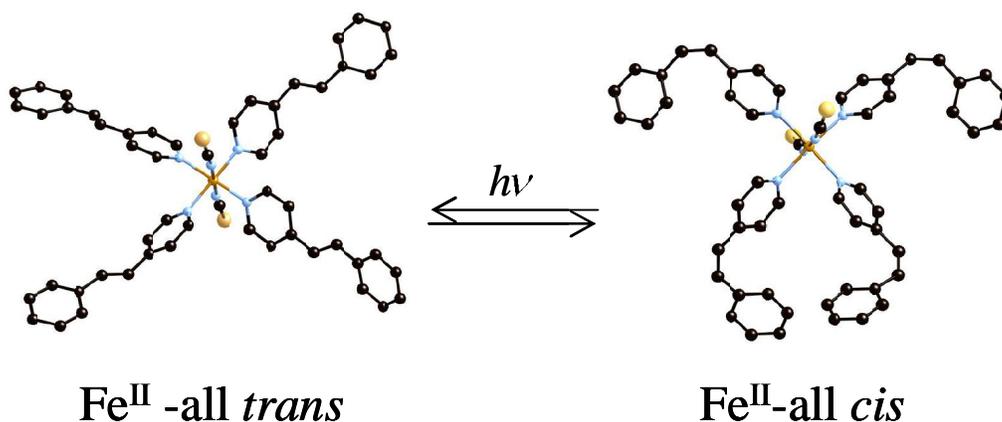


Fig. 1.7 Modification des ligands au cours du LD-LISC. Complexes LD-LISC $Fe(stpy)_4(NCSe)_2$ formés avec l'isomères 4-*cis* et *trans*-styrylpyridine.

L'effet LD-LISC offre de nombreuses potentielles applications dans le stockage de l'information à température ambiante.

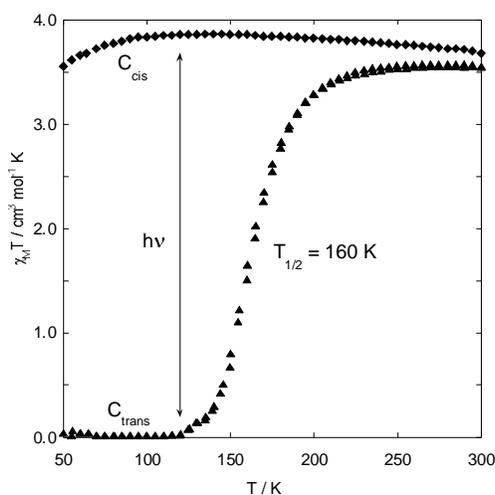


Fig. 1.8 Comportement magnétique en fonction de la température des composés $Fe(stpy)_4(NCSe)_2$ (d'après [106]).

1.3.4 Transition de spin induite par le champ magnétique

La transition de spin peut aussi être engendrée par l'application d'un champ magnétique, car il stabilise l'état « le plus magnétique », donc l'état HS, de la molécule par effet Zeeman. Historiquement, cet effet a été rapporté pour la première fois en 1983 par Y. Qi et coll. [107] qui ont observé un déplacement du cycle d'hystérésis vers basses températures de 0.12K pour le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ soumis à un champ magnétique de 5.5T. En 1991, Lejay et coll. rapportent un décalage de -0.6K pour des complexes à base de Co dans un champ magnétique statique de 20T [108]. Plus récemment, Bousseksou et coll. ont étudié l'effet d'un champ magnétique pulsé d'approximativement 30T sur des complexes à base de Co(II) et de Fe(II) [109-111]. L'application du champ au système initialement sur la branche ascendante de la boucle d'hystérésis thermique induit une transition quasi-complète et irréversible de l'état BS vers l'état HS.

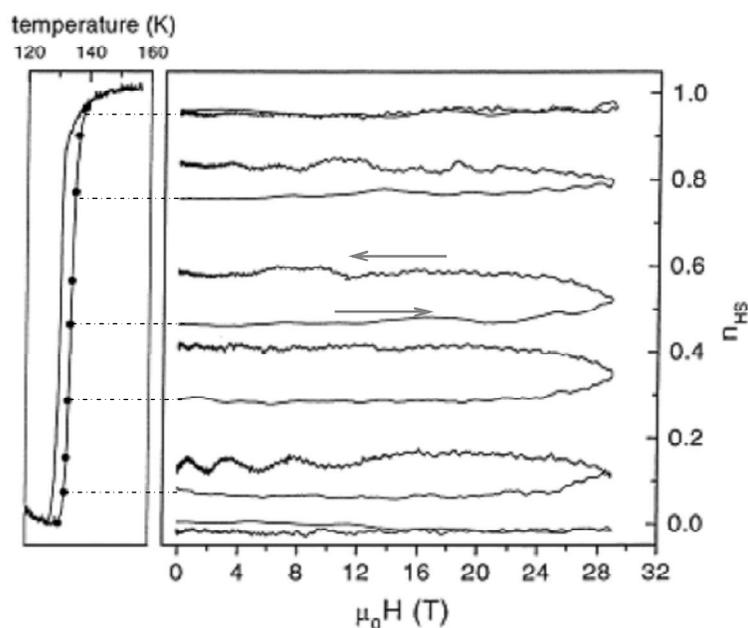


Fig.1.9 L'effet d'un champ magnétique pulsé sur $[Fe_{0.52}Ni_{0.48}(btr)_2(NCS)_2]H_2O$. Détection optique, d'après [109].

1.4 Modèles décrivant le phénomène de transition de spin

1.4.1 Approche chronologique

Au fil des années, les progrès expérimentaux ont été accompagnés de près par des études théoriques. Dans cette section nous allons expliquer les mécanismes responsables des différents comportements des complexes présentant une transition de spin. Une brève

description des modèles qui ont été développés auparavant, afin d'expliquer l'évolution macroscopique de la fraction HS sous différentes perturbations externes comme : la température, la pression, etc, sera présentée par la suite. Depuis le début nous voulons souligner que nous nous focalisons seulement sur la base des modèles, sans entrer dans les détails ou les modifications apportées par d'autres auteurs.

Les deux principales approches sont l'approche moléculaire [112-128] et l'approche macroscopique [98, 129-135]. Dans le cas des modèles dits « moléculaires », les interactions entre molécules perturbent le système moléculaire de base et la thermodynamique statistique permet de corrélérer les paramètres microscopiques avec les expériences. Les modèles dits « macroscopiques » utilisent, les lois de la thermodynamique classique (équations phénoménologiques et/ou théorie des mélanges) et ne tiennent pas compte de la structure intrinsèque de la molécule.

Le premier modèle qui introduit la notion d'interaction intermoléculaire, capable de simuler qualitativement la transition de spin, est celui de Wajnflasz et Pick au début des années 70 [112, 113]. Ils ont supposé que chaque centre métallique représente un système à quatre niveaux (deux rayons ioniques chacun ayant deux états de spin). Pour la caractérisation de chaque état de spin, un spin fictif ($\hat{\sigma} = \pm 1$) a été introduit. L'interaction entre les centres ioniques est décrite par un terme de couplage de type Ising entre les centres voisins. La résolution de l'hamiltonien est faite dans l'approximation du champ moyen. La limite principale de ce modèle concerne la nature du terme d'interaction qui n'est pas totalement justifiée. Cependant, ce modèle reste le premier à prédire des transitions de spin discontinues pour un paramètre d'interaction J supérieur à $k_B T_{1/2}$, où $T_{1/2}$ est la température de transition de spin thermique.

Ce travail a été continué par Bari et Sivardiere [114] en 1972 afin de clarifier certaines aspects physiques qui ont été ignorés dans le modèle de Wajnflasz, comme la dépendance de la température de transition de l'intensité des interactions. L'objectif principal d'une telle approche est la détermination de la fonction de partition Ω qui permet de remonter aux paramètres physiques macroscopiques.

Le principal modèle macroscopique rendant compte des interactions intermoléculaires est celui de Slichter et Drickamer développé dans la même année, 1972 [98]. Ce modèle a été proposé afin de décrire l'effet de la pression sur le phénomène de transition de spin et sert de base pour un bon nombre de modèles macroscopiques qui tentent de spécifier l'origine des interactions (couplage atome-phonon, énergie élastique). Il est basé sur la théorie des

solutions régulières en supposant une répartition aléatoire des molécules dans le matériau. L'état de spin de chacune des molécules est indépendant de celui des molécules voisines. Les auteurs prévoient, suivant la valeur du terme d'interaction Γ , des transitions de spin discontinues mais également la présence d'une hystérésis.

En 1974 Sorai et Seki [128] abordent une autre approche, en proposant un modèle thermodynamique alternatif. Ils considèrent que les molécules présentant le même état de spin s'organisent sous forme de domaines, supposés indépendants. A partir de données calorimétriques ils calculent la taille critique d'un tel domaine de spin. Pourtant ce modèle est limité n'étant pas capable de reproduire une transition hystérétique.

Le premier modèle qui prend en compte en mode explicite les vibrations a été introduit par Zimmermann et König en 1977 [115]. Les interactions intramoléculaires ont été introduites via un Hamiltonien de type Ising qui a été résolu dans l'approximation de Bragg-Williams. Les modes de vibrations ont été supposés qu'ils suivent le modèle de Debye, indifféremment de leur caractère intra ou inter moléculaire. Les auteurs montrent aussi une équivalence formelle entre les modèles à deux niveaux traités dans l'approximation du champ moyen, et les modèles macroscopiques thermodynamiques basés sur la théorie des solutions régulières

Le pas suivant a été fait par Kambara [116] en 1979. Ce modèle basé sur la théorie du champ des ligands, suppose que la transition $HS \rightarrow BS$ est induite par le couplage Jahn-Teller entre les électrons $3d$ et la distorsion locale du complexe à base de Fe .

Le lien entre le modèle thermodynamique et les résultats expérimentaux a été fait par Gütlich et coll. [134] en 1979, en changeant les paramètres d'entrée du modèle de Sorai et Seki.

La première approche vraiment physique de l'origine de la coopérativité est celle proposée par Onishi et Sugano en 1981 [129] et Spiering et coll.[130] en 1982. Les auteurs considèrent les ions susceptibles de transiter comme des sphères dures insérées dans un milieu élastique. En effet, nous avons vu que la transition de spin s'accompagnait d'un changement de volume. Ce changement va induire un champ de contrainte qui va se propager à l'ensemble du réseau *via* son élasticité. Pour traiter le problème, les auteurs ont considéré, les molécules comme des sphères dures (donc isotropes). Ces sphères étaient traitées comme des défauts ponctuels.

Une nouvelle approche du modèle à deux niveaux a été proposée par Bousseksou et coll. dans les années 90 [119, 136]. Ils considèrent que le rapport des dégénérescences des deux états est beaucoup plus large que le rapport des dégénérescences de spin. Une telle

dégénérescence effective résulte de la variation de l'entropie pendant la transition de spin. Cette nouvelle approche permet d'ajuster d'une manière satisfaisante les données expérimentales à partir de mesures calorimétriques.

Les modèles de type Ising s'appliquent facilement, mais pourtant la nature des interactions introduites pour décrire la coopérativité n'est pas précisée. A ce regard, dans les dernières années, une autre série de modèles élastiques a été proposée. Ici on peut distinguer deux approches différentes. Une première approche a été proposée par Nishino et coll. [137] et Stoleriu et coll. [138, 139] où ils considèrent que les interactions sont de nature élastique, les molécules interagissant entre elles *via* le changement du volume de la molécule. La deuxième approche est celle proposée par Nasser [126, 127]. L'idée de base dans le modèle de Nasser est que les constantes élastiques qui caractérisent le couplage entre les molécules voisines dépendant de l'état de spin de celles-ci. Ce modèle s'est avéré très complexe, étant capable de reproduire un panel très large de comportements caractéristiques aux composés à transition de spin [140-143]. Une description plus détaillée de ce modèle sera donnée dans le deuxième Chapitre.

1.4.2 Modèle de Slichter et Drickamer

Le modèle de Slichter et Drickamer suppose un mélange de constituant HS et BS dans le solide. Si l'on définit, n_{BS} et n_{HS} , les fractions molaires associées, respectivement, aux états BS et HS, l'enthalpie libre d'une assemblée d'ions Fe(II) en interaction s'exprime alors suivant l'équation:

$$G = n_{BS}G_{BS} + n_{HS}G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}). \quad (1.1)$$

Avec Γ le terme d'interaction intermoléculaire et S_{mix} l'entropie de mélange dans le cas d'une solution idéale de molécules BS et HS, donnée par la relation :

$$S_{mix} = -R(n_{BS} \ln n_{BS} + n_{HS} \ln n_{HS}). \quad (1.2)$$

Si l'on prend G_{BS} comme origine des énergies, qui implique : $G_{BS} = 0$ et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ (où ΔH et ΔS sont respectivement la différence de l'enthalpie et de l'entropie pendant la transition), il en découle que :

$$G = n_{HS}\Delta H + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - RT \left[(1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS}) + n_{HS} \ln n_{HS} + n_{HS} \frac{\Delta S}{R} \right]. \quad (1.3)$$

La condition d'équilibre du système, $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}}\right)_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire HS. Cette équation n'a pas de sens physique mais permet par construction d'obtenir l'évolution de la fraction HS en fonction de T :

$$T = \frac{\Delta H - \Gamma(1 - 2n_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (1.4)$$

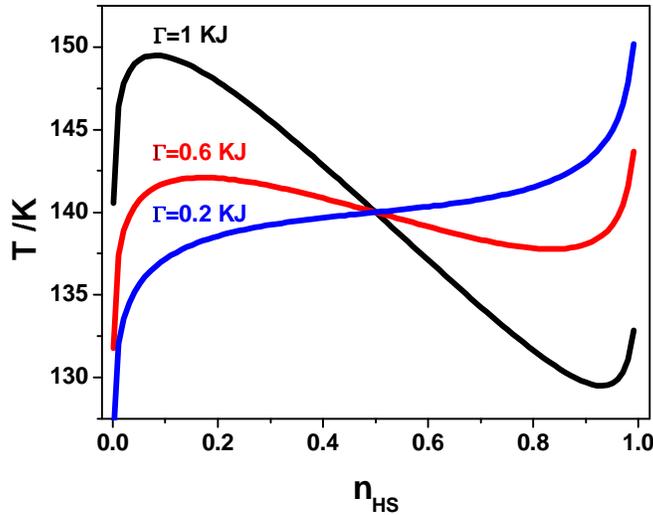


Fig. 1.10 Variation de la température en fonction de la fraction molaire HS. $\Delta H = 7 \text{ KJmol}^{-1}$, $\Delta S = 50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Pourtant, les observations expérimentales ont la température comme variable. Ainsi, ce graphique se transforme en $n_{HS} = f(T)$.

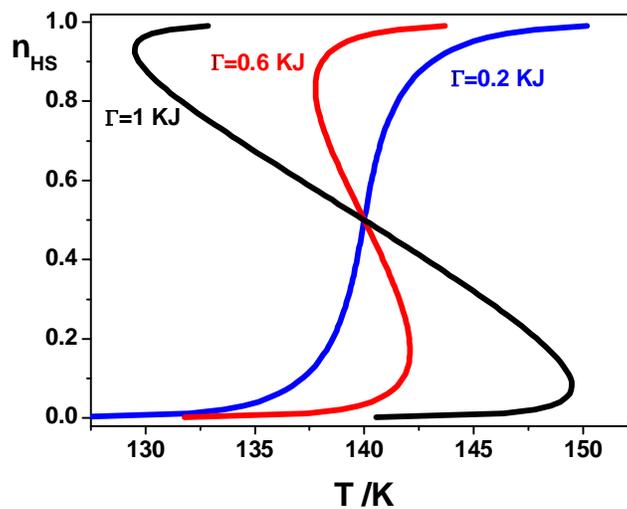


Fig. 1.11 Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température. $\Delta H = 7 \text{ KJmol}^{-1}$, $\Delta S = 50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

1.4.3 Modèle de Sorai et Seki

En 1972, Sorai et Seki proposent une nouvelle approche dans la caractérisation des CTS. Ils considèrent que les molécules BS et HS ne sont pas distribuées de manière aléatoire, mais en formant des domaines de même état de spin. Le système est constitué de N domaines ayant les températures de transition autour d'une température critique T_c , chaque domaine comportant n molécules.

L'entropie mixte est donnée par :

$$S_{mix} = k_B \left[N \ln N - n_{HS} N \ln(n_{HS} N) - (1 - n_{HS}) N \ln((1 - n_{HS}) N) \right], \quad (1.5)$$

ou

$$S_{mix} = -\frac{R}{n} \left[n_{HS} \ln n_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS}) \right]. \quad (1.6)$$

Comme dans le modèle de Slichter et Drickamer si on impose $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = 0$ on obtient :

$$\ln \left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) = \frac{n \Delta G}{RT} = \frac{n \Delta H}{RT} - \frac{n \Delta S}{R}. \quad (1.7)$$

Ainsi,

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{n \Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right)}. \quad (1.8)$$

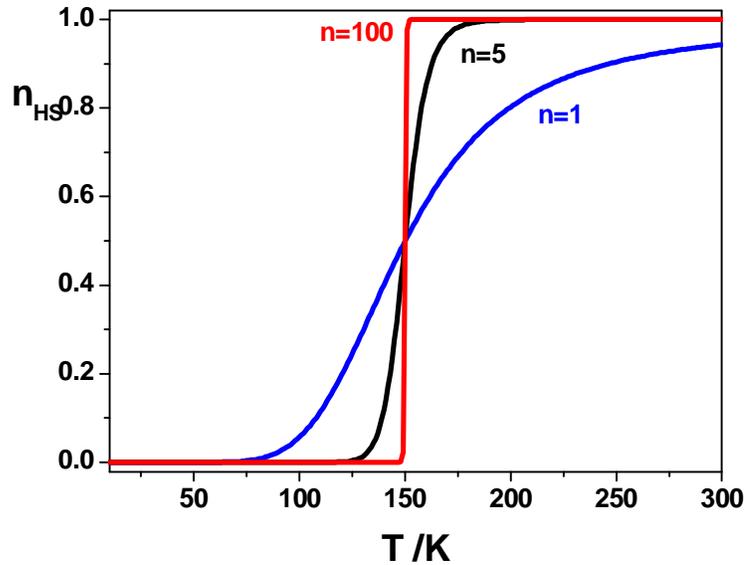


Fig. 1.13 Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température. $\Delta H = 7 \text{ KJmol}^{-1}$, $T_c = 150 \text{ K}$

Dans ce modèle, il est possible de calculer la capacité calorifique molaire à pression constante, C_p définie sous la forme :

$$C_p = C_{BS} + \frac{C_{HS} - C_{BS}}{1 + A} + \frac{n\Delta H^2 A}{RT^2 (1 + A)^2}, \quad (1.9)$$

où $A = \exp\left[\frac{n\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right]$.

Le nombre n de molécules par domaine peut être déduit à partir de mesures calorimétriques, $C_p = f(T)$, en utilisant :

$$n = \frac{4RT_c}{\Delta H^2} \left(C_p(T_c) - \frac{C_{BS}(T_c) + C_{HS}(T_c)}{2} \right). \quad (1.10)$$

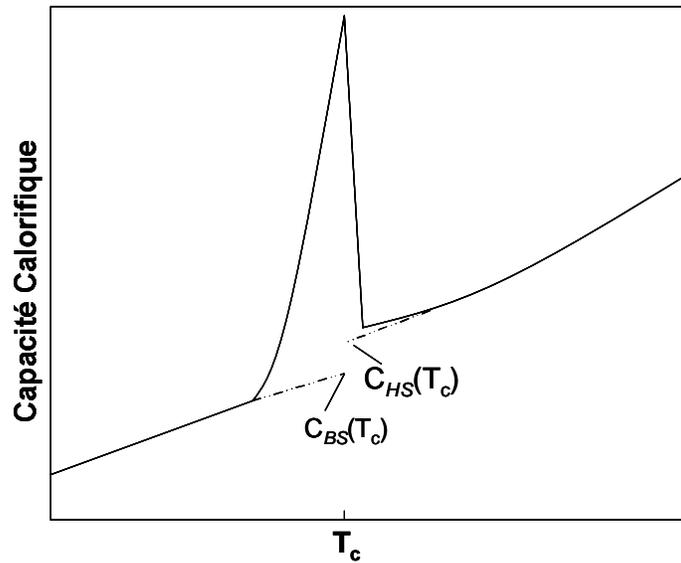


Fig. 1.14 La variation de la capacité calorifique en fonction de la température.

1.4.4 Modèle de type Ising

Un modèle avec un succès remarquable dans la description de ce type de systèmes bistables est le modèle de type Ising.

Le modèle présenté ici est en fait une simplification du modèle de Wajnflasz et Pick, où on ne prend que les niveaux de plus basse énergie. Ainsi nous avons un modèle à deux niveaux avec dégénérescences différentes, chaque niveau correspondant à une configuration électronique donnée. Le rapport des dégénérescences $g = g_{HL}/g_{LS}$ résulte de la variation de l'entropie pendant la conversion totale $\Delta S = R \ln g$.

L'hamiltonien d'Ising peut s'écrire sous la forme :

$$H = \frac{\Delta}{2} \sum_i \hat{\sigma}_i - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j, \quad (1.11)$$

où Δ est la différence en énergie entre les états BS et HS des molécules considérées indépendantes, $\hat{\sigma}_i$ et $\hat{\sigma}_j$ sont des opérateurs fictifs avec les valeurs propres ± 1 , associées à ces états de spin et $J_{i,j}$ est le paramètre d'interactions incluant les atomes se trouvant dans le voisinage. Dans la communauté des transitions de spin, le paramètre d'ordre considéré est la fraction HS, qui se déduit simplement de l'aimantation fictive par la relation:

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle \hat{\sigma} \rangle}{2}. \quad (1.12)$$

La forme équivalente de l'hamiltonien qui prend en considération la dépendance de l'énergie de gap de la température, de la dégénérescence et de la pression peut s'écrire:

$$H = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i \hat{\sigma}_i - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j, \quad (1.13)$$

avec $\Delta_{eff} = \Delta - k_B T \ln g + P \delta V_{HL}$.

La température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle $n_{HS} = n_{BS} = 1/2$ correspond à un champ effectif nul:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta_{eff}}{k_B \ln g} \quad (1.14)$$

Pour résoudre ce système, on utilise généralement l'approximation du champ moyen. Celui-ci remplace toutes les interactions subies par une molécule dans le solide par un champ unique, le champ moléculaire ou champ moyen. Au niveau de l'hamiltonien, le terme d'interaction n'affecte qu'un seul spin, l'autre étant dans un état moyen :

$$H = \frac{\Delta_{eff}}{2} \hat{\sigma} - J \hat{\sigma} \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (1.15)$$

où $\langle \hat{\sigma} \rangle = m$ est l'aimantation moyenne.

La thermodynamique statistique permet de calculer la fonction de partition \square qui rend compte du taux d'occupation de ces niveaux d'énergie en fonction de la température.

$$\square = \sum e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (1.16)$$

et l'aimantation moyenne fictive est donnée par la relation :

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_i \sigma_i e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.17)$$

A partir de l'équation (1.17) on obtient :

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = m = \tanh \left(\frac{2Jm - \Delta_{eff}}{2k_B T} \right) \quad (1.18)$$

1.5 Résumé

Au travers de cet ensemble de rappels, nous avons voulu dégager quelques points utiles pour la compréhension de la suite de ce manuscrit. Bien que le phénomène de TS soit de nature purement électronique, le comportement d'une assemblée de molécules en phase solide est fortement dépendant de la nature des interactions intermoléculaires.

Les études menées jusqu'à présent mettent en évidence que les interactions de spin sont de deux types : interactions à courte portée et interactions à longue portée.

Les interactions à courte portée sont de nature électronique et/ou élastique entre deux molécules voisines qui changent de spin. Ces interactions dépendent de la distance entre ces molécules et leurs orientations dans le réseau.

Les interactions à longue portée résultent de la pression interne créée par le changement de volume des molécules dans le cristal.

Au dépit des nombreuses études théoriques menées sur ce sujet, le problème de la nature des interactions dans les solides à transition de spin n'est pas complètement résolu.

A ce jour, différents modèles ont été proposés mais les approches de Wajnflasz, de Slichter et Drickamer et de Sorai et Seki restent les plus utilisées. L'origine de la coopérativité est, quant à elle, le plus souvent attribuée à des interactions de type élastique. Différents *stimuli* externes peuvent être utilisés pour induire le phénomène de transition de spin. Parmi tous, l'utilisation d'une perturbation par l'application d'une pression externe pour l'étude des interactions est particulièrement intéressante.

Dans le chapitre suivant nous essaierons de comprendre plus profondément la nature des différents comportements observés dans les solides à transition de spin dans le cadre du modèle « couplage-atome phonon ».

Références

- [1] L. Cambi, L. Szego, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 64 (1931) 2591.
- [2] L. Cambi, L. Szego, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 66 (1933) 656.
- [3] L. Cambi, L. Malatesta, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 70 (1937) 2067.
- [4] B.R. James, M. Parris, R.J.P. Williams, *Journal of the Chemical Society/OCT* (1961) 4630.
- [5] E. König, K. Madeja, *Chemical Communications/3* (1966) 61.
- [6] E. König, K. Madeja, *Journal of the American Chemical Society* 88/19 (1966) 4528.
- [7] L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coordination Chemistry Reviews* 2/2 (1967) 173.
- [8] E. König, *Coordination Chemistry Reviews* 3/4 (1968) 471.
- [9] H.A. Goodwin, *Coordination Chemistry Reviews* 18/3 (1976) 293.
- [10] P. Gutlich, *Structure and Bonding* 44 (1981) 83.
- [11] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chemical Reviews* 85/3 (1985) 219.
- [12] E. König, *Progress in Inorganic Chemistry* 35 (1987) 527.
- [13] J.K. Beattie, *Advances in Inorganic Chemistry* 32 (1988) 1.
- [14] H. Toftlund, *Coordination Chemistry Reviews* 94 (1989) 67.
- [15] E. König, *Structure and Bonding* 76 (1991) 51.
- [16] J. Zarembowitch, O. Kahn, *New Journal of Chemistry* 15/2-3 (1991) 181.
- [17] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [18] P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 33/20 (1994) 2024.
- [19] P. Gutlich, J. Jung, XXIInd European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXII) - *Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 1994*, Elsevier Science Bv, Essen, Germany, 1994, p. 21.
- [20] P. Gutlich, 5th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 96), Gordon Breach Sci Publ Ltd, Osaka, Japan, 1996, p. 17.
- [21] O. Kahn, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1/4 (1996) 547.
- [22] P. Gutlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* 29/6 (2000) 419.
- [23] W. Vreugdenhil, J.H. Vandiemmen, R.A.G. Degraaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. Vanderkraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* 9/24 (1990) 2971.

- [24] R. Hage, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* 172/1 (1990) 19.
- [25] J.S. Griffith, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 235/1200 (1956) 23.
- [26] C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, *Journal of the American Chemical Society* 81/3 (1959) 538.
- [27] R.C. Stoufer, W.B. Hadley, D.H. Busch, *Journal of the American Chemical Society* 83/17 (1961) 3732.
- [28] R.C. Stoufer, D.W. Smith, Clevenge.Ea, T.E. Norris, *Inorg. Chem.* 5/7 (1966) 1167.
- [29] J. Zarebowitch, *New Journal of Chemistry* 16/1-2 (1992) 255.
- [30] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* 33/24 (1994) 5535.
- [31] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* 36/24 (1997) 5457.
- [32] J. Zarebowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23/5 (1984) 589.
- [33] P.G. Sim, E. Sinn, *Journal of the American Chemical Society* 103/1 (1981) 241.
- [34] L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* 36/16 (1997) 3503.
- [35] Y. Garcia, O. Kahn, J.P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, M. Guillot, *Physics Letters A* 271/1-2 (2000) 145.
- [36] H.J. Krokoszinski, C. Santandrea, E. Gmelin, K. Barner, *Physica Status Solidi B-Basic Research* 113/1 (1982) 185.
- [37] J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *Journal of the American Chemical Society* 96/25 (1974) 7833.
- [38] M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, *Journal of the American Chemical Society* 96/25 (1974) 7666.
- [39] D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* 6/9 (1987) 1912.
- [40] J.H. Ammeter, *Journal of Magnetic Resonance* 30/2 (1978) 299.
- [41] J.H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, P. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher, E. Deiss, *Helvetica Chimica Acta* 64/4 (1981) 1063.
- [42] N. Hebenanz, F.H. Kohler, G. Muller, J. Riede, *Journal of the American Chemical Society* 108/12 (1986) 3281.
- [43] D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, D.C. Povey, G.W. Smith, G.J. Leigh, *Polyhedron* 8/13-14 (1989) 1821.
- [44] D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, G.W. Smith, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications/18* (1989) 1322.
- [45] M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54/4 (1993) 421.

- [46] W. Klaui, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*/16 (1979) 700.
- [47] P. Gutlich, B.R. McGarvey, W. Klaui, *Inorg. Chem.* 19/12 (1980) 3704.
- [48] W. Eberspach, N. Elmurr, W. Klaui, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 21/12 (1982) 915.
- [49] G. Navon, W. Klaui, *Inorg. Chem.* 23/17 (1984) 2722.
- [50] W. Klaui, W. Eberspach, P. Gutlich, *Inorg. Chem.* 26/24 (1987) 3977.
- [51] A.H. Ewald, I.G. Ross, A.H. White, R.L. Martin, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 280/138 (1964) 235.
- [52] P. Gutlich, S. Odar, Fitzsimm.Bw, N.E. Erickson, *Radiochimica Acta* 10/3-4 (1968) 147.
- [53] P. Gütlich, R. Link, A.X. Trautwein., *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, 1978.
- [54] L. Wiehl, G. Kiel, P. Gutlich, *Zeitschrift Fur Kristallographie* 170/1-4 (1985) 195.
- [55] M.B. Cingi, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* 101/1 (1985) 49.
- [56] L.R. Groeneveld, R.A. Lefebre, R.A.G. Degraaff, J.G. Haasnoot, G. Vos, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* 102/1 (1985) 69.
- [57] R. Prins, P. Birker, J.G. Haasnoot, G.C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 24/24 (1985) 4128.
- [58] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.F. Letard, D. Chasseau, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Ii*, vol. 234, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004, p. 97.
- [59] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B* 38/4 (2004) 541.
- [60] V. Legrand, S. Pillet, C. Carbonera, M. Souhassou, J.F. Letard, P. Guionneau, C. Lecomte, *Eur. J. Inorg. Chem.*/36 (2007) 5693.
- [61] A. Bousseksou, J.J. McGarvey, F. Varret, J.A. Real, J.P. Tuchagues, A.C. Dennis, M.L. Boillot, *Chemical Physics Letters* 318/4-5 (2000) 409.
- [62] G. Molnar, A. Bousseksou, A. Zwick, J.J. McGarvey, *Chemical Physics Letters* 367/5-6 (2003) 593.
- [63] J.P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J.J. McGarvey, F. Varret, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Iii*, vol. 235, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004, p. 85.
- [64] G. Molnar, V. Niel, J.A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B* 107/14 (2003) 3149.

- [65] G. Molnar, T. Kitazawa, L. Dubrovinsky, J.J. McGarvey, A. Bousseksou, International Conference on High Pressure Science and Technology, Iop Publishing Ltd, Bordeaux, FRANCE, 2003, p. S1129.
- [66] N.O. Moussa, G. Molnar, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, A. Bousseksou, Chem. Phys. Lett. 402/4-6 (2005) 503.
- [67] E.W. Muller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gutlich, Inorg. Chem. 22/14 (1983) 2074.
- [68] S. Decurtins, P. Gutlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, Inorg. Chem. 24/14 (1985) 2174.
- [69] A. Hauser, Chemical Physics Letters 124/6 (1986) 543.
- [70] A. Hauser, 9th International Symp on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Elsevier Science Sa Lausanne, Fribourg, Switzerland, 1991, p. 275.
- [71] S. Schenker, A. Hauser, R.M. Dyson, Inorg. Chem. 35/16 (1996) 4676.
- [72] M. Sorai, S. Seki, Journal of the Physical Society of Japan 33/2 (1972) 575.
- [73] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, F. Varret, Inorg. Chem. 33/26 (1994) 6325.
- [74] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, E. Codjovi, Inorg. Chem. 33/12 (1994) 2617.
- [75] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M.C. Munoz, J.F. Letard, A. Bousseksou, J.P. Tuchagues, J.J. McGarvey, A.C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J.A. Real, Journal of Physical Chemistry B 106/16 (2002) 4276.
- [76] J.A. Rodriguez-Velamazan, M. Castro, E. Palacios, R. Burriel, J.S. Costa, J.F. Letard, Chemical Physics Letters 435/4-6 (2007) 358.
- [77] W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, Measurement Science & Technology 9/8 (1998) 1311.
- [78] E. Codjovi, W. Morscheidt, J. Jeftic, J. Linares, M. Nogues, A. Goujon, O. Roubeau, H. Constant-Machado, A. Desaix, A. Bousseksou, M. Verdaguer, F. Varret, 6th International Conference on Molecule Base Magnets (ICMM 98), Gordon Breach Sci Publ Ltd, Seignosse, France, 1998, p. 1295.
- [79] J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, Measurement Science & Technology 10/11 (1999) 1059.
- [80] K. Boukheddaden, E.D. Loutete-Danguin, M. Koubaa, C. Eypert, in: H. Arwin, U. Beck, M. Schubert (Eds.), 4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-4), Wiley-VCH Verlag GmbH, Stockholm, SWEDEN, 2007, p. 1003.

- [81] E.D. Loutete-Dangui, E. Codjovi, H. Tokoro, P.R. Dahoo, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, *Physical Review B* 78/1 (2008) 9.
- [82] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jetric, Y. Garcia, A.D. Naik, J.C. Ameline, E. Collet, *Inorganica Chimica Acta* 361/14-15 (2008) 4055.
- [83] Eds., P. Gülich, H.A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- [84] C.J. Ballhausen, *Introduction to ligand field theory.*, MacGraw-Hill, New York, 1962.
- [85] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* 9/5 (1954) 753.
- [86] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* 9/5 (1954) 766.
- [87] W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* 3/8 (1964) 1184.
- [88] A. Stancu, C. Enachescu, R. Tanasa, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *Forc Experimental Method For Physical Characterization Of Spin Crossover Solids*, "Frontiers In Condensed Matter Physics Research", Nova Science Publishers, Inc., New York, 2006
- [89] P. Gutlich, H. Koppen, H.G. Steinhauser, *Chemical Physics Letters* 74/3 (1980) 475.
- [90] J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, *Coordination Chemistry Reviews* 236/1-2 (2003) 121.
- [91] E. König, G. Ritter, *Solid State Communications* 18/3 (1976) 279.
- [92] H. Koppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gutlich, *Chemical Physics Letters* 91/5 (1982) 348.
- [93] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *Journal of the American Chemical Society* 114/12 (1992) 4650.
- [94] S. Bonnet, M.A. Siegler, J.S. Costa, G. Molnar, A. Bousseksou, A.L. Spek, P. Gamez, J. Reedijk, *Chemical Communications*/43 (2008) 5619.
- [95] T. Kosone, C. Kachi-Terajima, C. Kanadani, T. Saito, T. Kitazawa, *Chemistry Letters* 37/4 (2008) 422.
- [96] J.K. Tang, J.S. Costa, S. Smulders, G. Molnar, A. Bousseksou, S.J. Teat, Y.G. Li, G.A. van Albada, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 48/5 (2009) 2128.
- [97] A.H. Ewald, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 8/3 (1969) 537.
- [98] C.P. Slichter, *Drickame.Hg*, *Journal of Chemical Physics* 56/5 (1972) 2142.
- [99] P. Gutlich, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *International Conference on High Pressure Science and Technology*, Iop Publishing Ltd, Bordeaux, FRANCE, 2003, p. S1087.
- [100] J. Jetric, U. Kindler, H. Spiering, A. Hauser, *Measurement Science & Technology* 8/5 (1997) 479.

- [101] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chemical Physics Letters* 294/6 (1998) 545.
- [102] R. Tanasa, A. Stancu, J.F. Letard, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, *Chemical Physics Letters* 443/4-6 (2007) 435.
- [103] G.J. Long, B.B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* 26/4 (1987) 608.
- [104] S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* 105/1 (1984) 1.
- [105] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* 33/10 (1994) 2273.
- [106] M.L. Boillot, S. Pillet, A. Tissot, E. Riviere, N. Claiser, C. Lecomte, *Inorg. Chem.* 48/11 (2009) 4729.
- [107] Y. Qi, E.W. Muller, H. Spiering, P. Gutlich, *Chemical Physics Letters* 101/4-5 (1983) 503.
- [108] J. Lejay, A.G.M. Jansen, P. Wyder, W. Bronger, W. Klaui, *Physical Review B* 43/10 (1991) 8196.
- [109] N. Negre, C. Consejo, M. Goiran, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues, R. Barbaste, S. Askenazy, J.G. Haasnoot, 6th International Symposium on Research in High Magnetic Fields, Elsevier Science Bv, Oporto, Portugal, 2000, p. 91.
- [110] N. Negre, M. Goiran, A. Bousseksou, J. Haasnoot, K. Boukheddaden, S. Askenazy, F. Varret, Spring Meeting of the European-Materials-Research-Society, Elsevier Science Sa, Strasbourg, France, 1999, p. 289.
- [111] A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden, J.P. Tuchagues, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Iii*, vol. 235, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004, p. 65.
- [112] J. Wajnflasz, *J. Phys. Stat. Solidi* 40 (1970) 537.
- [113] J. Wajnflasz, R. Pick, *J. Phys. Collog. France* 32 (1971).
- [114] R.A. Bari, Sivardie.J, *Physical Review B* 5/11 (1972) 4466.
- [115] R. Zimmermann, E. Konig, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38/7 (1977) 779.
- [116] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4199.
- [117] T. Kambara, *Journal of the Physical Society of Japan* 49/5 (1980) 1806.
- [118] T. Kambara, *Journal of Chemical Physics* 74/8 (1981) 4557.
- [119] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *Journal De Physique I* 2/7 (1992) 1381.

- [120] J. Linares, J. Nasser, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, F. Varret, International Conference on Magnetism - ICM 94 (13th IUPAP Triennial Conference on Magnetism), Elsevier Science Bv, Warsaw, Poland, 1994, p. 1507.
- [121] J. Linares, J. Nasser, A. Bousseksou, K. Boukheddaden, F. Varret, International Conference on Magnetism - ICM 94 (13th IUPAP Triennial Conference on Magnetism), Elsevier Science Bv, Warsaw, Poland, 1994, p. 1503.
- [122] A. Bousseksou, J. Nasser, F. Varret, International Conference on Magnetism - ICM 94 (13th IUPAP Triennial Conference on Magnetism), Elsevier Science Bv, Warsaw, Poland, 1994, p. 1511.
- [123] A.L. Tchougreeff, A.V. Soudackov, I.A. Misurkin, H. Bolvin, O. Kahn, Chemical Physics 193/1-2 (1995) 19.
- [124] H. Bolvin, O. Kahn, Chemical Physics 192/3 (1995) 295.
- [125] J. Linares, H. Spiering, F. Varret, European Physical Journal B 10/2 (1999) 271.
- [126] J.A. Nasser, European Physical Journal B 21/1 (2001) 3.
- [127] J.A. Nasser, K. Boukheddaden, J. Linares, European Physical Journal B 39/2 (2004) 219.
- [128] M. Sorai, S. Seki, Journal of Physics and Chemistry of Solids 35/4 (1974) 555.
- [129] S. Ohnishi, S. Sugano, Journal of Physics C-Solid State Physics 14/1 (1981) 39.
- [130] H. Spiering, E. Meissner, H. Koppen, E.W. Muller, P. Gutlich, Chemical Physics 68/1-2 (1982) 65.
- [131] N. Willenbacher, H. Spiering, Journal of Physics C-Solid State Physics 21/8 (1988) 1423.
- [132] H. Spiering, N. Willenbacher, Journal of Physics-Condensed Matter 1/50 (1989) 10089.
- [133] R. Zimmerman, J. Phys. Chem. Solids 44 (1983) 151.
- [134] P. Gutlich, H. Koppen, R. Link, H.G. Steinhauser, Journal of Chemical Physics 70/8 (1979) 3977.
- [135] M.P. Edwards, C.D. Hoff, B. Curnutte, J.S. Eck, K.F. Purcell, Inorg. Chem. 23/17 (1984) 2613.
- [136] A. Bousseksou, H. Constantmachado, F. Varret, Journal De Physique I 5/6 (1995) 747.
- [137] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, S. Miyashita, Physical Review Letters 98/24 (2007) 4.
- [138] L. Stoleriu, C. Enachescu, A. Stancu, A. Hauser, International Magnetism Conference (Intermag), Ieee-Inst Electrical Electronics Engineers Inc, Madrid, SPAIN, 2008, p. 3052.

- [139] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, A. Hauser, *Physical Review Letters* 102/25 (2009) 4.
- [140] A. Rotaru, J. Linares, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9/9 (2007) 2724.
- [141] A. Rotaru, J. Linares, E. Codjovi, J. Nasser, A. Stancu, 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Amer Inst Physics, Tampa, FL, 2007.
- [142] A. Rotaru, A. Carmona, F. Combaud, J. Linares, A. Stancu, J. Nasser, *Polyhedron* 28 (2009) 1684.
- [143] A. Rotaru, J. Linares, S. Mordelet, A. Stancu, J. Nasser, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 043507.

Chapitre 2.

Extension du modèle « couplage atome-phonon ».

Chapitre 2. Extension du modèle « couplage atome-phonon »	33
2.1 Introduction	35
2.2 Le modèle “couplage atome-phonon”	35
2.2.1 Hamiltonien du système	36
2.3 Approximation du champ moyen	38
2.3.1 La constante élastique effective	38
2.3.2 Quelques résultats du modèle. Hystérésis thermique spontané.....	39
2.3.3 L’effet de taille	40
2.3.4 Systèmes dilués	42
2.3.5 L’effet de la pression.....	45
2.3.6 Etats excités métastables	52
2.3.7 Etude du processus de relaxation à basse température.....	54
2.3.8 Hystérésis thermique induite par la lumière.....	61
2.4 Monte Carlo Metropolis.....	65
2.5 Conclusions	68
Références	70

2.1 Introduction

Les modèles de type Ising donnent une bonne description des principales caractéristiques du phénomène de transition de spin. Pourtant, dans le modèle de Wanjflasz et Pick [1] et aussi dans celui de Bousseksou et coll. [2], l'origine physique des interactions intermoléculaires n'est pas spécifiée. Les paramètres d'échange introduits dans les deux modèles sont considérés comme paramètres phénoménologiques. Dans le modèle de Zimmermann et König [3], l'origine de la coopérativité est dépendante du champ de ligand agissant sur les centres métalliques. Cependant pour prendre en considération les résultats de Sorai et Seki [4], ils font l'hypothèse que la température de Debye est dépendante de la fraction HS. Ce résultat vient de ce que les constantes élastiques « des ressorts » qui lient l'ion métalliques et les ligands n'ont pas la même valeur en l'état HS et en l'état BS. Dans la conclusion de leur travail ils soulignent l'importance de la contribution des phonons dans la transition $HS \leftrightarrow LS$. Toutefois, ils font une description plutôt macroscopique du couplage atome-phonon, puisque ils font l'hypothèse que la température de Debye, qui est une grandeur macroscopique, dépend d'une grandeur macroscopique, la fraction HS.

J.A. Nasser a proposé un modèle microscopique pour décrire le couplage atome-phonon : il suppose que la valeur de la constante élastique du ressort qui lie deux molécules, premières voisines, dépend de l'état électronique de chacune des deux molécules [5, 6]. L'auteur a appelé ce modèle, modèle "couplage atome-phonon" pour la conversion de spin. Nous l'appellerons par la suite modèle « couplage atome-phonon ».

Dans ce chapitre nous présentons le modèle "couplage atome-phonon". Initialement, le modèle a été proposé pour la caractérisation du comportement thermique des CTS.

Nous lui avons donné un caractère plus universel dans la caractérisation des composés à transition de spin. Ainsi, nous avons étendu l'applicabilité du modèle afin de décrire le processus de photo-excitation observé à basse température (LIESST) [7], le processus de relaxation [8], l'hystérésis thermique induite par la lumière (LITH) [8], l'effet de la pression [7, 9].

2.2 Le modèle "couplage atome-phonon"

Dans ce modèle les molécules sont modélisées comme des « atomes » parce qu'on ne prend pas en considération les vibrations intramoléculaires. L'auteur considère une chaîne linéaire d'atomes, système 1D. Chaque atome possède un niveau électronique fondamental

BS avec la dégénérescence $g_a = 1$ et un niveau électronique excité HS avec la dégénérescence $g_b = r$. On note Δ la différence en énergie entre ces deux niveaux d'énergie (voir Fig.2.10).

La constante élastique qui lie l'atome i de l'atome $i+1$ est supposée avoir trois valeurs qui dépendent de l'état électronique des atomes :

- λ - lorsque les deux atomes sont dans l'état BS
- ν - lorsque les deux atomes sont dans l'état HS
- μ - lorsque l'un se trouve dans l'état BS et l'autre dans l'état HS

Dans son article, J.A. Nasser suppose :

$$\nu < \mu < \lambda.$$

La condition $\nu < \lambda$ signifie qu'à une température donnée les phonons préfèrent être en état HS qu'en état BS. Or le terme électronique Δ favorise l'état BS. Il y a donc une compétition entre les deux mécanismes qui peut donner naissance à des effets intéressants. Il est à noter que par spectroscopie Brillouin [10, 11], il a été montré que les constantes élastiques sont plus petites dans l'état BS que dans l'état HS

2.2.1 Hamiltonien du système

A chaque atome i ($i=1, \dots, N$) on associe un spin fictif $\hat{\sigma}_i$ qui peut prendre deux valeurs propres : $\hat{\sigma}_i = \pm 1$. Les valeurs propres -1 et $+1$, correspondent respectivement aux niveaux électroniques HS et BS.

Le Hamiltonien total de la chaîne est donné par la somme des deux contributions: électronique et vibrationnelle (phonons).

$$H = H_{spin} + H_{ph}, \quad (2.1)$$

où:

$$H_{spin} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i, \quad (2.2)$$

$$H_{ph} = E_c + E_p; \quad (2.3)$$

E_c et E_p sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de la chaîne.

L'énergie potentielle peut s'écrire sous la forme :

$$E_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} e_{i,i+1} (u_{i+1} - u_i)^2, \quad (2.4)$$

où u_i est le déplacement longitudinal de l'atome i à partir de sa position d'équilibre que l'on suppose être indépendant de l'état électronique de l'atome i et de ses voisins. $e_{i,i+1}$ est la

constante élastique entre l'atome i et l'atome $i+1$. En utilisant le spin fictif, la constante élastique peut s'écrire sous la forme :

$$e_{i,i+1} = \frac{\lambda + 2\mu + \nu}{4} + \frac{\nu - \lambda}{4} (\hat{\sigma}_i + \hat{\sigma}_{i+1}) + \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{4} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_{i+1}. \quad (2.5)$$

Dans la résolution du Hamiltonien on va considérer les conditions périodiques : $u_{p+N} = u_p$, où $p=1,2,\dots,N$ (voir figure 2.1).

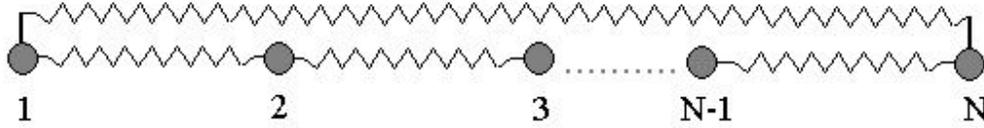


Fig. 2.1 Chaîne d'atomes liés entre eux par des ressorts, avec conditions périodiques (le dernier atome interagit avec le premier)

En reportant l'expression (2.5) dans (2.4) l'énergie potentielle de la chaîne peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes:

$$E_p = V_0 + V_1 + V_2, \quad (2.6)$$

où:

$$V_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda + 2\mu + \nu}{8} (u_{i+1} - u_i)^2, \quad (2.7)$$

$$V_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\nu - \lambda}{8} [(u_i - u_{i-1})^2 + (u_{i+1} - u_i)^2] \sigma_i, \quad (2.8)$$

$$V_2 = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{8} (u_{i+1} - u_i)^2 \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (2.9)$$

L'énergie V_1 a la forme d'une énergie de type Zeeman, chaque spin σ_i étant soumis à un champ effectif h_i donné par la relation:

$$h_i = \frac{\nu - \lambda}{8} [(u_i - u_{i-1})^2 + (u_{i+1} - u_i)^2]. \quad (2.10)$$

Du fait que $\nu < \lambda$, ce champ favorise la valeur propre +1 (état HS).

L'énergie V_2 a la forme d'une énergie d'échange, le paramètre qui précède le produit des deux spins ayant la forme d'un paramètre d'échange donné par la relation suivante:

$$J_{i,i+1} = \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{8} (u_{i+1} - u_i)^2. \quad (2.11)$$

Le signe de ce paramètre est donné par le signe de l'expression $(\lambda - 2\mu + \nu)$.

2.3 Approximation du champ moyen

2.3.1 La constante élastique effective

Dans l'approximation du champ moyen, la constante élastique $e_{i,i+1}$ a été remplacée par une constante élastique effective K qui ne va pas dépendre du site i . Le champ h_i (eq.(2.10)), créé par les phonons est uniforme au long de la chaîne d'atomes et en plus, le paramètre d'échange, $J_{i,i+1}$ est le même pour chaque paire de spins voisins. L'Hamiltonien obtenu peut être étudié par la méthode de la matrice de transfert [12].

La valeur moyenne du Hamiltonien des phonons est donnée par la relation :

$$\langle H_{phon}(K) \rangle = \frac{\hbar\omega_M(\lambda)}{2} \sqrt{\frac{K}{\lambda}} \cdot \sum_{(i)} \left| \sin \frac{i\pi}{N} \right| \coth \left(\frac{\beta\hbar\omega_M(\lambda)}{2} \sqrt{\frac{K}{\lambda}} \left| \sin \frac{i\pi}{N} \right| \right), \quad (2.12)$$

où $i = 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{N}{2} - 1 \right), \frac{N}{2}$ et $\beta = 1/k_B T$ [13].

En appliquant la méthode variationnelle [13], on obtient, pour la constante élastique effective:

$$K = \frac{2\mu + \lambda + \nu}{4} + 4h_o m + 2J_o s \quad (2.13)$$

.où $h_o = \frac{\nu - \lambda}{8}$, $J_o = \frac{\lambda - 2\mu + \nu}{8}$, $m = \langle \hat{\sigma}_i \rangle$ et $s = \langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_{i+1} \rangle$.

m et s sont respectivement l'aimantation fictive et la corrélation, paramètres qui décrivent les interactions à courte et longue portée, respectivement.

En appliquant la méthode de la matrice de transfert [12] on obtient le système d'équations non linéaires suivant:

$$\begin{cases} m = \frac{\exp(\beta J) \sinh(\beta h_r)}{\sqrt{B}} = f_1(s, m) \\ s = 1 - \frac{2 \exp(-2\beta J)}{A\sqrt{B}} = f_2(s, m) \end{cases}, \quad (2.14)$$

où $i = 1, \dots, N$.

A , B et h_r sont donné par les équations suivantes:

$$A = e^{\beta J} \cosh(\beta h_r) + \sqrt{B}, \quad (2.15)$$

$$B = e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h_r) + e^{-2\beta J}, \quad (2.16)$$

$$h_r = -\frac{\Delta}{2} - \frac{2h_o}{K} \frac{\langle H_{phon}(K) \rangle_T}{N} + k_B T \frac{\ln r}{2}. \quad (2.17)$$

Les calculs détaillés sont présentés dans la référence [6].

Par la suite on va prendre $\hbar\omega_M(\lambda)$ comme unité de l'énergie, où $\omega_M(\lambda)$ est la fréquence maximale des phonons quand la chaîne est périodique avec une constante élastique λ , donnée par : $\omega_M(\lambda) = 2\sqrt{\frac{\lambda}{m}}$, où m est la masse de l'atome.

Nous avons gardé également les paramètres réduits de la référence [6]:

- Température réduite: $t_r = \frac{k_B T}{\hbar\omega_M(\lambda)}$;
- Énergie de gap réduite: $\delta = \frac{\Delta}{\hbar\omega_M(\lambda)}$;
- Le rapport des constantes élastiques: $x = \frac{\nu}{\lambda}$;
- Le paramètre sans dimension y définit sous la forme: $\mu = \frac{\lambda + \nu}{2} + \frac{\lambda - \nu}{2} y$.

2.3.2 Quelques résultats du modèle. Hystérésis thermique spontané.

Le comportement thermique à été décrit par J.A. Nasser. Il montre qu'en prenant en compte la contribution des phonons on est capable de reproduire les différents comportements spécifiques aux CTS : transition discontinue (avec hystérésis), graduelle ou encore les transitions en deux étapes (voir les figures 2.3-2.5). Nous avons testé nos calculs sur les résultats obtenus par J.A. Nasser.

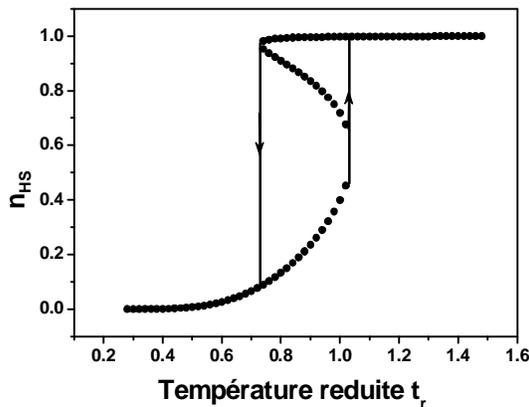


Fig.2.3 La variation thermique de la fraction de spin. Les paramètres utilisés sont: $x = 0.2$, $y = 0$, $r = 5$, $\delta = 0.606$, $N = 2000$.

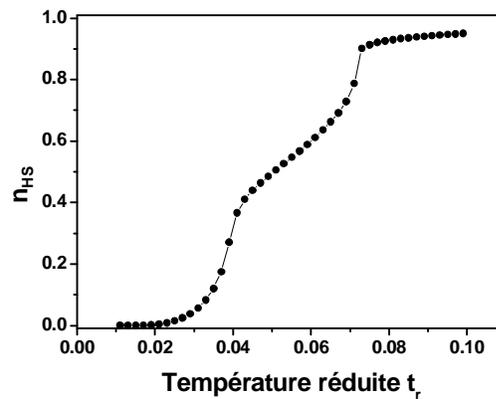


Fig.2.4 La variation thermique de la fraction de spin. Les paramètres utilisés sont: $x = 0.2$, $y = -0.2$, $r = 5$, $\delta = 0.606$, $N = 2000$.

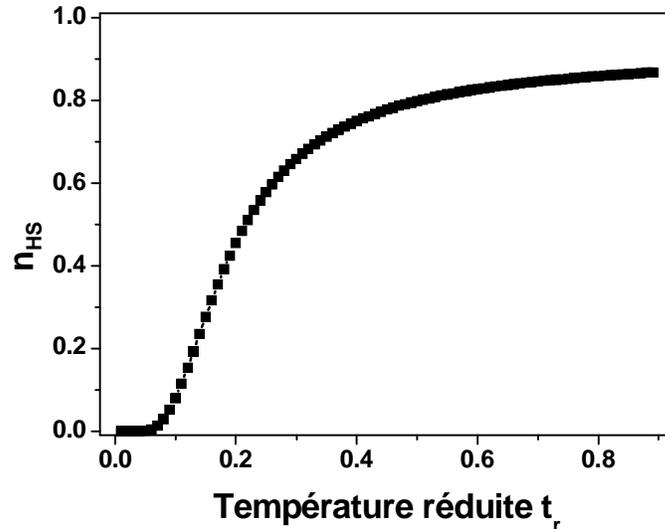


Fig.2.5 La variation de la fraction de spin en fonction de la température. Les paramètres utilisés pour le calcul sont: $x = 0.6$, $y = 0.0$, $r = 5$, $\delta = 0.606$, $N = 2000$.

2.3.3 L'effet de taille

L'effet de taille joue un rôle très important, dans des applications comme le stockage de l'information. Le problème est d'estimer la taille minimale pour laquelle le système garde toujours ses propriétés hystérétiques. Cet effet n'a pas été étudié par J.A. Nasser et coll.. Pour déterminer l'influence de la taille du système sur la largeur du cycle d'hystérésis, nous avons simulé la dépendance de la fraction HS pour différentes tailles de la chaîne de molécules.

Les paramètres utilisés dans le modèle peuvent être déterminés expérimentalement comme suit : r et l'énergie de gap δ peuvent être obtenus à partir des mesures calorimétriques [4, 14, 15], le rapport des constantes élastiques, x , peut être déterminé par spectroscopie Brillouin [10, 11], diffusion inélastique de neutrons, diffusion inélastique de rayons X, etc.. Il est évident que les propriétés hystérétiques sont fortement dépendantes de la valeur du rapport des constantes élastiques $x = \nu/\lambda$ dans les deux états électroniques. De ce fait, on a considéré nécessaire de prendre en considération la contribution des paramètres x et y , qui ont la plus grande influence sur la largeur du cycle majeur d'hystérésis (voir la figure 2.6). Dans nos calculs, nous avons considéré seulement la dégénérescence orbitale : $r = 5$.

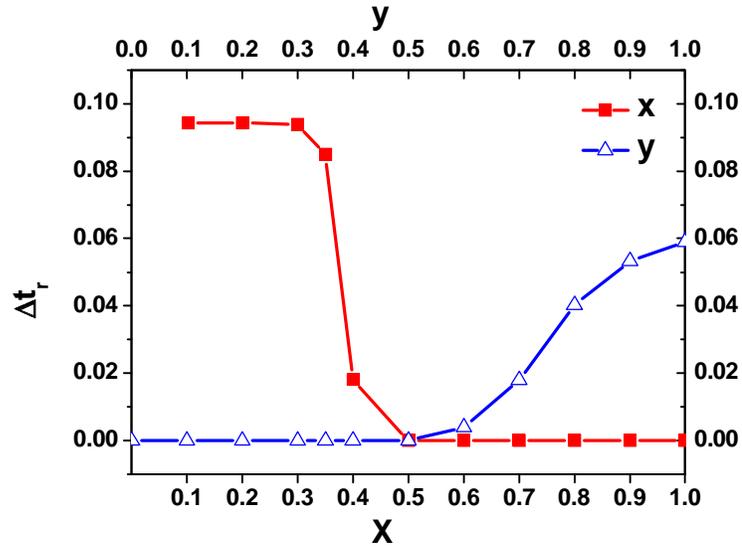


Fig. 2.6 La variation de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction des deux paramètres x et y .

Dans la *figure 2.6* on observe une forte dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis (Δt_r) fonction de la valeur de x et y , qui explique les différents résultats obtenus auparavant concernant l'effet de taille dans les composés à transition de spin [4, 16]. En suivant cette idée nous avons simulé la dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de nombre de molécules N pour différentes valeurs de x (figure 2.7).

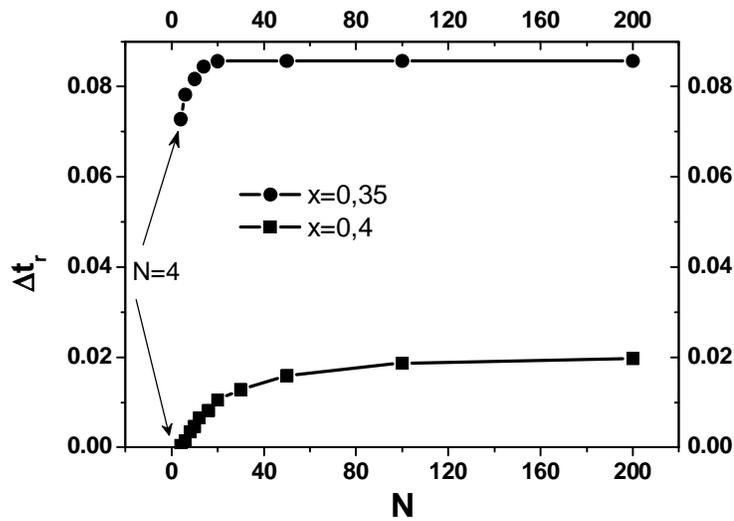


Fig. 2.7 La variation de la largeur du cycle d'hystérésis avec la taille du système pour deux différentes valeurs de x

La *Figure 2.7* montre que pour $x=0.4$ le cycle d'hystérésis disparaît pour une taille de 12 molécules tandis que pour $x=0.35$ le système présente un important hystérésis même

pour $N = 4$. Pourtant, on observe toujours une variation de la largeur du cycle avec la taille de la chaîne, suivie par une saturation, correspondant au système infini [17].

Il est important de noter que l'augmentation de la valeur de x induit une croissance du nombre de molécules nécessaires pour maintenir la largeur du cycle d'hystérésis. Donc on peut dire que la taille critique du système est fortement dépendante de la valeur des constantes élastiques. Il faut noter que le même type de variation a été observé expérimentalement en utilisant la méthode du diagramme FORC, résultats qui seront présentés dans le sixième chapitre.

2.3.4 Systèmes dilués

Nous étudierons plus loin le processus de relaxation et LITH dans des systèmes dilués. Nous rappellerons ci-dessous les résultats théoriques obtenus par Nasser.

On considère que certaines molécules de Fe sont remplacées par des impuretés qu'on appelle M .

Afin d'étudier l'intensité des interactions entre molécules on doit étudier l'effet de la dilution. Dans le cas de la dilution, on considère que les molécules de Fe sont remplacées par des impuretés que nous allons appeler atomes M [18]. Ainsi, la constante élastique sera égale à $e_{i,i+1}$ lorsque les atomes i et $i+1$ sont des atomes de Fe , $\eta_{i,i+1}$ lorsque un atome est de Fe et l'autre est un atome M et k_3 si les deux atomes sont des atomes M . L'expression de $\eta_{i,i+1}$, en fonction du spin fictif de l'atome de Fe , sera

$$\eta_{i,i+1} = \frac{k_1 + k_2}{2} + \frac{k_2 - k_1}{2} \hat{\sigma}_i, \quad (2.18)$$

où: - k_1 est la constante élastique lorsque l'atome de Fe est dans l'état BS

- k_2 est la constante élastique lorsque l'atome de Fe est dans l'état HS

En introduisant la relation (2.18) dans la relation (2.4), l'énergie potentielle élastique, $E_{p(Fe-M)}$, entre un atome de Fe , i et un atome M , $i+1$, peut être décomposée en deux termes:

$$V_3 = \frac{k_1 + k_2}{4} (u_{i+1} - u_i)^2, \quad (2.19)$$

$$V_4 = \frac{k_2 - k_1}{4} (u_{i+1} - u_i)^2 \hat{\sigma}_i, \quad (2.20)$$

ou bien:

$$\frac{1}{m_a} = (1-c_1) \frac{1}{m_{Fe}} + c_1 \frac{1}{m_M}, \quad (2.21)$$

où: m_{Fe} - est la masse de l'atome de Fe

m_M - est la masse de l'atome M

c_1 - est la concentration des atomes M

En appelant N_1 le nombre d'atomes M du système on a:

$$c_1 = \frac{N_1}{N}, \quad (2.22)$$

Par la méthode variationnelle on trouve pour la constante élastique effective la relation :

$$K = (1-2c_1+c_2) \langle e_{i,i+1} \rangle + 2(c_1-c_2) \langle \eta_{i,i+1} \rangle + c_2 k_3, \quad (2.23)$$

où: c_2 - est la concentration des paires $(M-M)$.

De même pour la valeur moyenne, $\langle \eta_{i,i+1} \rangle$ on a la relation:

$$\langle \eta_{i,i+1} \rangle = \frac{k_1+k_2}{2} + \frac{k_2-k_1}{2} m, \quad (2.24)$$

Enfin, le champ effectif h et le paramètre de couplage J sont donnés par:

$$h = -(1-c_1) \frac{\Delta}{2} + \frac{2 \langle H_{0ph}(K, m_a) \rangle}{4NK} ((1-2c_1+c_2)(\lambda-\nu)m + 2(c_1-c_2)(k_1-k_2)), \quad (2.25)$$

$$J = -(1-2c_1+c_2)(\lambda-2\mu+\nu) \frac{3 \langle H_{0ph}(K, m_a) \rangle}{8NK}. \quad (2.26)$$

Dans ses calculs, J.A. Nasser utilise les paramètres réduits : [18]:

$$z = \frac{k_2}{k_1}; \quad c = c_1; \quad (2.27)$$

avec l'approximation:

$$k_1 = k_2 = \lambda. \quad (2.28)$$

En utilisant ces hypothèses nous avons retrouvé les résultats obtenus par Nasser [18].

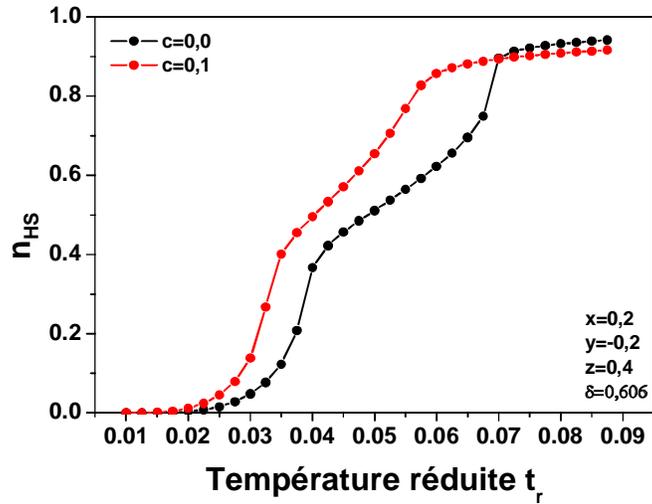


Fig. 2.8 L'effet de la dilution sur une transition en deux étapes.

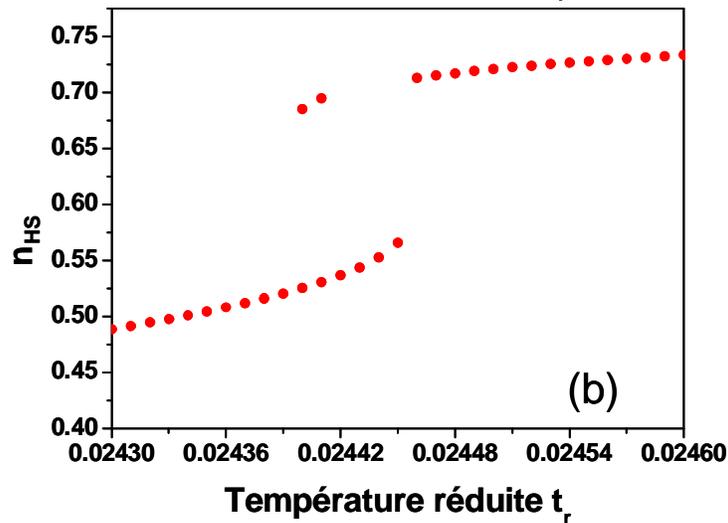
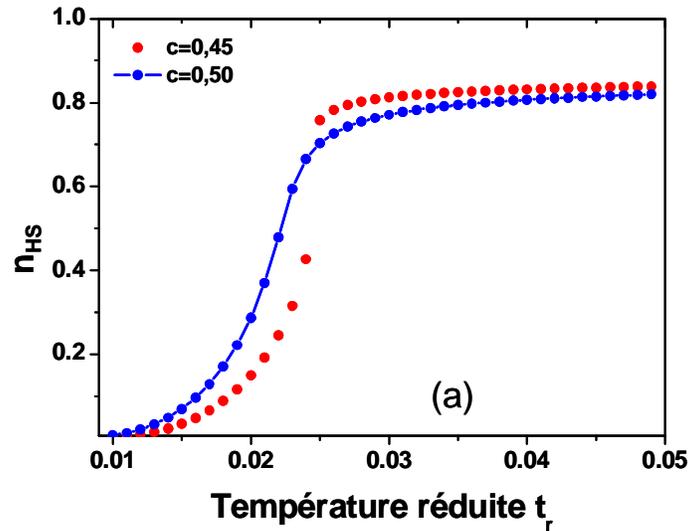


Fig.2.9. Variation thermique de n_{HS} pour différentes valeurs de la dilution. (a); partie agrandie de la courbe pour $c = 0.45$, où on observe une transition de phase de première ordre (b)

Les valeurs des paramètres utilisés en calculs sont: $z = 0.48$, $\delta = 0.573$, $x = 0.2$, $y = 0.0$, $r = 5$.

Avec la dilution, on observe une transition de plus en plus graduelle, ce qui est dû à la disparition progressive de la coopérativité entre les centres métalliques.

2.3.5 L'effet de la pression

Lorsque les CTS se trouvant en l'état HS sont comprimés, le champ de ligand autour du métal à transition de spin est altéré au point que l'énergie de gap devient plus grande que l'énergie d'appariement donnant naissance à une transition $HS \rightarrow BS$. Ce processus, régi par l'entropie, est mieux compris en supposant deux puits de potentiel, chacun représentant un état de spin possible en fonction d'une coordonnée de configuration (distance métal-ligand).

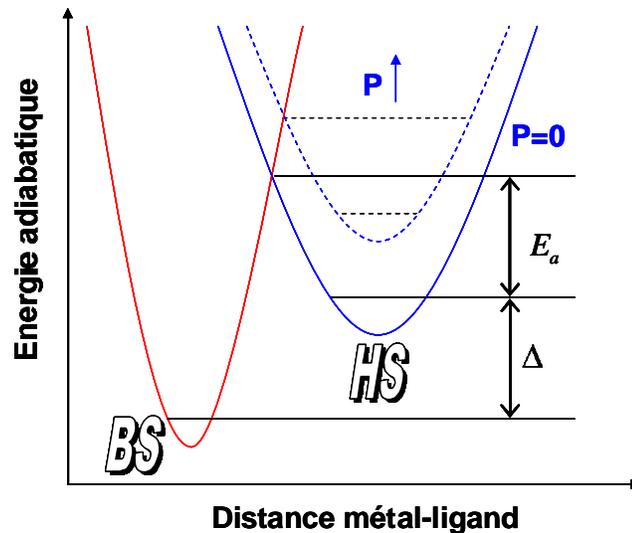


Fig. 2.10 L'effet de la pression sur le diagramme de configuration.

L'application d'une pression externe diminue les distances intermoléculaires et les distances métal-ligands. Il est déjà connu que le champ de ligand est proportionnel à l'inverse de la distance métal-ligand à la puissance six, ainsi l'application d'une pression externe a le même effet que la substitution des ligands sur le métal central. Quand la pression est appliquée sur un système, soit à l'état solide, soit à l'état liquide, ces puits de potentiels peuvent bouger verticalement et horizontalement en modifiant l'état fondamental [10, 19-21].

Si on suppose que le rapport des constantes élastiques x ne dépend pas de la pression, celle-ci agissant seulement sur l'énergie de gap, qu'on peut l'écrire sous la forme :

$$\Delta_{eff} = \Delta(0) + p\delta V \quad (2.29)$$

où δV est la variation du volume de la molécule pendant la transition et $\Delta(0)$ est l'énergie de gap à pression ambiante.

En remplaçant dans l'équation (2.17) Δ par Δ_{eff} on obtient un Hamiltonien dépendant de la pression.

Dans nos calculs nous avons utilisé le paramètre réduit: $\alpha = \frac{\delta V}{\hbar\omega_M(\lambda)}$.

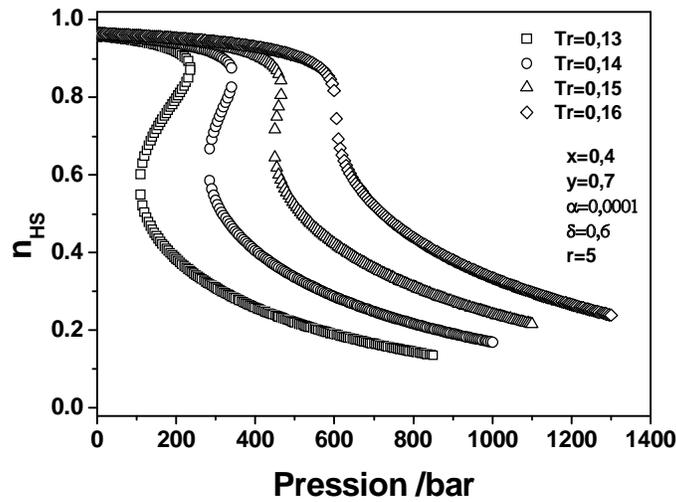


Fig. 2.11 Les cycles d'hystérésis en pression obtenus pour différentes températures.

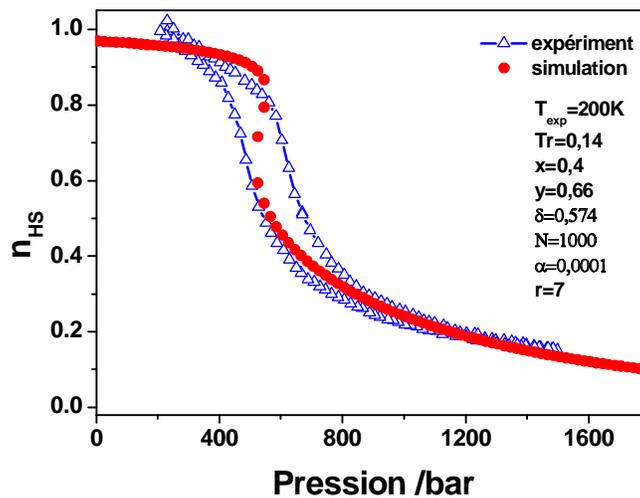


Fig. 2.12 Comparaison entre l'expérience et la théorie.

Cependant, dans certains composés de coordination, les transitions électroniques ne peuvent pas être expliquées avec un simple diagramme de configuration. L'application d'une pression externe peut aussi induire des transitions cristallographiques en donnant naissance aux comportements inhabituels, par exemple la largeur du cycle augmente avec la pression [22]. Un autre comportement inhabituel sous pression, a été observé dans le composé 1D $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hyptrz~4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole and A=4-chlorobenzenesulfonate), où le cycle d'hystérésis diminue avec la pression (comportement prédit par le champ moyen) jusqu'à la disparition des propriétés hystérétiques qui réapparaissent si on continue augmenter la pression [23]. Ce type de transition de phase est connu dans la littérature de spécialité sous le nom de *phase ré-entrante*. Dans la Réf. [23], les auteurs ont essayé d'expliquer ce comportement en supposant que la coopérativité a ses origines dans les interactions intra-chaînes.

Un point très intéressant dans le comportement magnétique des CTS, qui n'a pas été abordé jusqu'à présent, le présente la valeur de la constante élastique caractéristique à une configuration de type antiferromagnétique : BS-HS (ou HS-BS).

Par la suite, on va faire un petit commentaire sur l'interprétation physique du signe du paramètre y .

- $y = 0$ - caractérise le cas dont la constante μ prend la valeur moyenne:

$$\mu = \frac{\lambda + \nu}{2} \quad (2.30)$$

- $y < 0$ - caractérise le cas dont la constante μ a une valeur plus proche de la constante qui caractérise une configuration HS-HS

$$\mu < \frac{\lambda + \nu}{2} \quad (2.31)$$

- $y > 0$ - dans ce dernier cas μ aura une valeur plus proche de λ

$$\mu < \frac{\lambda + \nu}{2} \quad (2.32)$$

Des informations importantes, concernant l'influence de la valeur de la constante élastique μ sur l'effet de la pression sur un système à transition de spin, peuvent être extraites à partir de l'étude du diagramme de phase $(\delta_c - y_c)$. Les paramètres δ_c et y_c sont les valeurs critiques respectivement de l'énergie de gap réduite et du paramètre réduit y , pour lesquelles le système perd la coopérativité. Un exemple d'un tel diagramme est donné dans la Figure 2.13.

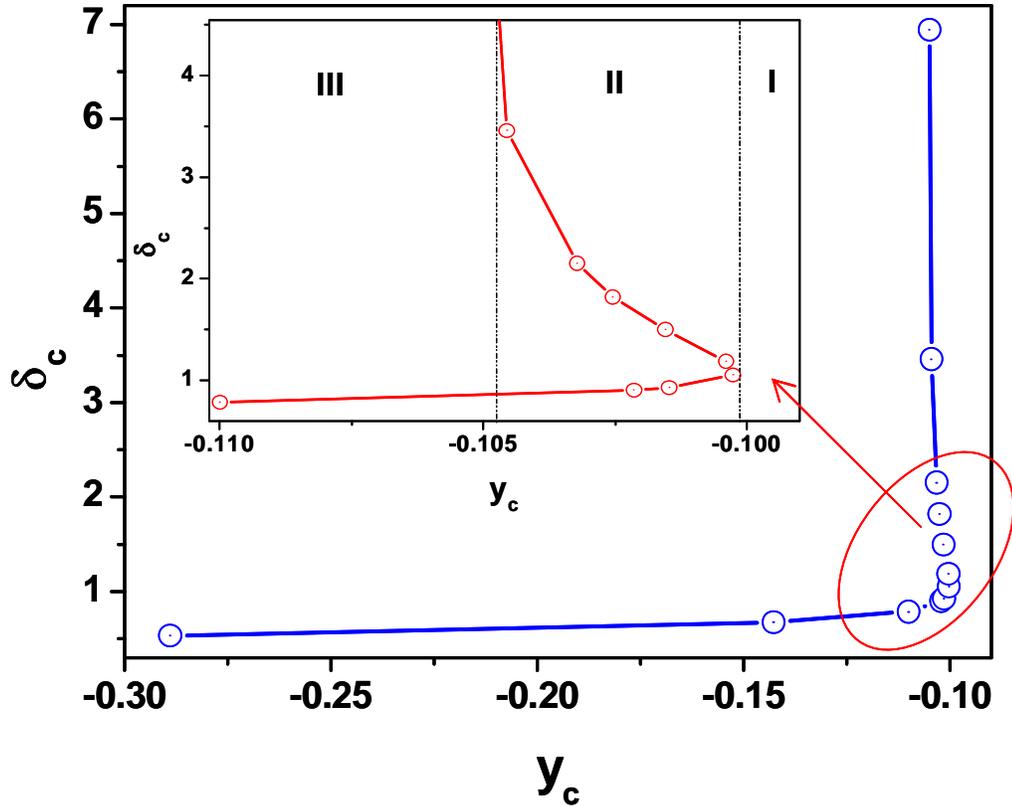


Fig. 2.13 Le diagramme de phase des points critiques en coordonnées $(\delta_c - y_c)$.

Le diagramme de phase joint $(t_c - y_c)$ est présenté dans la Figure 2.14. Les deux diagrammes sont obtenus pour $x=0.2$ et $N=2000$, t_c étant la température critique à laquelle le système ne présente plus d'hystérésis.

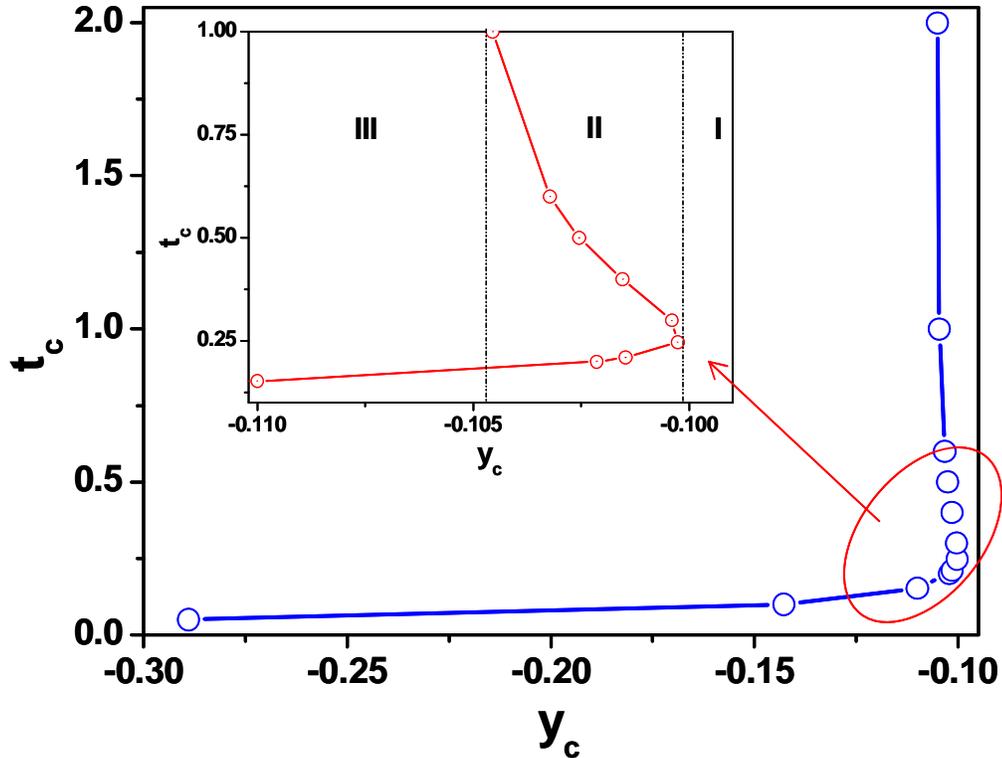


Fig. 2.14 Le diagramme de phase des points critiques en coordonnées $(t_c - y_c)$.

Dans les deux diagrammes on observe l'existence de trois régions caractérisant trois comportements différents d'un système soumis à une pression externe :

- **la région I** correspond à un système fortement coopératif où l'application d'une pression ne supprime pas les propriétés hystérétiques de celui-ci, une pression infinie est nécessaire pour que l'hystérésis du système disparaisse.
- **la région III** correspond à un système moins coopératif où l'effet de l'application d'une pression externe consiste à déplacer la température d'équilibre vers les hautes températures avec une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis jusqu'à la disparition de celui-ci. Ce comportement est décrit par l'existence d'un seul point critique.
- Enfin, **la région II** présente une importance particulière, due à la présence à deux points critiques, qui est la signature d'une phase ré-entrante. Dans cette région, l'application d'une pression externe, la largeur du cycle d'hystérésis va diminuer jusqu'à la disparition de celui-ci qui va réapparaître si on continue d'augmenter la pression.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à trouver un procédé analytique pour trouver les valeurs critiques du y , pour lesquelles la transition de phase ré-entrante sera reproduite, ceux-ci étant trouvés numériquement. Ainsi, pour une valeur de -0.10027 du paramètre y le diagramme de phase Pression-Température (ou bien, énergie de gap - température) présente deux points critiques (voir figure 2.13).

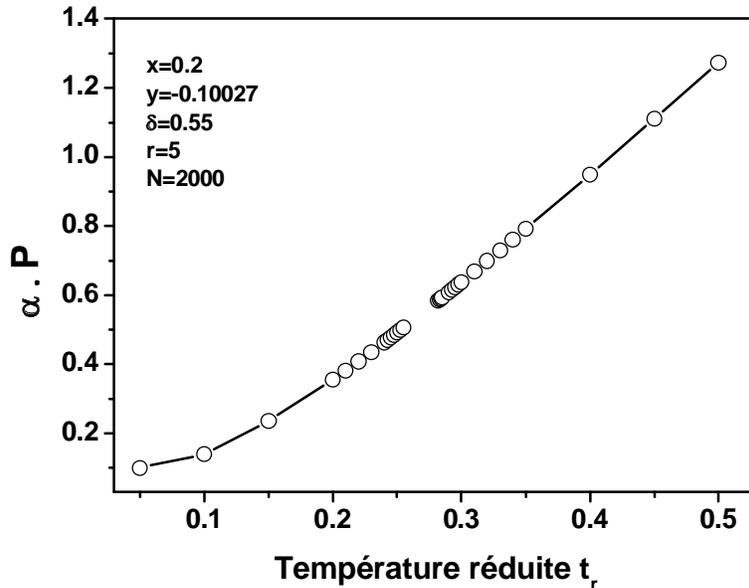


Fig. 2.15 Le diagramme de phase Pression-Température caractéristique à une phase réentrante.

Pour des valeurs de $\alpha.P$ inférieures à 0.5 le système présente une transition de phase de premier ordre. Pour une valeur de $\alpha.P$ fixée, l'augmentation de température induit une transition de BS vers HS. Pour des valeurs de $\alpha.P$ comprises entre 0.5 et 0.6 il n'y a plus de transition de phase, mais pour des valeurs de $\alpha.P$ supérieures à 0.6 le système présente de nouveau une transition de phase de premier ordre.

Pour illustrer ces points, nous avons tracé la variation de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la pression externe appliquée (voir figure 2.16).

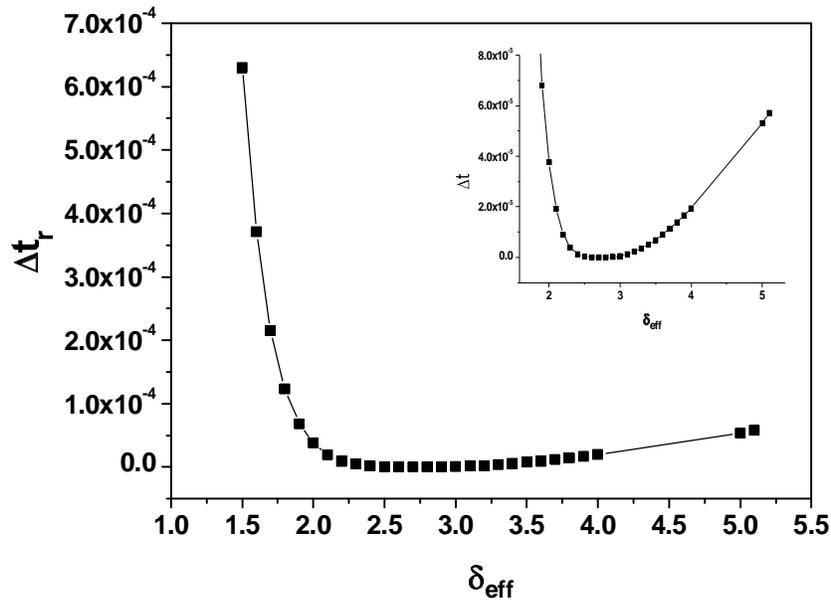


Fig. 2.16 La variation de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de l'énergie de gap modulée par la pression externe appliquée.

Il faut noter que cette étude est purement qualitative, notre but n'est pas de reproduire les résultats rapportés en [23].

Le rôle de la dégénérescence sur le diagramme de phase est reporté sur la figure 2.17: quand la valeur du rapport augmente, les points critiques du diagramme se déplacent vers hautes températures/pressions.

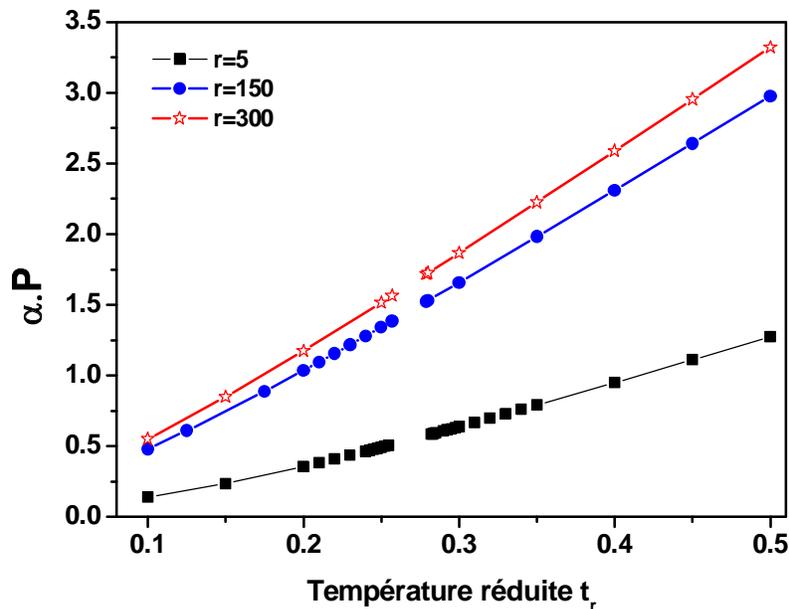


Fig. 2.17 L'effet de la dégénérescence sur le diagramme de phase

Cela est équivalent avec la prise en compte de la contribution des vibrations intramoléculaires.

2.3.6 Etats excités métastables

A basse température (typiquement 10 K) certains composés à transition de spin peuvent être convertis, par effet LIESST, de l'état stable 1A_1 bas spin vers l'état métastable 5T_2 haut spin, par l'irradiation de l'échantillon avec une lumière convenable (514 nm) [24, 25].

Dans la simulation du comportement thermique avec le modèle couplage atome-phonon, on observe des niveaux d'énergie additionnels qui permettent de mettre le système en dehors de l'équilibre, dans un état excité HS métastable, de la même manière que dans l'effet LIESST ou par la trempe de l'échantillon. La gamme des températures de ces états métastables peut être contrôlée en jouant sur la coopérativité du système, caractérisée par les paramètres réduits x et y .

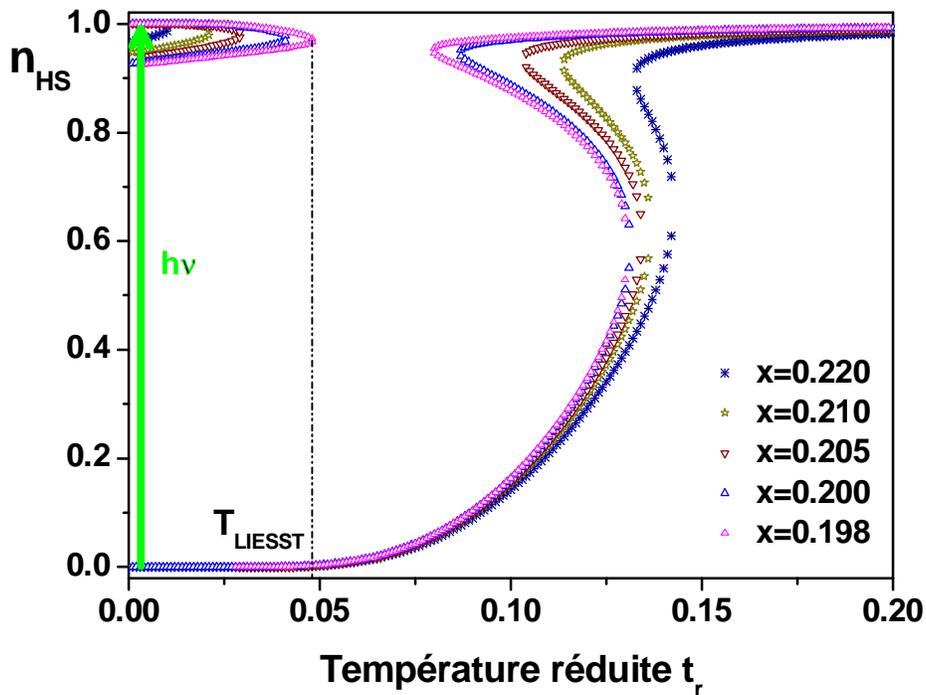


Fig. 2.18 La variation du temps de vie de l'état métastable en fonction de x

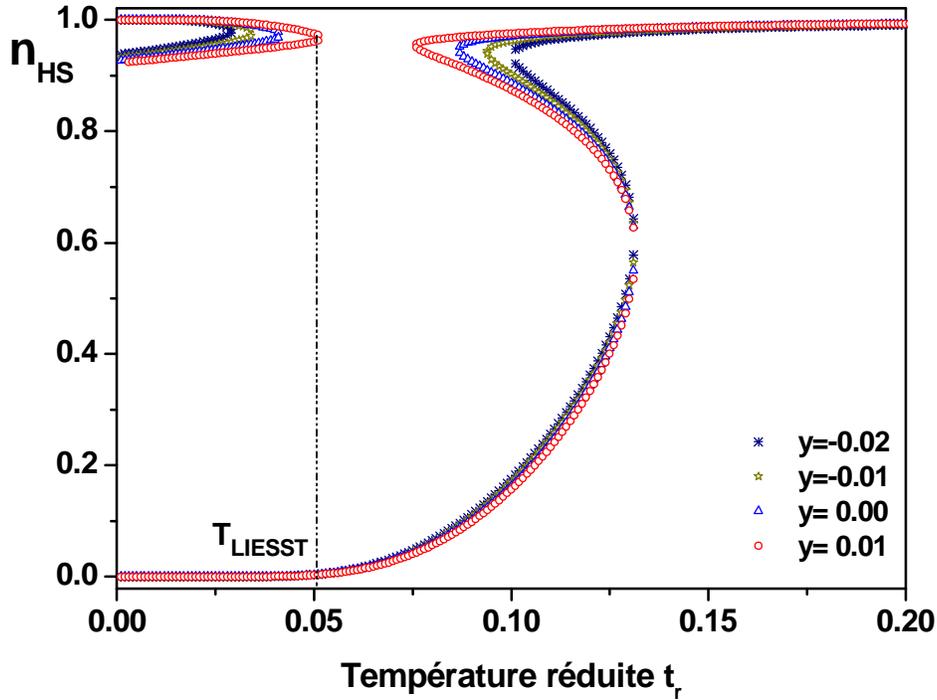


Fig. 2.19 La variation du temps de vie de l'état métastable en fonction de y

Au dessus d'une température, appelée T_{LIESST} , le temps de vie des états métastables tend vers zéro et le système relaxe vers l'état BS. Une étude complexe a été faite par Hauser [26], qui démontre l'existence d'une forte corrélation entre le temps de vie des états métastables et la température d'équilibre de la transition de spin $T_{1/2}$ est observée. $T_{1/2}$ est définie comme la demi-somme des deux températures de commutation : $T_{1/2} = (t_{r\uparrow} - t_{r\downarrow})/2$. Létard va plus loin et démontre que la position de chaque composé dans un diagramme $T_{LIESST} - T_{1/2}$ paraît être gouvernée par la coopérativité du composé [27, 28]. En suivant la même idée, nous avons simulé, en modifiant la valeur de δ , un diagramme $T_{LIESST} - T_{1/2}$ pour trois différentes familles de composés à transition de spin, caractérisées par différentes coopérativités du système, c'est-à-dire différentes intensités des interactions ($x=0.15, 0.2, 0.25$) (voir la figure 2.20).

Comme on peut l'observer, pour chaque valeur de x T_{LIESST} diminue lorsque $T_{1/2}$ augmente, en bon accord avec la loi de l'énergie de gap inverse, proposée par Hauser [26], les

trois familles étant alignées sur trois “lignes” parallèles de la même façon que dans l’étude décrite en [27-29]. La ligne la plus basse correspond à la famille caractérisée par la moindre coopérativité (dans notre cas $x=0.25$).

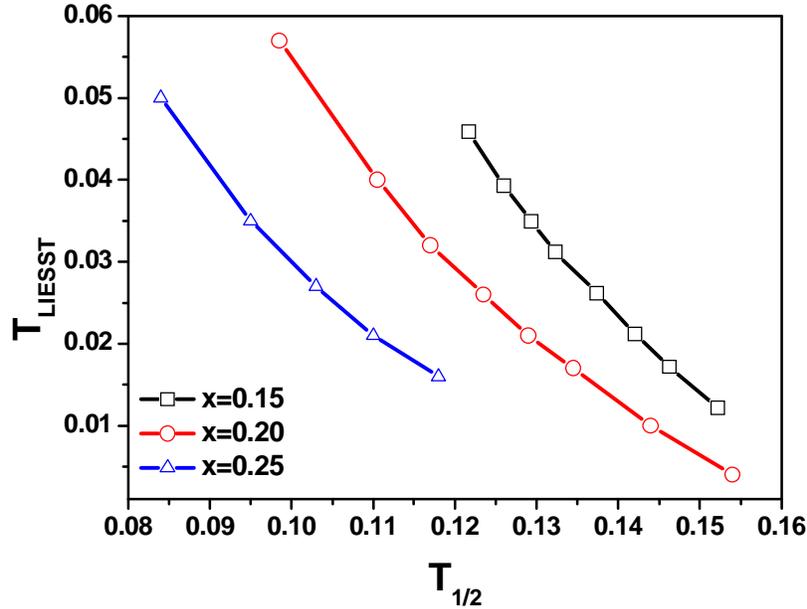


Fig. 2.20 Variation de T_{LIESST} en fonction de $T_{1/2}$ pour trois familles avec différentes coopérativités

Toutefois, il faut noter qu’il a été montré expérimentalement, que le temps de vie des états métastables est fortement dépendant de la sphère de coordination et de la distorsion de l’octaèdre, l’effet LIESST étant observé pour des matériaux non coopératifs avec une durée de vie de l’états métastable non négligeable [30, 31].

2.3.7 Etude du processus de relaxation à basse température

Le retour de l’état HS vers l’état BS peut s’effectuer soit par relaxation directe non radiative ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$, soit par l’effet reverse LIESST par irradiation dans la bande d’absorption de l’état HS à 820 nm faisant évoluer le système de ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ [32].

L’ensemble des croisements intersystèmes de ce mécanisme a une cinétique rapide (de l’ordre de la picoseconde à l’échelle de la molécule). Seule la relaxation directe ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$, correspondant à une transition interdite, est lente (de l’ordre de la ms).

C’est sur cette relaxation que se basent les études qui essaient de déterminer la cinétique de relaxation ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ au cours du temps suite à une impulsion laser.

Une conséquence immédiate de la photo-excitation par effet LIESST, est l’observation de la relaxation de l’état photo-excité.

A basse température ($< 30K$) le processus de relaxation a lieu par effet tunnel, tandis qu'à température plus élevée ($> 40K$) ce processus est activé thermiquement et par conséquent très rapide à température ambiante. Le temps de vie est de l'ordre de $10^{-8} s$ à $10^{-6} s$ [32].

Le processus de relaxation de l'état *haut spin* vers l'état *bas spin* a été étudié en détail par Andreas Hauser et le groupe de Mainz [26, 32, 33]. Son analyse est basée sur les propriétés de la barrière d'énergie de l'état (HS) et a permis de comprendre les propriétés caractéristiques de la relaxation coopérative: la différence d'énergie $\Delta = E_{HS} - E_{LS} = \Delta_0 - 2J \langle \sigma \rangle$ étant une fonction décroissante de la fraction haut spin, il s'ensuit que la hauteur de la barrière d'énergie doit être une fonction croissante de n_{HS} : au début du processus de relaxation $n_{HS} \approx 1$. Quand la différence d'énergie Δ est petite, l'énergie de barrière E_a est grande et la relaxation est lente. Ensuite, quand Δ devient de plus en plus grand, la relaxation devient de plus en plus rapide (n_{HS} décroissant, Δ croissante, E_a décroissante). On parle donc d'un processus de relaxation auto-accélérée.

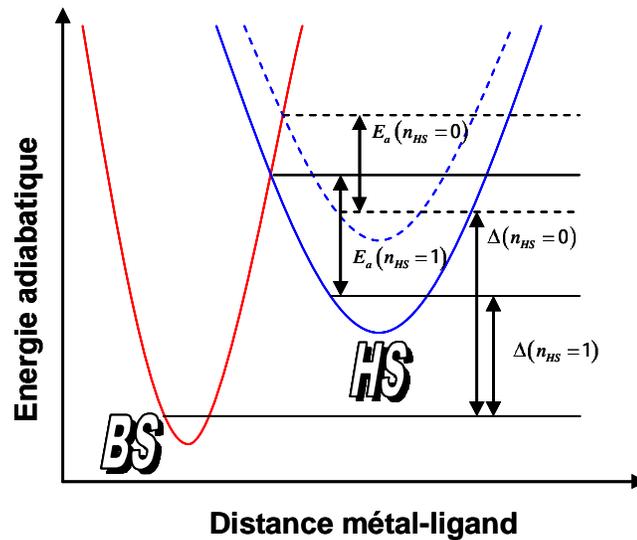


Fig.2.21 Diagramme de configuration d'une molécule à transition de spin. La variation des barrières énergétiques

Une expression utile pour le taux de relaxation k_{HL} a été donnée par Hauser, sur des bases expérimentales et théoriques.

Dans le régime d'activation thermique, le taux de relaxation est exprimé par:

$$K_{HL}(T, n) = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.33)$$

où k_{∞} est le taux de relaxation à haute température (associé à des fréquences vibrationnelles) et E_a est l'énergie d'activation qui est donnée par:

$$E_a = E_o - E_{HS} , \quad (2.34)$$

La différence en énergie entre les deux puits de potentiel E_{HS} est donnée par:

$$E_{HS} = \frac{\Delta}{2} + \frac{\langle H_{ph}(K) \rangle_T}{N} \quad (2.35)$$

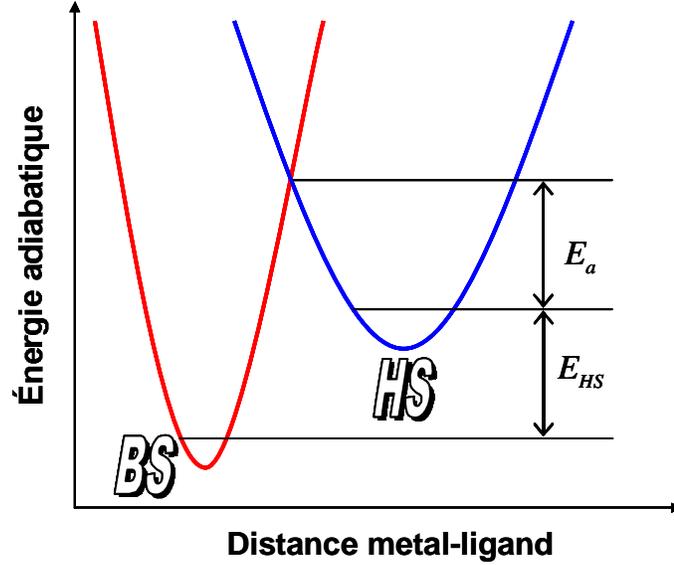


Fig. 2.22 Diagramme de configuration d'une molécule à transition de spin

Ensuite, l'équation (2.33) peut être ré-écrite sous la forme:

$$K_{HL}(T, n) = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = k_{\infty} \exp\left(-\frac{A \cdot \frac{\delta}{2} - \frac{\langle H_{ph}(K) \rangle_T}{2N}}{t}\right), \quad (2.36)$$

où:

$$A = \frac{E_o}{\hbar \omega_m(\lambda)}. \quad (2.37)$$

La variation en fonction de temps de la fraction *haut spin* est donnée par une équation maîtresse de la forme:

$$\frac{dn}{dt} = -nk_{\infty} \exp\left(-\frac{A \cdot \frac{\delta}{2} - \frac{\langle H_{ph}(K) \rangle_T}{2N}}{t}\right). \quad (2.38)$$

Les courbes de relaxation à partir de l'équation (2.38), en prenant en considération les facteurs qui peuvent intervenir dans les situations réelles, tels que l'effet de la dilution, de la taille, ou la température à laquelle se trouve le système [8] seront présentées par la suite.

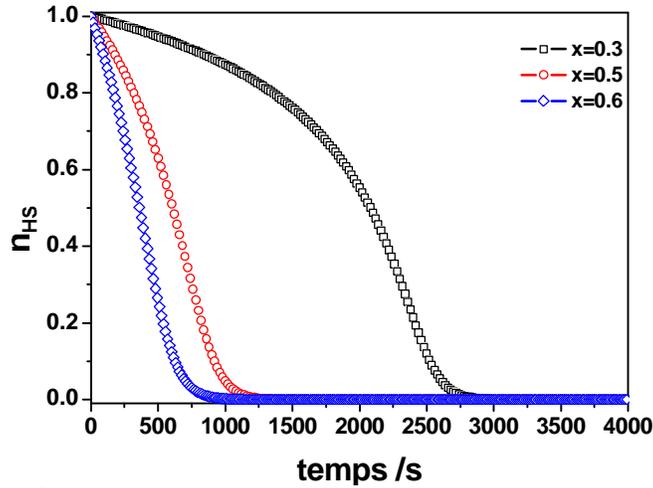


Fig.2.23 Courbe de relaxation sans lumière obtenue avec les paramètres:
 $y = 0.0$, $\delta = 0.6$, $t = 0.03$, $N = 2000$, $r = 5$, $A = 0.8$, $k_{\infty} = 100$

Une autre représentation à l'aide de laquelle on analyse ce processus est la représentation d'Arrhenius: $\ln(k_{HL}) = f(n_{HS})$ (voir Fig.2.22) [34].

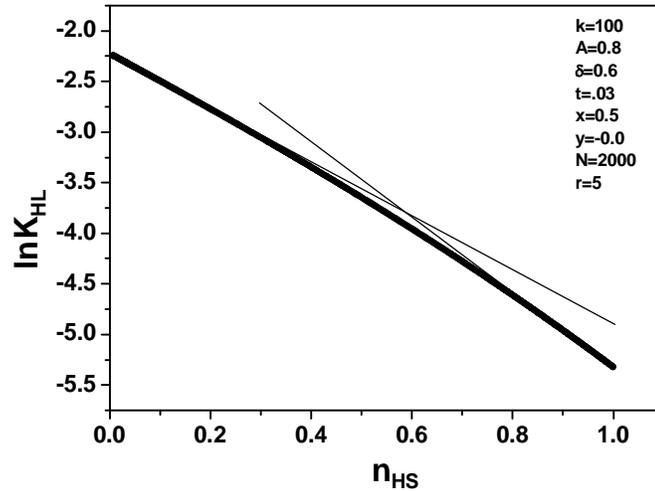


Fig.2.24 Diagramme d'Arrhenius

Sur la *Figure 2.24* on a pris $x = 0.5$, les autres paramètres étant les mêmes que ceux utilisés précédemment. La forme du diagramme d'Arrhenius obtenu présente deux pentes et non pas une droite comme dans le cas du modèle de Hauser, en bonne concordance avec les données expérimentales [34].

Sur la *Figure 2.25* sont présentées les courbes de relaxation pour différentes températures.

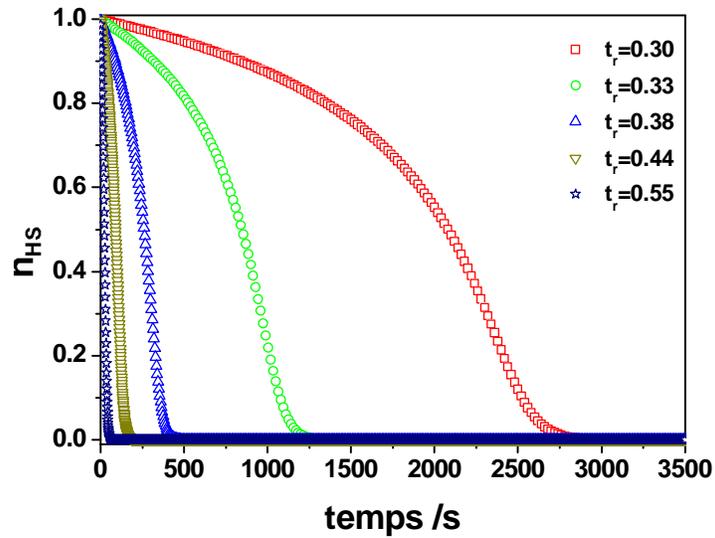


Fig.2.25 Courbes de relaxation sans lumière obtenues à différentes températures avec les paramètres: $x = 0.3$, $y = 0.0$, $\delta = 0.6$, $N = 2000$, $r = 5$, $A = 0.8$, $k_\infty = 100$

Pour ces deux dernières figures, nous pouvons observer à température croissante une décroissance du temps de relaxation et de même une décroissance de la queue de relaxation. Par contre, dans le cas de la dilution on observe, en plus, une élongation de celle-ci (voir Fig.2.28).

En utilisant l'équation (2.38) on a essayé de superposer les courbes théoriques avec des courbes obtenues expérimentalement sur le composé $[Fe_{0.5}Zn_{0.5}(btr)_2(NCS)_2]H_2O$ à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID.

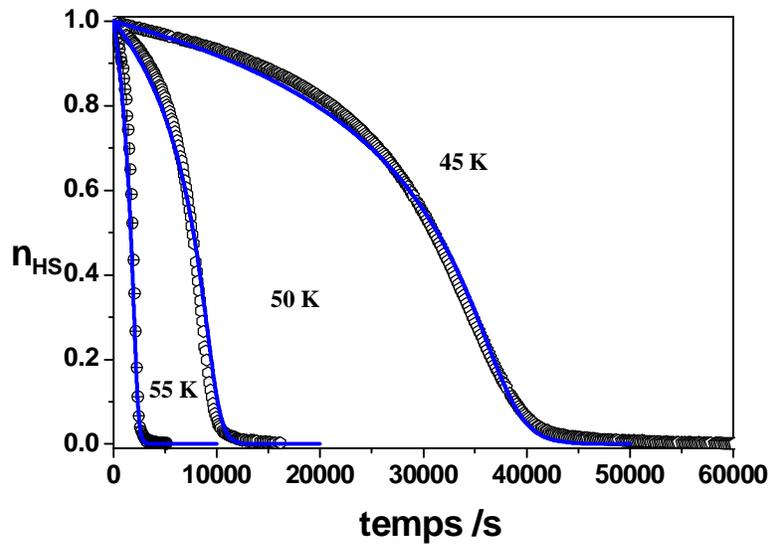


Fig.2.26 Courbes de relaxation à différentes températures, obtenues après photo-excitation avec une longueur d'onde de 550 nm . Les lignes continues ont été calculées avec l'équation (2.38)

Les courbes de relaxation obtenues théoriquement se superposent bien sur celles obtenues expérimentalement, en particulier la partie de la courbe, appelée la « queue de relaxation ». La queue de relaxation a été décrite pour la première fois par Andreas Hauser comme due à l'installation progressive des corrélations créées par les interactions à courtes portées. Dans le modèle proposé par Hauser celle-ci ne pouvait pas être reproduite, sauf si on ajoute un terme qui décrit les interactions à courte portée [35-37].

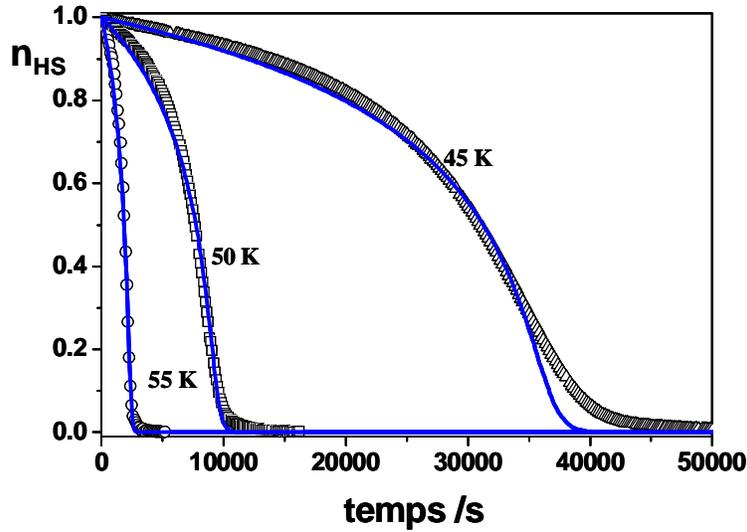


Fig.2.27 Courbe de relaxation à différentes températures, obtenue après photo-excitation avec une longueur d'onde de 550 nm . Les lignes continues sont les lignes théoriques ajustées avec le modèle de Hauser.

Dans la *Figure 2.27* sont présentées les mêmes courbes de relaxation mais cette fois-ci elles sont ajustées avec le modèle de Hauser.

Lorsque le système est dilué, celui-ci relaxe plus vite que le système pur, la courbe de relaxation passant d'une forme sigmoïdale à une forme exponentielle, due à la disparition des interactions à courte portée. Le même comportement a été observé dans les systèmes dilués



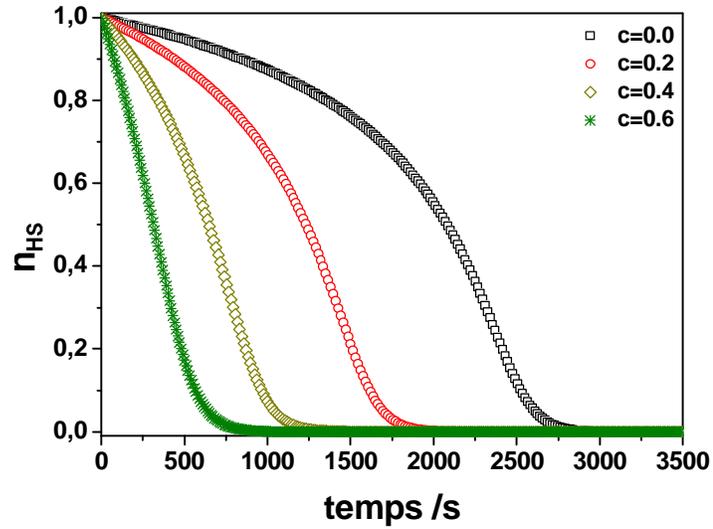


Fig.2.28 Courbe de relaxation sans lumière pour différentes concentrations des impuretés, obtenues en utilisant les paramètres:
 $x = 0.3, y = 0.0, t = 0.03, \delta = 0.6, N = 2000, r = 5, A = 0.8, k_{\infty} = 100$.

L'effet de taille a été étudié aussi dans le cas du processus de relaxation. Dans le processus de relaxation dans le cadre du modèle « couplage atome-phonon », l'effet de taille n'est pas si prononcé que dans les autres processus étudiés. On observe une relaxation plus lente dans les systèmes comportant moins de 10 molécules. Pour des tailles supérieures à 10 molécules, le système se comporte comme infini.

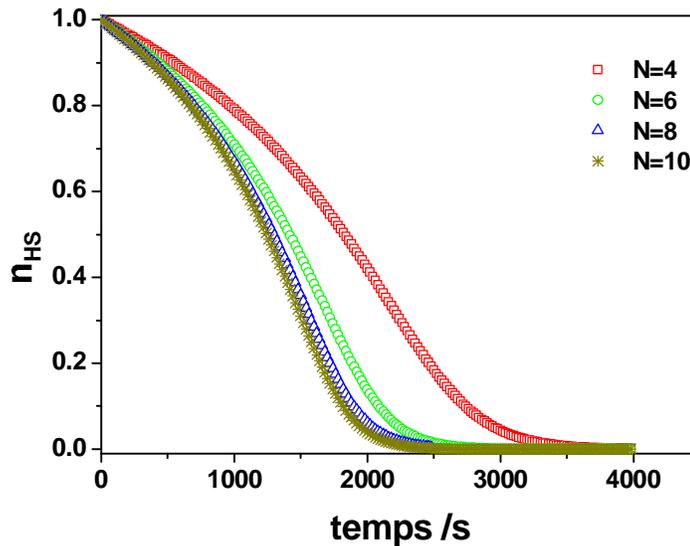


Fig.2.30 Courbe de relaxation sans lumière pour différentes tailles du système, obtenues en utilisant les paramètres:
 $x = 0.5, y = 0.0, t = 0.03, \delta = 0.6, r = 5, A = 0.8, k_{\infty} = 100$

Si nous gardons l'irradiation du composé avec la bonne longueur d'onde, celui-ci restera dans l'état (HS) (à température constante) et on n'observe plus le processus de relaxation vers l'état (BS).

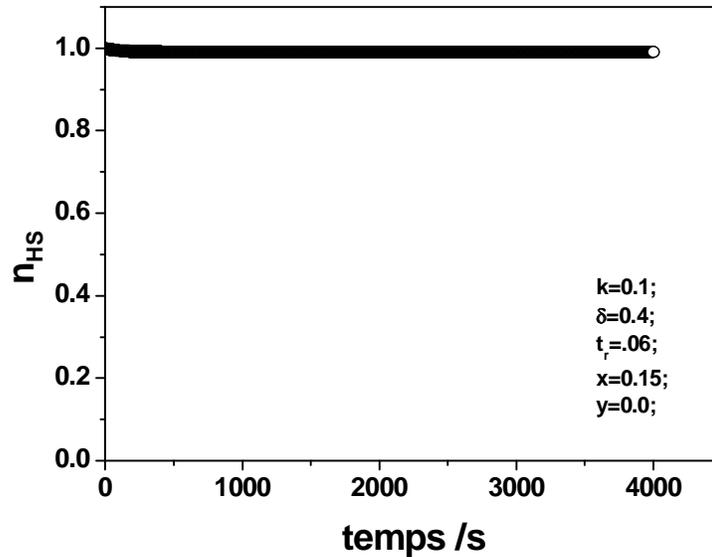


Fig.2.31 Courbe de relaxation sous lumière ($I\sigma = 0.0005 s^{-1}$).

2.3.8 Hystérésis thermique induite par la lumière

Si maintenant, on varie la température en irradiant l'échantillon, on obtient un autre type d'hystérésis, appelée Hystérésis Thermique Induite par la Lumière, connue dans la communauté sous l'abréviation LITH (Light Induced Thermal Hysteresis).

L'hystérésis thermique induite par la lumière a été découverte simultanément par les groupes du Professeur François Varret de Versailles [38] et du Professeur Jean-François. Létard de Bordeaux [39] et a été expliqué pour la première fois par celui de Versailles.

L'explication de ce phénomène est basée sur la compétition entre le processus de photo-excitation, non-coopérative, et la relaxation coopérative. Plus concrètement, on réalise l'effet LIESST sur un composé à transition de spin à basse température, en obtenant un état stationnaire du système, qui dans certains cas est un état macroscopique (HS) saturé, quand la photo-excitation est complète. Si après, on augmente la température, en maintenant la photo-excitation, on obtient une compétition entre la photo-excitation non-coopérative qui favorise la transition $LS \Rightarrow HS$ et la température, laquelle induit une relaxation coopérative (par

conséquence non-linéaire) entre les états $HS \Rightarrow LS$. Ainsi, on peut obtenir une bistabilité entre les états de spin, ce qui conduit à l'obtention de la transition de spin hors équilibre.

L'évolution dans le temps de la fraction HS est décrite par l'équation maîtresse macroscopique suivante:

$$\frac{dn}{dt} = -n(t)K_{HL}(T, n) + I\sigma(1 - n(t)), \quad (2.39)$$

où I est l'intensité de la lumière

σ est la section efficace de l'absorption

K_{HL} est le taux de relaxation spontané $HS \rightarrow LS$ du système

t est le temps pendant lequel on suit le processus.

Dans le cas de l'hystérésis induit par la lumière on peut distinguer deux cas si on prend en considération la vitesse de la variation de la température.

- LITH statique, pour lequel la vitesse de variation de la température est si petite qu'on peut la négliger. Dans ce cas on résoudra l'équation (2.39) obtenue pour:

$$\frac{dn}{dt} = 0. \quad (2.40)$$

La résolution de cette équation va se faire par des méthodes numériques, ici la *méthode de dichotomie* [40].

Sur la Figure 2.33 sont présentées les courbes théoriques obtenues à l'aide de l'équation (2.40), pour différentes valeurs du paramètre réduit x .

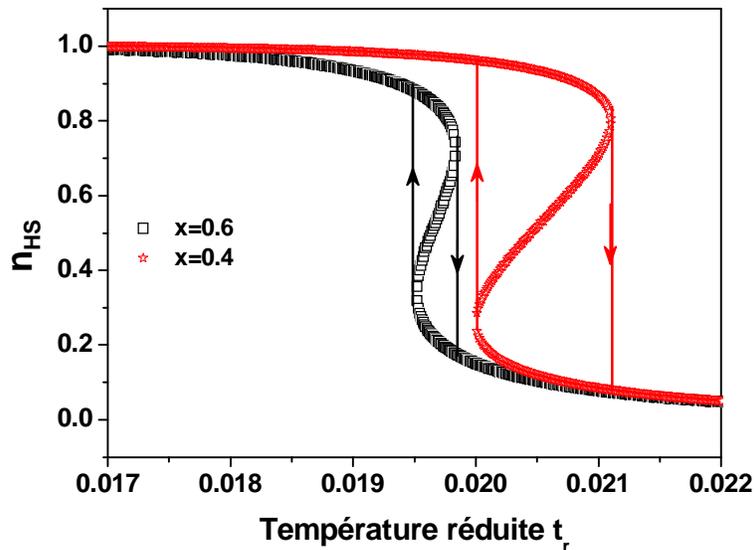


Fig.2.32 LITH statique. Les valeurs des paramètres utilisés en calculs sont:

$$I\sigma = 0.0005 s^{-1}, A = 0.8, \delta = 0.6, y = 0, N = 2000, r = 5, k_{\infty} = 100$$

On observe qu'avec l'augmentation des interactions le cycle d'hystérésis se déplace vers les hautes températures et la largeur de celui-ci augmente.

Le comportement d'un système dilué est présenté sur la *Figure 2.33*.

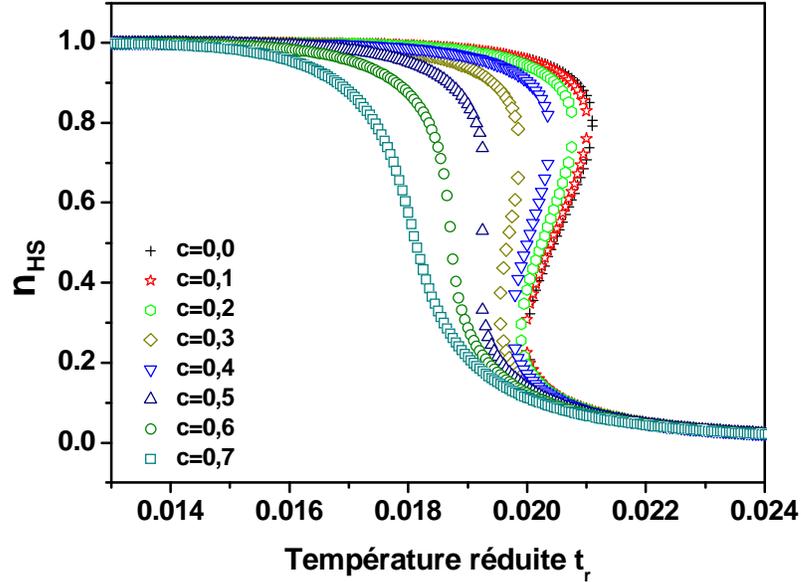


Fig.2.33 LITH statique pour différentes concentrations des impuretés. Les valeurs des paramètres utilisés en calculs sont:

$$I\sigma = 0.0005 s^{-1}, A = 0.8, \delta = 0.6, x = 0.4, y = 0, N = 2000, r = 5, k_{\infty} = 100$$

Dans le cas de la dilution, pour les paramètres utilisés en simulations, on observe que pour des valeurs de $c > 0.5$ l'hystérésis disparaît.

- LITH dynamique – c'est la situation rencontrée en réalité, où il faut tenir compte de la vitesse de variation de la température.

Un exemple typique de ce type d'hystérésis est montré sur la *Figure 2.34*.

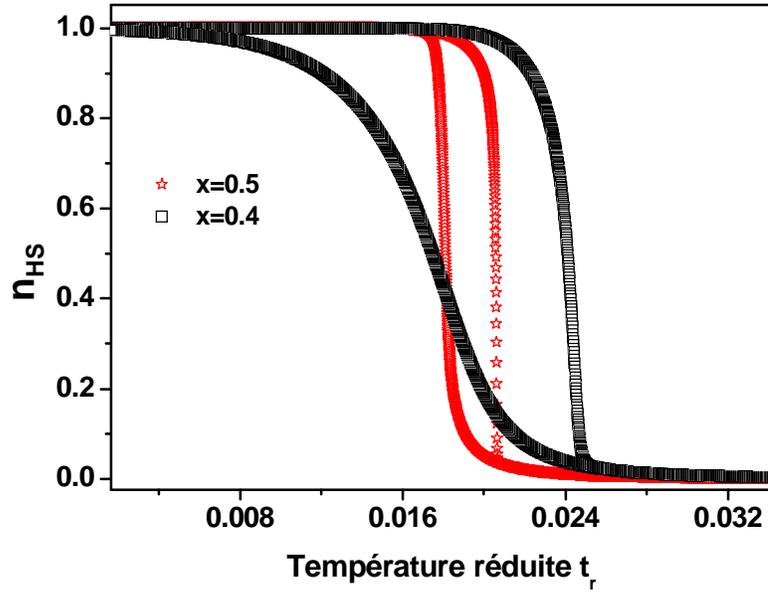


Fig.2.34 LITH dynamique pour deux valeurs différentes de la coopérativité (x). Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul sont:
 $I\sigma = 0.0005 s^{-1}$, $A = 0.8$, $\delta = 0.6$, $x = 0.4$, $y = 0$, $N = 2000$, $r = 5$, $k_{\infty} = 100$, $v_r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$

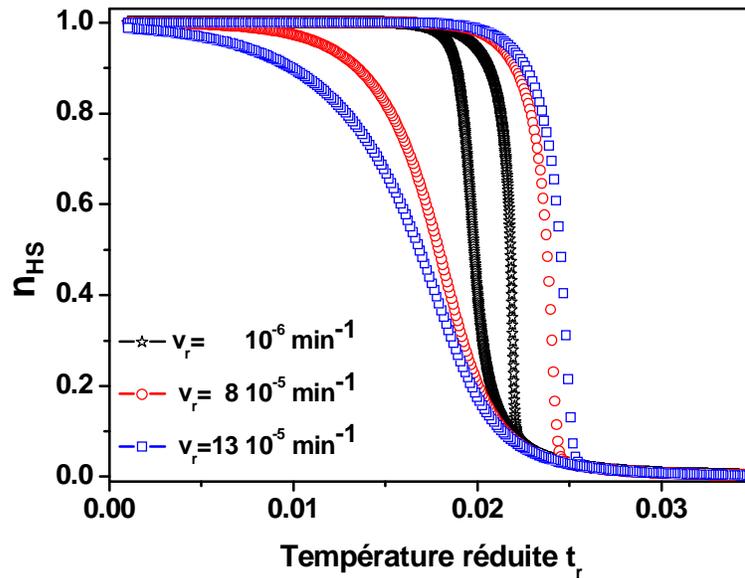


Fig.2.35 LITH dynamique en fonction de vitesses de variation de la température. Les paramètres utilisés sont: $I\sigma = 0.0005 s^{-1}$, $A = 0.8$, $\delta = 0.6$, $x = 0.5$, $y = 0$, $N = 2000$, $r = 5$, $k_{\infty} = 100$

En accord avec la référence [34], la variation de la température a comme effet la modification de la largeur du cycle d'hystérésis. C'est-à-dire que plus on augmente la vitesse de variation de la température, moins le système a le temps de réagir à l'excitation externe, ce qui se traduit par un élargissement du cycle d'hystérésis.

L'effet de la dilution dans le cas du LITH dynamique :

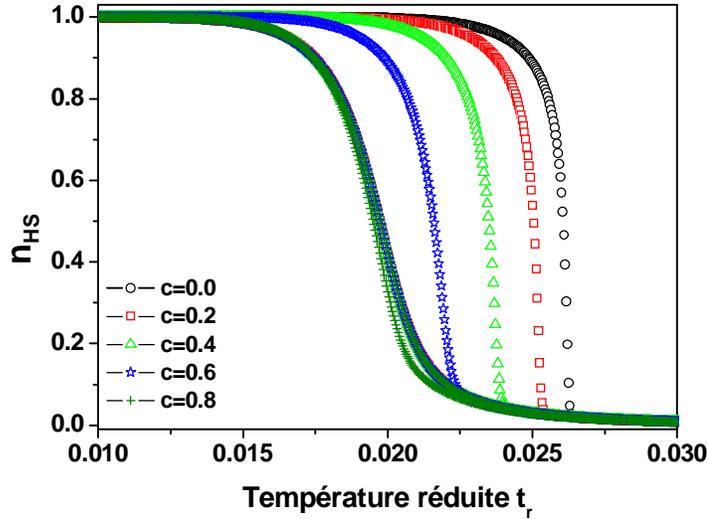


Fig.2.36 LITH dynamique aux différentes concentrations des impuretés. Les valeurs utilisées pour le calcul sont:
 $I\sigma = 0.0005 s^{-1}$, $A = 0.8$, $\delta = 0.6$, $x = 0.5$, $y = 0$, $N = 2000$, $r = 5$, $k = 100$, $\nu_r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$

L'effet de la dilution se traduit par un rétrécissement du cycle jusqu'à la disparition de celui-ci.

2.4 Monte Carlo Metropolis

L'algorithme de Metropolis fournit les configurations les plus représentatives d'un système thermodynamique, à travers des transformations élémentaires d'une chaîne de Markov, et produit une limite correspondant à la distribution canonique d'équilibre. Pour trouver toutes les configurations, Metropolis et coll. [41] proposent l'utilisation d'un chaîne de Markov de configurations, où la i -ème configuration est obtenue à partir de la $(i-1)$ -ème configuration grâce à la probabilité de transition $W(i-1 \rightarrow j)$. A ce propos la distribution

d'équilibre $P(i, T) \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ est utilisée dans l'équation de bilan détaillé :

$$P(i, T)W(i \rightarrow j, T) = P(j, T)W(j \rightarrow i, T) \quad (2.41)$$

Décrivant les probabilités de passage de la configuration i à la configuration j et vice-versa. L'équation de bilan détaillé ne donne que le rapport des probabilités et le choix fait dans la méthode de Metropolis consiste à prendre la plus grande des deux égale à l'unité. Cette procédure respecte l'équation de bilan et donne un processus rapide de convergence. De l'équation (2.41) on observe que le rapport des probabilités de transition pour un pas $i \rightarrow j$ et le pas inverse $j \rightarrow i$ ne dépend que du rapport:

$$W(i \rightarrow j) = \begin{cases} 1 & \text{si } P(j) \geq P(i) \\ \frac{P(j)}{P(i)} & \text{si } P(j) < P(i) \end{cases} \quad (2.42)$$

En particulierisant l'équation (2.42) à notre cas on obtiendra :

$$W(i \rightarrow j) = \begin{cases} 1 & \text{if } P(j) \geq P(i) \\ e^{-\frac{(\delta - t \ln r)}{2t} (m_i - m_j)} \prod_{i=1}^N \left(\frac{\sinh \frac{\sqrt{r_j}}{4t}}{\sinh \frac{\sqrt{r_i}}{4t}} \right) & \text{if } P(j) < P(i) \end{cases} \quad (2.43)$$

L'algorithme de Metropolis nous permet dans la pratique d'obtenir les M configurations de sorte que la valeur recherchée se réduit à une simple moyenne arithmétique : 1) on prend au hasard un site j ; 2) on calcule la probabilité de transition en utilisant l'équation (2.43) ; 3) on génère au hasard des nombres aléatoires compris entre 0 et 1 ; 4) si ce nombre est plus petit que la valeur calculée en 2), on modifie la configuration et on calcule les valeurs des variables qui nous intéressent, sinon on garde la configuration initiale ; 5) on répète le même procédé pour les autres sites : $i=1, 2, \dots, N$; 6) on calcule la moyenne :

$$\langle \sigma_M \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{m_i}{N}. \quad (2.44)$$

Les résultats typiques obtenus pour un système 1D sont présentés sur la figure 2.35 : on n'obtient pas d'hystérésis. Dans le modèle "couplage atome-phonon" le paramètre $x = v / \lambda$ affecte à la fois les interactions à longue portée et les interactions à courte portée mais les contributions des premières ne suffisent pas pour produire une transition de phase.

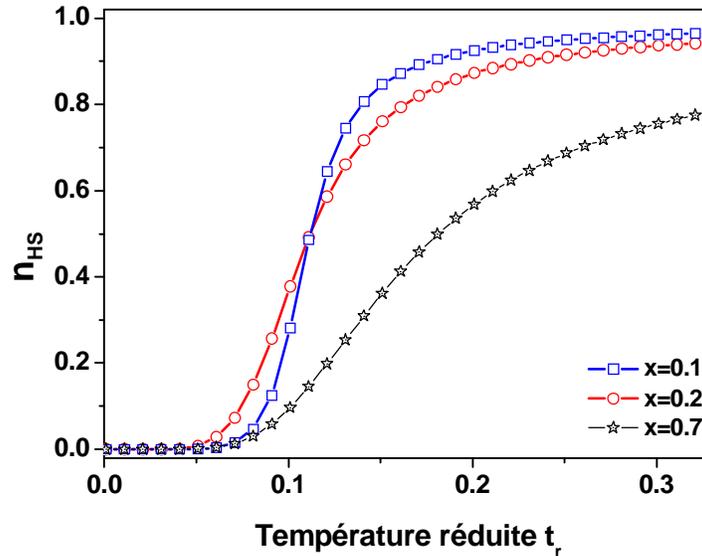


Fig. 2.37 La variation thermique de la fraction haut spin pour différentes valeurs de x

Pour reproduire l'hystérésis thermique d'un système 1D, comme obtenu expérimentalement [23, 42], nous proposons comme dans les références [43, 44] d'introduire une interaction à longue portée $-G\langle\hat{\sigma}\rangle$. Cela est équivalent à l'introduction d'un couplage intra-chaîne.

Le Hamiltonien de la chaîne de N molécules peut s'écrire dans ce cas :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta}{2} - G\langle\hat{\sigma}\rangle \right) \hat{\sigma}_i. \quad (2.45)$$

Cela veut dire que l'expression de Δ doit être remplacée par $\Delta - 2G\langle\hat{\sigma}\rangle$.

Avec ces ingrédients un cycle d'hystérésis thermique peut être obtenu [45].

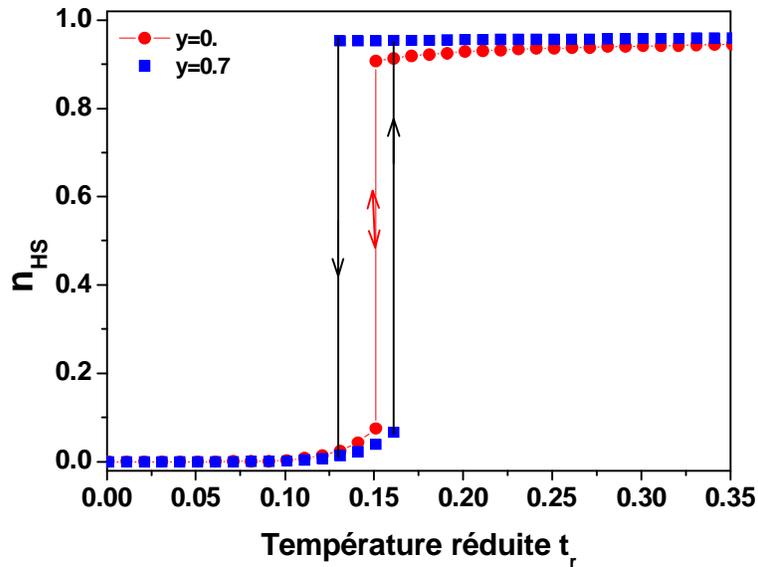


Fig.2.38 Cycle d'hystérésis thermique pour différentes valeurs de y.

L'effet de taille a été étudié aussi dans cette approche. Comme de ce fait le modèle a été légèrement modifié, une comparaison entre les résultats obtenus par Monte Carlo et ceux obtenus dans l'approximation de champ moyen est impossible.

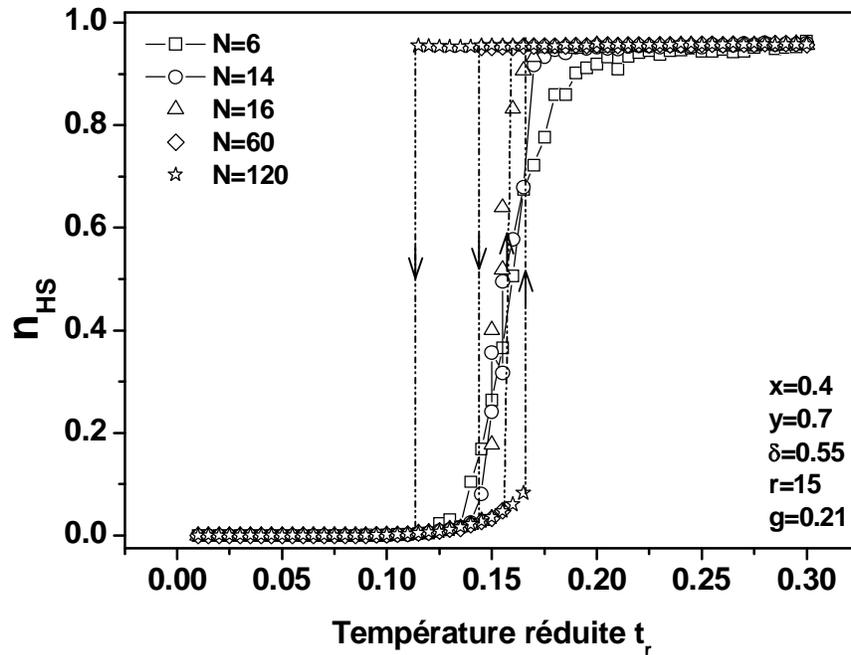


Fig.2.39 Variation de la fraction haut spin en fonction de la température pour différentes tailles de la chaîne

Pourtant, l'allure de la variation de la largeur du cycle d'hystérésis en fonction de la taille du système est la même dans les deux cas.

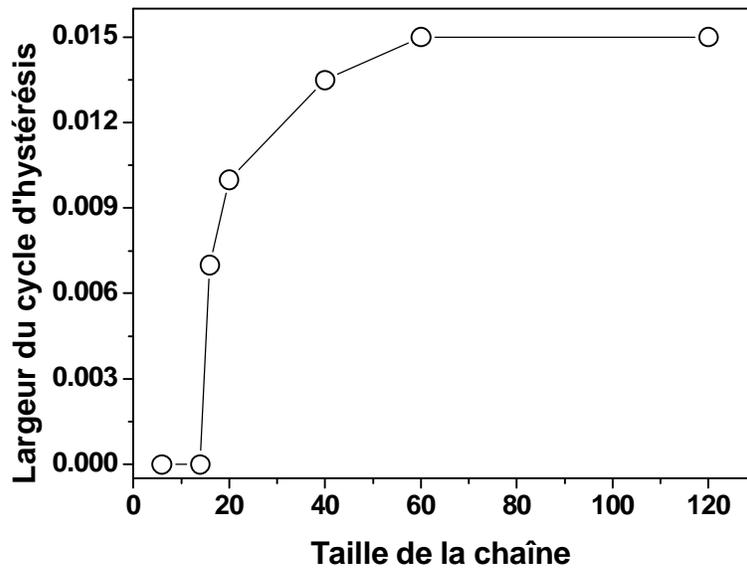


Fig. 2.40 Variation de la largeur du cycle d'hystérésis thermique en fonction de la taille de la chaîne

2.5 Conclusions

Initialement, le modèle "couplage atome-phonon" a été proposé afin de donner une description physique du paramètre de couplage. Malgré sa complexité, ce modèle, est le premier, à notre connaissance, qui est capable de décrire à la fois les processus à l'équilibre

(cycle d'hystérésis thermique, cycle d'hystérésis en pression) et les processus hors équilibre comme l'effet LIESST, processus de relaxation et l'hystérésis induite par la lumière observés expérimentalement au sein des composés à transition de spin.

Un autre mérite du modèle est sa capacité de reproduire des comportements inhabituels comme la réapparition de l'hystérésis par l'application d'une pression externe ou l'apparition des états métastables pouvant être peuplés à basse température par effet LIESST ou par la trempe de l'échantillon.

Il faut également préciser que le modèle "couplage atome-phonon" a servi comme point de départ pour d'autres modèles de type élastique comme ceux développés par Kamel Boukheddaden [46], Seiji Miyashita [47], Laurentiu Stoleriu et Cristian Enachescu [48, 49].

Malgré cela, la difficulté de la mesure des constantes élastiques limite l'application du modèle dans les études quantitatives. Pour cela dans les chapitres qui suivent tous les études quantitatives se feront dans le cadre du modèle Ising classique à deux niveaux.

Références

- [1] J. Wajnflassz, *J. Phys. Collog. France* 32 (1971).
- [2] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *Journal De Physique I* 2/7 (1992) 1381.
- [3] R. Zimmermann, E. Konig, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38/7 (1977) 779.
- [4] M. Sorai, T. Nakamura, S. Seki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47/9 (1974) 2192.
- [5] J.A. Nasser, *European Physical Journal B* 21/1 (2001) 3.
- [6] J.A. Nasser, K. Boukheddaden, J. Linares, *European Physical Journal B* 39/2 (2004) 219.
- [7] A. Rotaru, J. Linares, S. Mordelet, A. Stancu, J. Nasser, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 043507.
- [8] A. Rotaru, J. Linares, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9/9 (2007) 2724.
- [9] A. Rotaru, J. Linares, E. Codjovi, J. Nasser, A. Stancu, *J. Appl. Phys.* **103** (2008).
- [10] J. Jung, F. Bruchhauser, R. Feile, H. Spiering, P. Gutlich, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 100/4 (1996) 517.
- [11] J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gutlich, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 100/4 (1996) 523.
- [12] J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase transitions*, Oxford University Press, 1992.
- [13] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics. Methods and Applications of Statistical Physics*, Springer, 1991.
- [14] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, F. Varret, *Inorganic Chemistry* 33/26 (1994) 6325.
- [15] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorganic Chemistry* 33/12 (1994) 2617.
- [16] T. Nakamoto, Z.C. Tan, M. Sorai, *Inorganic Chemistry* 40/15 (2001) 3805.
- [17] A. Rotaru, J. Linares, E. Codjovi, J. Nasser, A. Stancu, 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Amer Inst Physics, Tampa, FL, 2007.
- [18] J.A. Nasser, *European Physical Journal B* 48/1 (2005) 19.

- [19] P. Gutlich, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, International Conference on High Pressure Science and Technology, Iop Publishing Ltd, Bordeaux, FRANCE, 2003, p. S1087.
- [20] J. Jeftic, U. Kindler, H. Spiering, A. Hauser, Measurement Science & Technology 8/5 (1997) 479.
- [21] J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, Measurement Science & Technology 10/11 (1999) 1059.
- [22] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, Chemical Physics Letters 294/6 (1998) 545.
- [23] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, Journal of Materials Chemistry 10/10 (2000) 2274.
- [24] J.J. McGarvey, I. Lawthers, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications/16 (1982) 906.
- [25] S. Decurtins, P. Gutlich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, Chemical Physics Letters 105/1 (1984) 1.
- [26] A. Hauser, 9th International Symp on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Elsevier Science Sa Lausanne, Fribourg, Switzerland, 1991, p. 275.
- [27] J.F. Letard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Letard, J.A. Real, O. Kahn, Chemical Physics Letters 313/1-2 (1999) 115.
- [28] J.F. Letard, Journal of Materials Chemistry 16/26 (2006) 2550.
- [29] V.A. Money, C. Carbonera, J. Elhaik, M.A. Halcrow, J.A.K. Howard, J.F. Letard, Chemistry-a European Journal 13/19 (2007) 5503.
- [30] M. Marchivie, Bordeaux I, 2003.
- [31] J.F. Letard, J.S. Costa, S. Marcen, C. Carbonera, C. Desplanches, A. Kobayashi, N. Daro, P. Guionneau, in: M. Buron, E. Collet (Eds.), *2nd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions*, Iop Publishing Ltd, Rennes, FRANCE, 2005, p. 23.
- [32] A. Hauser, P. Gutlich, H. Spiering, Inorganic Chemistry 25/23 (1986) 4245.
- [33] A. Hauser, Chemical Physics Letters 192/1 (1992) 65.
- [34] C. Enachescu, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 2003.
- [35] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, F. Varret, Physical Review B 62/22 (2000) 14796.
- [36] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, F. Varret, Physical Review B 62/22 (2000) 14806.
- [37] B. Hoo, K. Boukheddaden, F. Varret, European Physical Journal B 17/3 (2000) 449.

- [38] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jętic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogues, F. Varret, *European Physical Journal B* 6/2 (1998) 183.
- [39] J.F. Letard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorganic Chemistry* 37/17 (1998) 4432.
- [40] B.D.e.I. Maron, *Éléments de Calcul Numérique*, MIR, Moscou, 1973.
- [41] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *Journal of Chemical Physics* 21/6 (1953) 1087.
- [42] M.M. Dirtu, Y. Garcia, M. Nica, A. Rotaru, J. Linares, F. Varret, 10th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2006), Pergamon-Elsevier Science Ltd, Victoria, CANADA, 2006, p. 2259.
- [43] J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *European Physical Journal B* 10/2 (1999) 271.
- [44] K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *European Physical Journal B* 15/2 (2000) 317.
- [45] A. Rotaru, A. Carmona, F. Combaud, J. Linares, A. Stancu, J. Nasser, 11th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2008), Pergamon-Elsevier Science Ltd, Florence, ITALY, 2008, p. 1684.
- [46] K. Boukheddaden, S. Miyashita, M. Nishino, *Physical Review B* 75/9 (2007) 10.
- [47] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* 98/24 (2007) 4.
- [48] L. Stoleriu, C. Enachescu, A. Stancu, A. Hauser, International Magnetism Conference (Intermag), Ieee-Inst Electrical Electronics Engineers Inc, Madrid, SPAIN, 2008, p. 3052.
- [49] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, A. Hauser, *Phys. Rev. Lett.* 102/25 (2009) 4.

Chapitre 3.

Techniques expérimentales d'étude des complexes à transition de spin.

Chapitre 3. Techniques expérimentales d'étude des complexes à transition de spin.....	73
3.1 Introduction	75
3.2 Mesures magnétiques.....	75
3.2.1 Les différents comportements magnétiques	75
3.2.1.1 Le diamagnétisme	76
3.2.1.2 Le paramagnétisme	76
3.2.1.3 La formule de Van Vleck	76
3.3 Spectrométrie Mössbauer.....	79
3.3.1 Interactions hyperfines	79
3.3.1.1 Interaction monopolaire électrique: déplacement isomérique (δ).....	79
3.3.1.2 Interaction quadripolaire électrique : séparation quadripolaire (effet de forme) ..	80
3.3.1.3 Interaction dipolaire magnétique: champ magnétique effectif	80
3.3.2 Facteur Lamb-Mössbauer	81
3.4 Mesures DSC.....	82
3.5 Réflectivité diffuse.....	82
3.5.1 Installation expérimentale	83
3.5.2 Modèle de Kubelka-Munk.....	86
3.6 Mesures spectroscopiques vibrationnelles	89
3.7 Spectrophotométrie.....	89
3.8 Ellipsométrie.....	89
3.9 Mesures cristallographiques	89
Références.....	90

3.1 Introduction

Comme nous l'avons évoqué, la transition de spin est un changement simultané des propriétés électroniques et/ou structurales du complexe. Elle affecte donc les propriétés spectroscopiques et thermodynamiques du complexe. Cela rend possible l'étude de la transition de spin par plusieurs techniques expérimentales dont nous allons citer les plus utilisées, en décrivant plus en détail celles utilisées dans nos études.

3.2 Mesures magnétiques

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique \vec{H} , il y a interaction entre ce dernier et les moments magnétiques orbitaux et de spin des atomes qui constituent le matériau. Ce dernier acquiert alors une aimantation \vec{M} , et l'induction magnétique \vec{B} vaut :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}. \quad (3.1)$$

Afin de quantifier la réponse du matériau, c'est-à-dire l'aimantation, par rapport à l'excitation magnétique, il nous faut introduire la susceptibilité magnétique, notée χ . La susceptibilité magnétique est définie par :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}, \quad (3.2)$$

χ est en fait un tenseur d'ordre deux, qui devient un scalaire dans un milieu homogène isotrope. Lorsque le champ est suffisamment faible l'expression (3.2) peut s'écrire :

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}. \quad (3.3)$$

La susceptibilité magnétique χ , n'a pas de dimension. En pratique, on utilise la susceptibilité molaire χ_M , qui s'exprime en mol^{-1} .

Ici, il est nécessaire de faire une remarque sur les systèmes d'unités en magnétochimie. La plupart des magnéto-chimistes ont en effet pour habitude de travailler dans le système CGS-emu, et non dans le système international d'unités. Les différentes quantités seront exprimées comme suit : $[\chi] = \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $[H] = G$, $[M] = \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot G$.

3.2.1 Les différents comportements magnétiques

La susceptibilité magnétique χ d'un composé à transition de spin est la somme de deux contributions associées aux phénomènes de diamagnétisme et de paramagnétisme :

$$\chi = \chi_D + \chi_P. \quad (3.4)$$

3.2.1.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, qui provient de l'interaction des moments magnétiques orbitaux des électrons avec le champ magnétique. Lorsqu'un atome est placé dans un champ magnétique, son nuage électronique se déforme et fait apparaître des moments magnétiques induits qui s'opposent à la cause qui leur a donné naissance conformément à la loi de Lenz. χ_D est indépendante de la température, elle est toujours négative, et de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$. Sa valeur peut être estimée par différentes méthodes empiriques s'appuyant sur le fait que la susceptibilité diamagnétique est additive. Dans la suite, nous considérerons que les mesures expérimentales de susceptibilité sont systématiquement corrigées de leur composante diamagnétique.

3.2.1.2 Le paramagnétisme

Le comportement paramagnétique est observé dans les substances qui possèdent des électrons non appariés. Les moments magnétiques de ceux-ci s'alignent sous l'effet d'un champ magnétique, alors qu'ils sont désordonnés sous un champ nul. Il en résulte donc une aimantation orientée suivant le sens du champ appliqué. Contrairement à χ_D , χ_P dépend de la température. Dans le cas où les centres magnétiques n'interagissent pas entre eux, χ_P est régie par la loi de Curie : $\chi_P = \frac{C}{T}$, où C est appelée la constante de Curie. S'il existe des interactions entre les centres magnétiques, chaque centre peut être considéré comme soumis à l'aimantation moyenne de tous les autres spins. La dépendance de χ_P avec la température est alors légèrement différente, elle suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_P = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (3.5)$$

où Θ est la température de Weiss. La valeur de χ_P est toujours positive, en général de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$. Le paramagnétisme est donc largement prédominant face au diamagnétisme.

3.2.1.3 La formule de Van Vleck

En mécanique classique, quand un échantillon est soumis à un champ magnétique extérieur, l'aimantation résultante est liée à la variation d'énergie par :

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H}. \quad (3.6)$$

Ce raisonnement peut s'appliquer par la mécanique quantique en considérant E_n comme le $n^{\text{ième}}$ niveau énergétique d'une molécule soumise à un champ magnétique, et en lui associant l'aimantation microscopique μ_n telle que :

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H}. \quad (3.7)$$

L'aimantation macroscopique est obtenue à partir de la somme des aimantations microscopiques. Si chaque niveau est peuplé selon la statistique de Boltzmann on a :

$$M = N_A \frac{\sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial H} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}, \quad (3.8)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et k_B est la constante de Boltzmann.

Cette équation est difficile à manier, car elle nécessite de connaître les variations de E_n avec le H pour tous les états peuplés thermiquement. En 1932 Van Vleck propose une simplification. Elle est fondée sur le développement en série de Taylor de l'énergie E_n .

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots ; \quad (3.9)$$

$E_n^{(0)}$ est l'énergie du niveau n dans un champ nul, et $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ les coefficients Zeeman d'ordre 1 et 2. Ils se déduisent des $E_n^{(0)}$ et des vecteurs propres $|n\rangle$ de l'hamiltonien Zeeman par perturbation :

$$E_n^{(1)} = \langle n | H_{\text{Zeeman}} | n \rangle, \quad (3.10)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H_{\text{Zeeman}} | m \rangle^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (3.11)$$

L'expression de l'aimantation microscopique est alors :

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2HE_n^{(2)} - \dots \quad (3.12)$$

Dans le cas où $H/k_B T$ est suffisamment faible, un développement limité à l'ordre 1 de l'exponentielle de l'équation (3.8) donne :

$$\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)}}{k_B T}\right). \quad (3.13)$$

On obtient alors :

$$M = N_A \frac{\sum_n (E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H) \left(1 - E_n^{(1)} \frac{H}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \left(1 - E_n^{(1)} \frac{H}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}. \quad (3.14)$$

Dans le cas d'un matériau n'ayant pas d'aimantation propre, l'aimantation s'annule quand le champ est nul, d'où :

$$\sum_n E_n^{(1)} \exp\left(\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right) = 0. \quad (3.15)$$

En réinjectant ceci dans l'équation (3.14), il ne reste que des termes linéaires en H :

$$M = N_A H \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)}}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}. \quad (3.16)$$

On en déduit la formule de Van Vleck pour la susceptibilité magnétique :

$$\chi = N_A \frac{\sum_n \left(\frac{2E_n^{(1)}}{k_B T} - 2E_n^{(2)}\right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}. \quad (3.17)$$

Rappelons cependant qu'elle n'est valable que si $H/k_B T$ est suffisamment faible. En particulier, il faut être dans un régime où M varie linéairement avec H .

Considérons une entité paramagnétique avec un moment orbital nul. C'est le cas d'un grand nombre de complexes, pour lesquels le champ des ligands provoque un «blocage» du moment orbital. S'il n'y a pas de couplage spin-orbite, ni de couplage entre l'état fondamental et les états excités, les énergies des différents termes donnés par la perturbation Zeeman sont :

$$E_n = M_s g \beta H. \quad (3.18)$$

Les énergies sont linéaires en H , donc si $H/k_B T$ est petit on peut utiliser la forme simplifiée de la formule de Van Vleck avec :

$$E_n^{(0)} = 0. \quad (3.19)$$

$$E_n^{(1)} = M_s g \beta, \text{ où } M_s = -S; (-S+1); \dots; (S-1); S. \quad (3.20)$$

On aura alors :

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B T} \sum_{M_s=-S}^{+S} \frac{M_s^2}{2S+1}, \quad (3.21)$$

d'où :

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B T} S(S+1). \quad (3.22)$$

On retrouve ainsi la loi de Curie:

$$C = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B} S(S+1). \quad (3.23)$$

Cette loi relie la susceptibilité magnétique au nombre d'électrons célibataires k , on parle alors de la relation du «spin seulement», qui pour une valeur de g égale à 2 s'exprime de la façon suivante :

$$\chi T \cong \frac{S(S+1)}{2} = \frac{k(k+1)}{8}. \quad (3.24)$$

Le tracé de χT ou $(\chi_M T)$ en fonction de T permet d'appréhender qualitativement le nombre d'électrons non appariés dans l'échantillon observé, c'est pourquoi nous pouvons représenter le comportement magnétique des composés étudiés par des courbes $\chi_M T = f(T)$ [1].

3.3 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une des techniques parmi les plus appropriées à l'étude des composés à transition de spin à base de Fe. Elle donne des renseignements locaux sur les noyaux impliqués, en particulier sur la densité électronique locale, le moment magnétique effectif et l'état de vibration des atomes. Il s'agit d'une spectroscopie nucléaire d'absorption ou d'émission « sans recul », dont le principe pourra être trouvé dans de nombreux ouvrages [2-5]. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leurs positions dans un réseau cristallin. Comme le fer est l'un des noyaux les plus faciles à mettre en oeuvre, la métallurgie et la minéralogie sont des domaines de choix pour l'utilisation de la technique, mais on peut citer aussi la physique du solide, le magnétisme, la chimie de coordination, la catalyse, la minéralogie, la biologie, l'archéologie et les beaux-arts.

3.3.1 Interactions hyperfines

Les interactions hyperfines, dues aux perturbations créées par l'environnement du noyau Mössbauer, observables par spectrométrie Mössbauer sont : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadripolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique.

3.3.1.1 Interaction monopolaire électrique: déplacement isomérique (δ)

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire (effet de taille - modification de la dimension du noyau):

$$\delta = \left(\frac{Ze^2 R^2 c}{5\epsilon_0 E_\gamma} \right) (\rho_a - \rho_s) \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.25)$$

Z - est le numéro atomique, e - la charge électrique, R - le rayon du noyau, c - la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ_0 - la constante diélectrique, E_γ - l'énergie du rayon gamma, ρ - la densité de charge du noyau, en absorbant (a) et respectivement source (s).

Cette interaction translate les niveaux nucléaires fondamental et excité (voir Figure 3.1).

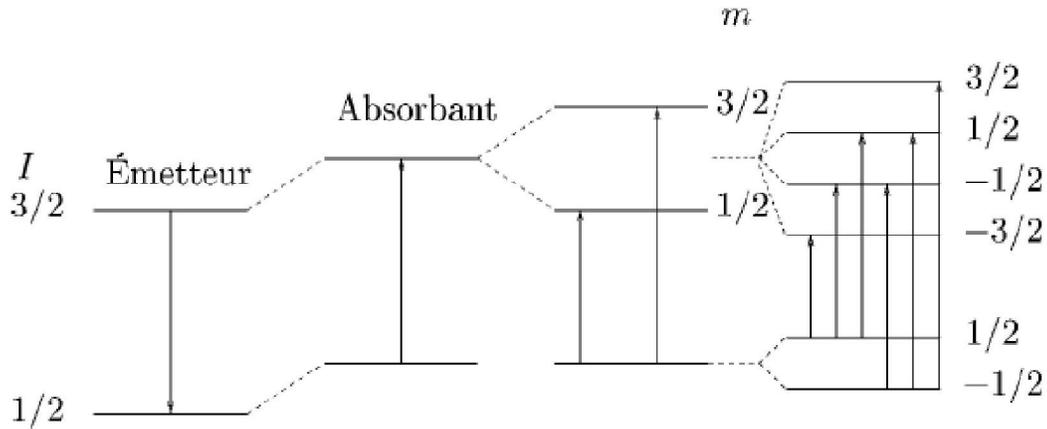


Fig.3.1 Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spin 3/2 et 1/2.

Cette interaction donne des informations sur : la distribution des électrons, la valence, l'état de spin, la coordination locale.

3.3.1.2 Interaction quadripolaire électrique : séparation quadripolaire (effet de forme)

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charge qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer. Elle donne des informations sur la valence, la symétrie du champ cristallin, les distorsions locales, la réorientation du spin.

3.3.1.3 Interaction dipolaire magnétique: champ magnétique effectif

Cette interaction est due à l'induction magnétique \vec{B} créée au noyau par son environnement électronique (appelée induction magnétique hyperfine) à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure. L'induction totale est appelée induction magnétique effective.

Les intensités des raies Mössbauer donnent une information sur l'orientation de l'induction magnétique au noyau. L'induction magnétique hyperfine au noyau provient des spins non appariés de l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Elle est observée dans les spectres Mössbauer des systèmes magnétiquement ordonnés, ou des systèmes paramagnétiques quand les temps de relaxation des spins électroniques sont suffisamment longs. Les données obtenues à partir de cette interaction

peuvent être utilisées pour étudier l'ordre magnétique et la structure des systèmes magnétiquement ordonnés ainsi que la nature du moment magnétique d'atomes particuliers. La possibilité d'appliquer une induction magnétique extérieure apporte un facteur additionnel d'investigation puisqu'elle permet de modifier cette interaction de façon contrôlée.

Le nombre de chemins, pour une famille de noyaux indique le nombre de raies que nous allons obtenir. Les représentations précédentes de l'effet de l'environnement sur un noyau isolé (*Figure 3.1*), nous permettent de supposer que nous pouvons obtenir trois situations déférentes. Lorsque le noyau est en présence d'un champ électrique nous allons obtenir un effet de taille ou un effet de forme. Pour un effet de taille nous avons deux niveaux d'énergie, soit donc un seul chemin pour passer de l'un à l'autre; nous devons donc nous attendre à un spectre à une seule raie. Pour l'effet de forme nous avons trois niveaux d'énergies, donc deux chemins possibles soit donc deux raies. En présence du champ magnétique nous avons les différents niveaux qui se subdivisent en sous niveaux. Nous obtenons donc une structure hyperfine d'énergie $3/2$ et du niveau d'énergie $1/2$. Nous avons huit chemins possibles soit donc théoriquement huit raies, seulement deux sont interdits, ce qui nous donne finalement un spectre à six raies.

Un autre type de paramètres on obtient en tenant compte de l'interaction du noyau avec le réseau cristallographique (nommés paramètres dynamiques). Les informations obtenues à partir des paramètres dynamiques sont : les populations des différentes sites, la température de Debye et le facteur Lamb-Mössbauer, les défauts locaux, l'anisotropie (magnétique, électrique, vibration), les effets dynamiques Jahn-Teller.

3.3.2 Facteur Lamb-Mössbauer

Le facteur de Lamb-Mössbauer, représente la probabilité pour qu'un atome engagé dans un solide puisse subir une transition nucléaire sans recul ou dissipation d'énergie en vibrations.

La fraction résonante est donnée par l'expression :

$$f = \exp\left(-\langle(\vec{k} \cdot \vec{r})^2\rangle\right) = \exp\left(-k^2 \langle x^2\rangle\right), \quad (3.26)$$

où $\langle x^2 \rangle$ - désigne la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre, dans la direction de propagation du rayon γ et \vec{k} est le vecteur d'onde du photon γ .

Dans le cadre du model de Debye, f peut être écrite sous la forme :

$$f = \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{E_R}{k_B \theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (3.27)$$

où θ_D est la température de Debye, qui exprime la rigidité du système (plus θ_D est grand plus le système est rigide).

3.4 Mesures DSC

Une autre technique très utile dans la caractérisation des composés à transition de spin est l'analyse calorimétrique. Cette type d'analyse nous permet d'avoir accès aux paramètres thermodynamiques comme : la variation pendant la transition de l'enthalpie, de l'entropie, la dégénérescence, mais aussi la mise en évidence d'une manière directe d'une transition de phase de premier ordre, par l'observation d'une discontinuité dans la variation de la capacité calorifique avec la température.

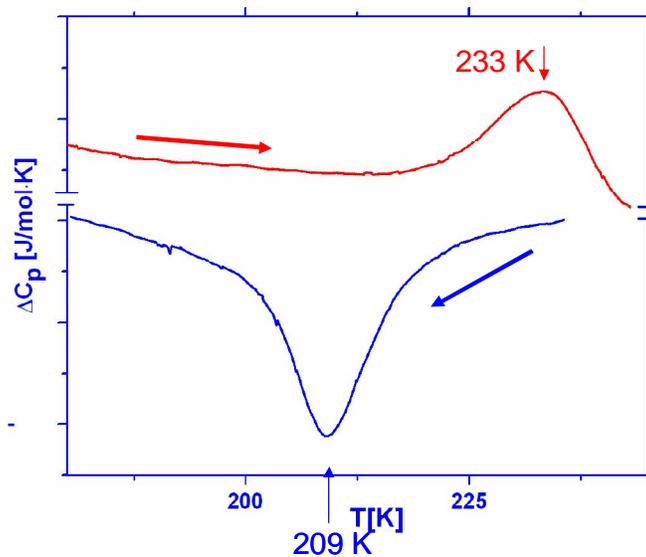


Fig.3.2 Mesures calorimétriques obtenues sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ZrF}_6)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$, dans les modes chauffage (rouge) respectivement refroidissement (bleu).

La variation de l'enthalpie ΔH est donnée par la surface du pic endo /exothermique du thermogramme. La variation de l'entropie près de la température de transition, $T_{1/2}$, est déterminée à partir de la relation $\Delta S = \Delta H / T_{1/2}$ [6].

3.5 Réflectivité diffuse.

Du fait du changement des propriétés optiques pendant la transition des composés à transition de spin, l'évolution de la fraction HS peut être suivie par mesures de réflectivité

diffuse (réflectance). Le concept de détecter le changement de couleur des composés à transition de spin en employant la réflectivité diffuse est apparu dans les années 80 au cours d'une collaboration entre le Laboratoire d'Electronique Philips et Olivier Kahn [7-9]. Ce type de technique est parfaitement adapté à l'étude des systèmes polycristallins, et évite la fabrication de pastilles, opération qui peut parfois entraîner la modification de l'échantillon.

3.5.1 Installation expérimentale

La plateforme réflectivité sous pression, complètement automatisée [10-13], a été développée au laboratoire GEMaC, UVSQ, et permet le contrôle à la fois de la température et de la pression.

La source utilisée est une lampe QTH (Quartz Tungstène Halogène), d'une puissance maximale de 100W, focalisée au bout d'une fibre optique en forme de Y, qui permet sonder l'échantillon à l'intérieur de la cellule, à travers un filtre interférentiel (de 400 nm à 1000 nm). La mesure de l'intensité des lumières incidente et réfléchi se fait avec des photodiodes.

La température est contrôlée avec un contrôleur de température PID (Oxford Instruments ITC 502) possédant 3 canaux de mesure et obtenue via deux éléments chauffants encastrés dans un bloc en cuivre se trouvant dans la partie haute de la cellule (voir *Figure 3.4*). La mesure de la température se fait avec un capteur de température Rh-Fe qui se situe dans le joint en cuivre se situant entre les deux blocs de la cellule de pression. Pour éviter les effets cinétiques introduits par le gradient de température existant entre l'échantillon et les éléments chauffants, la régulation de la température se fait avec un deuxième capteur placé tout près des éléments chauffants.

La pression est générée par un compresseur pneumatique à membranes, opérant avec de l'hélium gaz comme milieu transmetteur, pouvant assurer une pression maximale de 3.5kbar. Pourtant, à cause de la géométrie de la cellule, la pression maximale obtenue a été limitée à 2 kbar.

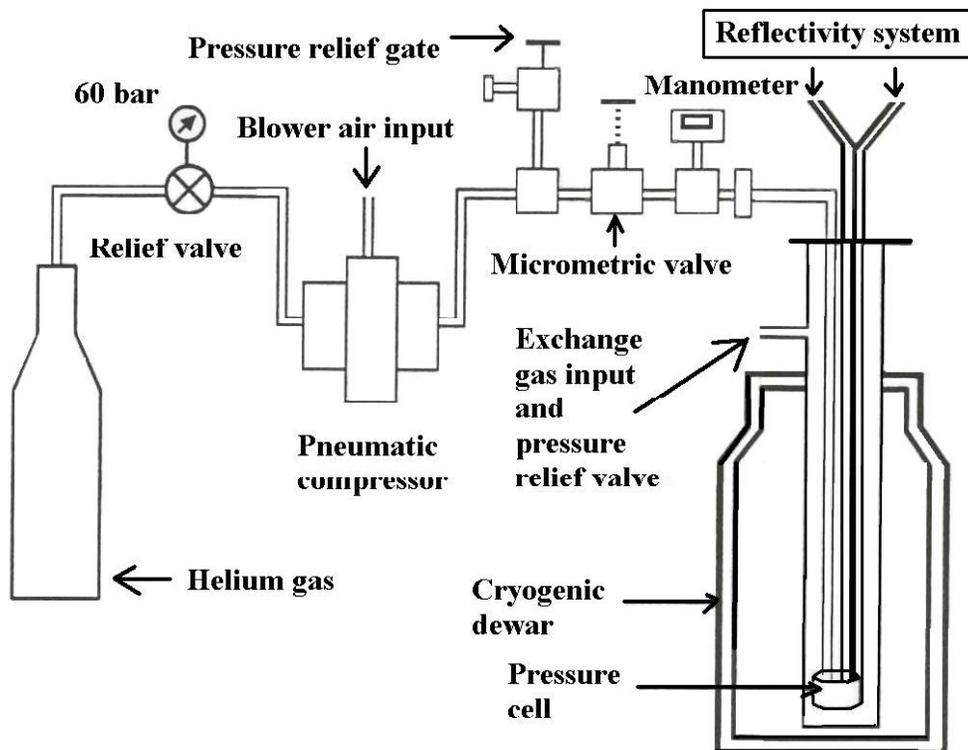


Fig. 3.3 Plateforme expérimentale de réflectance sous pression avec ses éléments principaux (d'après [12]).

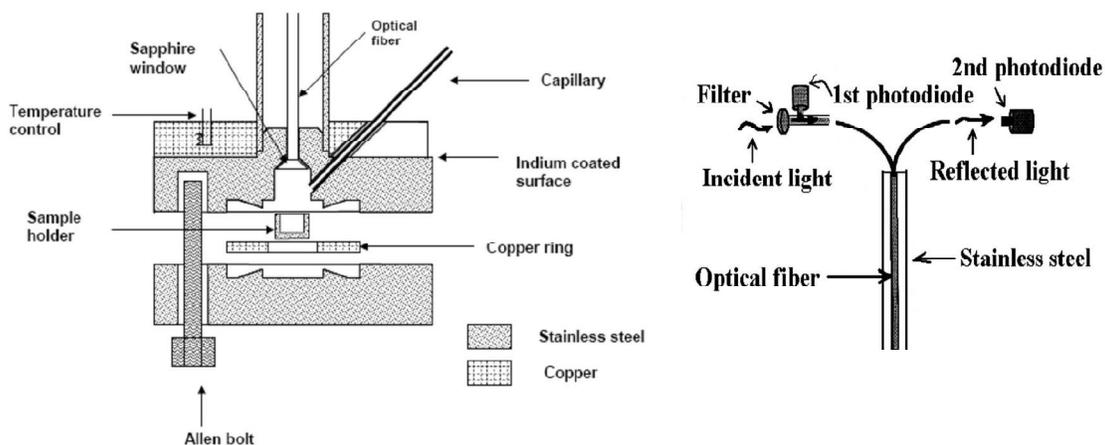


Fig. 3.4 Schéma de la cellule de pression à gaz (d'après [12]) (à gauche) et la fibre optique « en Y » utilisée pour les expériences de réflectivité diffuse (à droite)

La pression est transmise par un tube capillaire en acier (Nova Swiss), ayant un diamètre extérieur de 2 mm et un diamètre intérieur de 0.5 mm. L'accès optique se fait par une fenêtre conique en saphir, isolée par un joint en indium.

Pour avoir un meilleur contrôle de la pression/température la plateforme expérimentale a été complètement automatisée (voir Figure 3.5). Ainsi, l'augmentation de la pression est obtenue en contrôlant l'admission de l'air à l'entrée du compresseur avec l'électrovanne (LP1). La diminution de la pression se fait par l'intermédiaire des deux vannes pneumatiques haute pression HP1 et HP2 (pression maximale 4kbar), contrôlées par les électrovannes LP2 et LP3. Pour améliorer le contrôle de la pression « à la descente », il a été introduit un volume « buffer » additionnel, afin d'avoir une résolution de la variation de pression l'ordre de 10 bar.

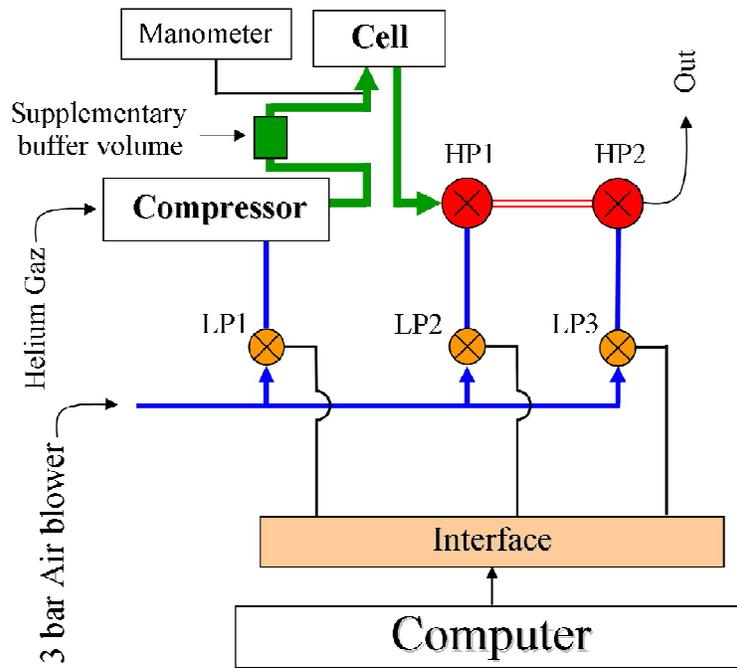


Fig. 3.5 Schéma de l'automatisation de l'installation expérimentale (d'après [13])

L'interface graphique et les séquences des différents types de mesures ont été créés par nous même dans l'environnement LabWindows CVI.

Dans le cas des études optiques sur poudres, le spectre/signal de réflectance ne vient pas seulement de la surface. Le faisceau qui pénètre dans le matériau réapparaît après la diffusion où réflexion sur des couches plus profondes. Lorsque le faisceau ressort, il subit une absorption qui dépend du chemin suivi. Les facteurs principaux qui influencent la forme des spectres sont la taille des particules et la force de l'absorption. La spectrométrie de réflectivité

diffuse a une réputation d'efficacité bien établie pour l'analyse semi - quantitative. Le modèle le plus largement utilisé est la théorie de Kubelka-Munk [14] que nous utiliserons.

3.5.2 Modèle de Kubelka-Munk

Quand un matériau inhomogène est illuminé, une partie de la radiation incidente pénètre l'échantillon et une autre partie est réfléchiée à la surface.

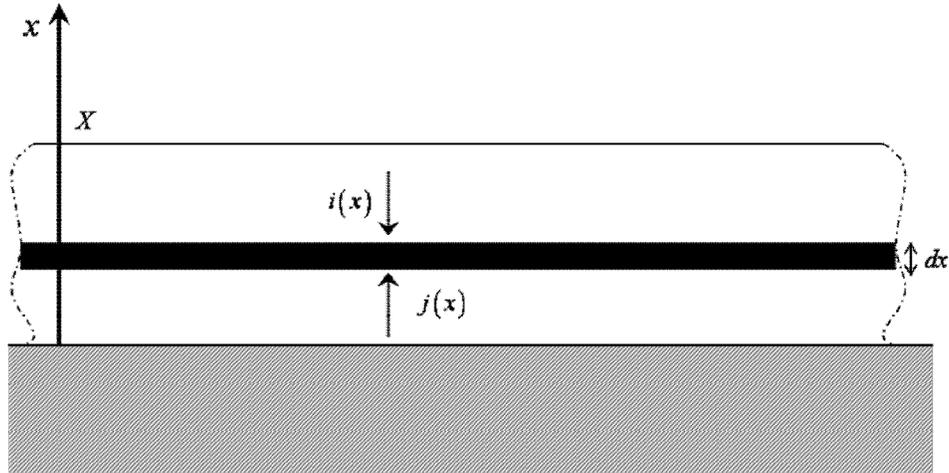


Fig.3.6

La partie qui pénètre l'échantillon diffuse sur un large nombre de points sur son trajet. La fraction de la radiation qui sort de l'échantillon est la composante réfléchiée diffuse.

Dans la théorie de Kubelka-Munk on considère deux flux de lumière se propageant en sens opposés. On considère un revêtement d'une épaisseur X sur une surface infinie afin de pouvoir négliger l'influence des bords. Soient $i(x)$ un flux lumineux descendant et $j(x)$ un flux lumineux ascendant à l'altitude x . On note K la fraction du flux lumineux qui est absorbé (coefficient d'absorption) et S la fraction du flux qui est diffusée (coefficient de diffusion) : En faisant le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx se trouvant à l'altitude x , on aboutit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants. La traversée de la couche infinitésimale s'accompagne pour le flux $j(x)$ d'une diminution des quantités $K \cdot j(x)$ par absorption et $S \cdot j(x)$ par diffusion, mais également d'une augmentation de $S \cdot i(x)$, la fraction de flux $i(x)$ diffusée lors du passage de la couche d'épaisseur dx . Le même raisonnement s'applique au flux $i(x)$, en faisant attention à l'orientation de l'axe x , pour aboutir au système suivant :

$$\begin{cases} \frac{di(x)}{dx} = (K + S)i(x) - Sj(x) \\ \frac{dj(x)}{dx} = -(K + S)j(x) + Si(x) \end{cases} \quad (3.28)$$

La résolution mathématique de ce système est présentée dans l'article de Kubelka et Munk [15]. Si on considère que l'épaisseur de l'échantillon est infinie on obtient pour la fonction Kubelka-Munk l'expression suivante :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\varepsilon c}{S}, \quad (3.29)$$

où: $F(R)$ est la fonction de Kubelka-Munk,

$R = \frac{I_R}{I_0}$ est la réflectance (I_R est l'intensité du faisceau réfléchi et I_0 est l'intensité du

faisceau incident).

- K est le coefficient d'absorption

- S est le coefficient de diffusion.

- ε est l'absorbance du composé

- c est la concentration des centres optiques (la concentration des particules absorbantes dans le milieu).

De l'équation (3.29) on peut obtenir pour la concentration des centres optiques l'expression suivante :

$$c = \frac{(1-R)^2}{2R} \frac{S}{\varepsilon}, \quad (3.30)$$

Dans un premier temps nous allons considérer l'équilibre $HS \leftrightarrow BS$ avec le cas particulier où les centres haut spin n'absorbent pas la lumière ($R_{HS} = 1$).

La concentration des centres optiques, c , est égale avec la fraction bas spin, n_{BS} (les sites bas spin sont plus absorbants que les sites haut spin). Ainsi, la fraction haut spin sera exprimée sous la forme:

$$n_{HS} = 1 - n_{BS} = 1 - \frac{(1-R)^2}{2R} \frac{S}{\varepsilon}. \quad (3.31)$$

Si on suppose que le rapport S/ε reste constant pendant la transition, nous obtenons pour $n_{BS} = 1$ ($R_{n_{BS}=1} = R_{BS}$) l'équation suivante:

$$\left(\frac{S}{\varepsilon}\right)_{c=1} = \frac{2R_{BS}}{(1-R_{BS})^2}. \quad (3.32)$$

En remplaçant (3.32) dans (3.31), on obtient pour la fraction HS :

$$n_{HS} = 1 - \left(\frac{1-R}{1-R_{BS}} \right)^2 \frac{R_{BS}}{R}, \quad (3.33)$$

En réalité, les centres optiques HS absorbent aussi une partie de la lumière incidente, ainsi, le coefficient d'absorption va s'écrire sous la forme :

$$K = \varepsilon_{BS} n_{BS} + \varepsilon_{HS} (1 - n_{BS}), \quad (3.34)$$

où ε_{BS} et ε_{HS} sont les absorbances des centres BS, respectivement des centres HS.

Ainsi, l'équation (3.30) devient:

$$c = \frac{S}{\varepsilon_{BS} - \varepsilon_{HS}} \left[\frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{\varepsilon_{HS}}{S} \right]. \quad (3.35)$$

Si on considère toujours que les rapports ε_{HS}/S et ε_{BS}/S restent constants pendant la transition, on obtient à la limite :

$$n_{BS} = 0 \quad (R = R_{HS}) \Rightarrow \left(\frac{\varepsilon_{HS}}{S} \right)_{n_{BS}=0} = \frac{(1-R_{HS})^2}{2R_{HS}}, \quad (3.36)$$

$$n_{BS} = 1 \quad (R = R_{BS}) \Rightarrow \left(\frac{\varepsilon_{BS}}{S} \right)_{n_{BS}=1} = \frac{(1-R_{BS})^2}{2R_{BS}}. \quad (3.37)$$

R_{BS} et R_{HS} sont les réflectances du système en état BS, respectivement HS.

D'où on obtient :

$$\frac{\varepsilon_{BS} - \varepsilon_{HS}}{S} = \frac{(1-R_{BS})R_{HS} - (1-R_{HS})^2 R_{BS}}{2R_{BS}R_{HS}}. \quad (3.38)$$

En introduisant les trois dernières équations dans l'équation (3.35) on va obtenir :

$$n_{BS} = \frac{R_{HS}R_{BS}}{(1-R_{BS})^2 R_{HS} - (1-R_{HS})^2 R_{BS}} \left[\frac{(1-R)^2}{R} - \frac{(1-R_{HS})^2}{R_{HS}} \right]. \quad (3.39)$$

La fraction HS sera donc donnée par l'expression :

$$n_{HS} = 1 - A \left(\frac{(1-R)^2}{R} - B \right), \quad (3.40)$$

où $A = \frac{R_{HS}R_{BS}}{(1-R_{BS})^2 R_{HS} - (1-R_{HS})^2 R_{BS}}$ et $B = \frac{(1-R_{HS})^2}{R_{HS}}$ sont des constantes qui peuvent être

calculées à partir des données expérimentales.

3.6 Mesures spectroscopiques vibrationnelles

Les mesures spectroscopiques vibrationnelles comme la *diffusion Raman* ou *l'absorption infra rouge* sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement pendant la transition de spin d'un état de spin à l'autre [16]. A partir de ce type d'étude nous pouvons retirer des informations importantes sur la contribution des vibrations intramoléculaires [17], ainsi que sur l'évolution de la fraction HS [18].

3.7 Spectrophotométrie

Les mesures spectrophotométriques (en transmission ou en réflexion) sont basées sur les changements des propriétés optiques du matériau lors de la TS. En effet, pour des nombreux systèmes, les bandes d'absorption correspondent aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques. A cause des règles de sélection de spin, différentes bandes apparaissent dans les états HS et BS: ainsi, par exemple, l'état HS du Fe(II) est généralement peu coloré, au contraire dans l'état BS de l'ion métallique, la couleur du matériau est plus foncée. Cependant, ces changements peuvent être occultés par l'absorption des ligands [19].

3.8 Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique non destructive et non perturbatrice permettant d'accéder aux propriétés optiques des matériaux. Cette technique est basée sur l'analyse du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un matériau. Elle permet la détermination des propriétés optiques des matériaux comme indice de réfraction, coefficient d'extinction ou la partie réelle et imaginaire de la constante élastique, étant très bien adaptée, spécialement, à l'étude des couches minces[20, 21].

3.9 Mesures cristallographiques

Les mesures cristallographiques (diffraction des rayons X et des neutrons sur monocristaux principalement) permettent de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la transition de spin. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations des angles de la maille lors d'une conversion BS \leftrightarrow HS [22].

D'autres techniques de mesure comme **RPE**, **XANES**, **EXAFS**, **Spectroscopie Brillouin**, ... sont aussi utilisées [23].

Références

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [2] R.L. Mossbauer, *Naturwissenschaften* 45/22 (1958) 538.
- [3] H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York, 1962.
- [4] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
- [5] Y.-L. Chen, D.-P. Yang, *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics. Experimental Techniques and Applications.*, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- [6] T. Hatakeyama, Z. Liu, *Handbook of Thermal Analysis.*, JOHN WILEY & SONS, 1998.
- [7] O. Kahn, J. Krober, C. Jay, *Adv. Mater.* 4/11 (1992) 718.
- [8] O. Kahn, E. Codjovi, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* 354/1706 (1996) 359.
- [9] E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* 20/5 (1996) 503.
- [10] J. Jeftic, U. Kindler, H. Spiering, A. Hauser, *Meas. Sci. Technol.* 8/5 (1997) 479.
- [11] E. Codjovi, W. Morscheidt, J. Jeftic, J. Linares, M. Nogues, A. Goujon, O. Roubeau, H. Constant-Machado, A. Desaix, A. Bousseksou, M. Verdaguer, F. Varret, 6th International Conference on Molecule Base Magnets (ICMM 98), Gordon Breach Sci Publ Ltd, Seignosse, France, 1998, p. 1295.
- [12] J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* 10/11 (1999) 1059.
- [13] R. Tanasa, A. Stancu, J.F. Letard, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, *Chem. Phys. Lett.* 443/4-6 (2007) 435.
- [14] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1969.
- [15] P. Kubelka, P. Munk, *Zeitschrift fur technische Physik* vol 12 (1931) 593.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [17] A. Bousseksou, J.J. McGarvey, F. Varret, J.A. Real, J.P. Tuchagues, A.C. Dennis, M.L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.* 318/4-5 (2000) 409.
- [18] G. Molnar, A. Bousseksou, A. Zwick, J.J. McGarvey, *Chem. Phys. Lett.* 367/5-6 (2003) 593.
- [19] J.G. Sole, L.E. Bausa, D. Jaque, John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [20] H.G. Tompkins, E.A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Springer, 2004.

- [21] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications., John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [22] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- [23] D.R. Vij, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer, 2006.

Equation Chapter 4 Section 4

Chapitre 4.

L'effet d'une pression externe sur les solides moléculaires à transition de spin.

Chapitre 4. L'effet d'une pression externe sur les solides moléculaires à transition de spin.	93
4.1 Introduction	95
4.2 L'effet de la pression sur les paramètres physiques dans les solides moléculaire à transition de spin	97
4.2.1 Modèle de Preisach	97
4.2.2 Méthode du diagramme FORC (First Order Reversal Curves)	98
4.2.3 Mesure expérimentale des FORCs	100
4.2.4 Analyse statistique des diagrammes FORC	107
4.2.5 Etude des cycles mineurs	110
4.3 Transition de phase cristallographique induite par la pression	114
4.3.1 Polymorphisme en $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	114
4.3.2 Mesures de réflectance sous pression	115
4.3.3 Interprétation des résultats expérimentaux	116
4.3.4 Comparaison avec les mesures magnétiques	118
4.3.5 Identification de la phase induite par la pression	120
4.3.6 Comportement du Polymorphe II sous une pression externe	121
4.4 Conclusions	124
Références	125

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats de l'étude de l'influence d'une pression externe sur les propriétés hystérétiques des solides moléculaires à transition de spin à base de Fe(II). Il a été démontré que les études de l'effet de la pression appropriées pour l'élucidation du mécanisme du changement coopératif de la structure électronique compte-tenu du changement significatif du volume de la molécule [1-4]. L'application d'une pression hydrostatique sert d'outil pour modifier d'une manière contrôlée l'intensité du champ de ligand. En plus, celle-ci permet également d'investiguer les propriétés thermodynamiques et hystérétiques des composés à transition de spin. Des études systématiques sur l'effet de l'application concomitante de la pression et de la température sur les composés à transition de spin sont possibles depuis une vingtaine d'années, grâce au développement des cellules hydrostatiques adaptées aux différentes techniques physiques de caractérisation expérimentale, comme les mesures de la susceptibilité magnétique [1-4], la spectroscopie Mössbauer [5-9], les mesures de réflectance [10-17], les mesures EXAFS [18, 19] et la spectroscopie vibrationnelle (Raman, Infrarouge) [20-22].

Une représentation schématique de l'effet de la pression sur les puits de potentiel BS et HS est montrée sur la *Figure 4.1* : l'application d'une pression augmente le déplacement énergétique relatif des puits de potentiel. Le déplacement mineur horizontal des puits de potentiel dû à une légère diminution de la distance métal-ligand accompagnant une augmentation de la pression a été négligé.

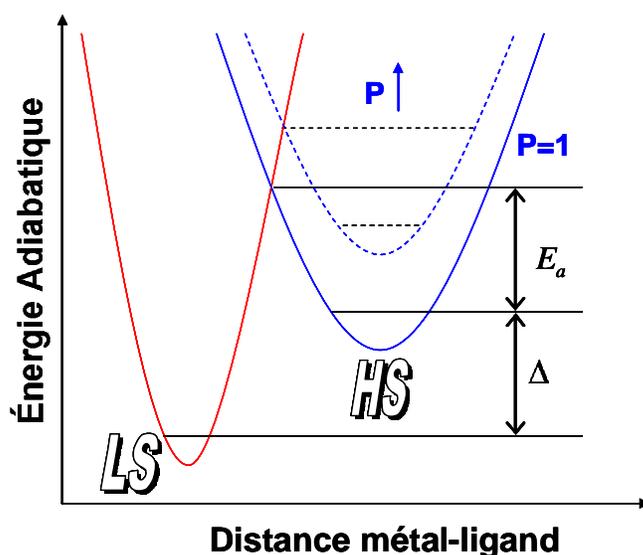


Fig. 4.1 L'effet de la pression sur le diagramme de configuration.

La pression favorise l'état BS de la molécule, déplaçant ainsi les températures de transition vers les hautes températures parce que la pression augmente l'énergie de gap entre les deux puits de potentiel d'une énergie $P\Delta V_{HL}$ résultant du travail mécanique induit par la pression.

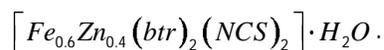
L'application d'une pression sur un CTS peut avoir comme effet : la modification de la structure électronique, la modification de la structure cristallographique ou bien les deux en même temps.

Toutefois, dans les études magnétiques sous pression faites auparavant, les auteurs se sont limités à une étude macroscopique des propriétés hystérétiques des CTS. Il y a peu de temps il a été démontré qu'une étude microscopique plus complexe des propriétés hystérétiques, *via* l'analyse de la distribution de domaines de spin, est possible à l'aide de la méthode du diagramme FORC [14, 23-25]. En effet, l'analyse du diagramme FORC (First-Order Reversal Curves) permet de remonter à la distribution des interactions effectives. Par interaction effective on comprend qu'on ne distingue pas les interactions interdomaines de celles intradomaines.

Des informations importantes sur les propriétés hystérétiques des systèmes bistables peuvent être obtenues à partir de l'analyse de cycles mineurs. Historiquement, les premières études des cycles mineurs dans le domaine des transitions de spin ont été faites par König et coll. [26, 27]. Leur analyse utilise les hypothèses du modèle de Everret [28-31], mais c'est seulement trois ans plus tard qu'ils suggèrent l'utilisation du modèle de Preisach [32].

Ce chapitre est organisé comme suit:

- dans une première partie, l'effet de la pression sur les distributions des paramètres physiques utilisés dans le cadre du modèle d'Ising (énergie de gap Δ et le paramètre d'interaction J) est étudié à l'aide de la méthode du diagramme FORC. Cette étude sera complétée par l'étude des cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes à différentes pressions. Les études ont été réalisées sur le complexe $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) et son homologue dilué :



- dans la deuxième partie, nous allons présenter une étude sur l'effet de la pression sur le complexe moléculaire $Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2$ où PM=N-2-pyridylmethylene et BiA = 4-aminobiphenyl. L'effet de la pression, dans cette gamme de pression, se traduit par un changement de phase cristallographique.

Les systèmes étudiés dans les deux sections sont des composés mononucléaires, bidimensionnels.

4.2 L'effet de la pression sur les paramètres physiques dans les solides moléculaire à transition de spin

Cette section est consacrée à la présentation des premiers résultats obtenus par la méthode du diagramme FORC. Elle concerne l'effet de la pression sur les distributions des paramètres physiques utilisés dans la caractérisation des composés à transition de spin. Par la suite, nous ferons une brève présentation de la méthode du diagramme FORC. Cependant, pour mieux comprendre cette approche, une présentation du modèle de Preisach est nécessaire.

4.2.1 Modèle de Preisach

Le modèle de Preisach Classique a été proposé initialement afin de caractériser les propriétés hystérétiques des systèmes de nanoparticules ferromagnétiques. Mayergoyz [33] a montré que les conditions nécessaires et suffisantes pour une application réussie du modèle de Preisach Classique sont les propriétés de congruence et d'effacement. La congruence signifie que la forme et la surface de tous les cycles mineurs enregistrés entre deux valeurs fixes du paramètre d'entrée doivent être identiques. La propriété d'effacement est liée à la possibilité d'effacer la mémoire dans les valeurs extrêmes du paramètre d'entrée, en d'autres termes, la possibilité que les cycles mineurs se ferment entre les deux valeurs extrêmes du paramètre d'entrée.

Le modèle de Preisach a été appliqué pour la première fois dans le domaine des transitions de spin par Constant-Machado et coll. [34], prenant comme paramètre d'entrée la température afin de reproduire à la fois le cycle majeur d'hystérésis et les cycles mineurs dans le complexe $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$. Enachescu et coll. [35] vont plus loin et appliquent ce modèle dans la description de l'hystérésis thermique induite par la lumière et des transitions induites par la pression.

Dans le modèle de Preisach Classique, on considère que le système est composé de monodomains indépendants; chaque monodomaine étant caractérisé par un cycle d'hystérésis rectangulaire appelé hystéron. Chaque hystéron est caractérisé, dans notre cas, par deux températures critiques de commutation T_a et T_b ($T_a > T_b$). Le cycle d'hystérésis associé au système étudié sera la somme de ces cycles élémentaires

normalisés, pondérés par une distribution $P(T_a, T_b)$. Le plan de coordonnées (T_a, T_b) est appelé plan de Preisach. La distribution Preisach est reliée au nombre de spins, d^2n , appartenant aux domaines dont les températures de transition sont à l'intérieur de la surface élémentaire $dT_a dT_b$, au voisinage du point (T_a, T_b) dans le plan de Preisach. Ce nombre est donné par :

$$d^2n = P(T_a, T_b) dT_a dT_b, \quad (4.1)$$

où $P(T_a, T_b)$ représente donc la densité de spins dans le plan de Preisach.

On peut caractériser l'état de chaque cycle élémentaire par un opérateur de commutation $\gamma_{T_a, T_b}(T)$ gouverné par la température, de la forme suivante :

$$\gamma_{T_a, T_b}(T) = +1 \text{ pour } T \geq T_a$$

$$\gamma_{T_a, T_b}(T) = 0 \text{ pour } T \leq T_b$$

aucun changement pour $T_b \leq T \leq T_a$

La fraction HS du système est alors donnée par:

$$n_{HS} = \iint \gamma_{T_a, T_b}(T) P(T_a, T_b) dT_a dT_b. \quad (4.2)$$

Pourtant, la propriété de congruence n'est pas toujours respectée [36]. Le comportement d'un tel système pourrait être décrit dans le cadre du modèle de Preisach généralisé, connu aussi sous le nom de Preisach Moving. Cette approche tient compte de *feed-back* de la variable indépendante. Dans le cas présent un terme dépendant de l'état global du système est ajouté à la température, ce qui présente une interaction entre un domaine donné et l'ensemble des autres domaines.

$$n_{HS_moving}(T) = n_{HS_non-moving}(T + \alpha n_{HS_non-moving}(T)). \quad (4.3)$$

Le traitement du Preisach Moving est réalisé en deux étapes : à chaque nouvelle température on calcule d'abord classiquement l'état complet du système et puis on ajuste la valeur de la température en fonction de l'état trouvé.

4.2.2 Méthode du diagramme FORC (First Order Reversal Curves)

Cette méthode a été créée pour l'analyse de la distribution des domaines magnétiques. Comme le modèle de Preisach, elle se transpose aisément au cas de la transition de spin, en remplaçant le champ magnétique par la température. La méthode du diagramme FORC a été proposée pour la première fois par Mayergoyz [37], comme un

outil mathématique, pour l'identification de la distribution du modèle de Preisach Classique.

En 1999, Pike et coll. [38] proposent cette méthode pour la caractérisation expérimentale des systèmes hystérétiques. Initialement, la méthode expérimentale a été proposée pour la description des systèmes ferromagnétiques mais, elle a aussi prouvé son efficacité aussi dans la caractérisation des matériaux ferroélectriques [39, 40] et dans la description de l'hystérésis thermique [24], de l'hystérésis thermique induite par la lumière[25] et de l'hystérésis induite par la pression[14].

Un diagramme FORC est calculé à partir d'un ensemble de courbes de renversement de premier ordre. La mesure d'une courbe FORC, dans le cas d'une transition thermique, consiste à se placer d'abord à une température extrême pour que la structure en domaines soit saturée (BS ou HS), ensuite descendre (ou monter) jusqu'à une certaine température (variable), appelée température de renversement, T_a (voir Figure 4.2). La courbe FORC est la courbe obtenue en variant la température pour revenir au point de départ. Cette opération est répétée afin de « balayer » toute la surface du cycle majeur d'hystérésis.

La distribution FORC est définie comme la dérivée seconde mixte de ces courbes soit :

$$\rho(T_a, T_b) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 n_{HS}(T_a, T_b)}{\partial T_a \partial T_b} \quad (4.4)$$

La fonction $\rho(T_a, T_b)$ est une densité de probabilité conjointe dans le plan de Preisach

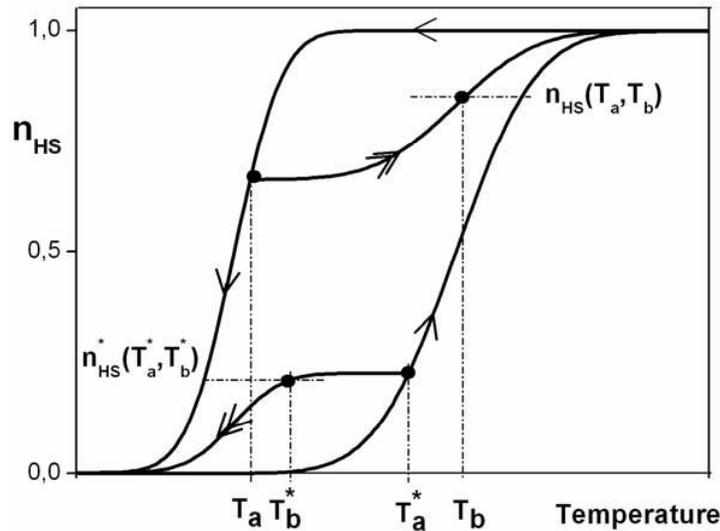


Fig.4.2 Définition d'une courbe FORC.

Dans le cas des domaines indépendants, elle coïncide avec la distribution de Preisach Classique. L'avantage de cette technique est sa simplicité de mise en œuvre et son caractère indépendant de tout modèle. Cependant, elle nécessite pour le calcul de la dérivée seconde l'enregistrement d'un nombre important de courbes.

Pour représenter les distributions dans le plan de Preisach, on utilise d'habitude les axes $c = (T_a - T_b) / 2$, $b = (T_a + T_b) / 2$ (voir Figure 4.3), des notations qui ont leur origine en ferromagnétisme. La première grandeur c correspondrait en ferromagnétisme à la coercivité du système ; on peut donc l'associer au paramètre d'interaction J du modèle d'Ising. La deuxième grandeur b , correspond en ferromagnétisme au champ de bias; elle est donc associée aux interactions inter-domaines.

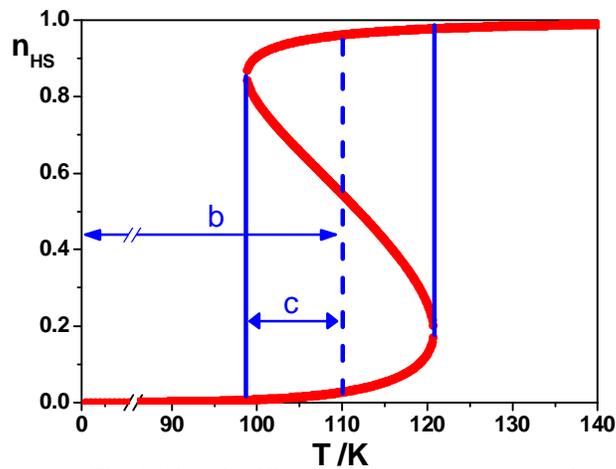


Fig.4.3 La signification des paramètres c et b

Récemment il a été démontré que les diagrammes FORC pour les transitions de spin peuvent être interprétés en termes de distributions de paramètres physiques comme l'énergie de gap Δ et le paramètre d'interaction J du modèle d'Ising [24, 41]. Les études faites par Tanasa et coll. ont été focalisées sur l'effet de la dilution sur les distributions des paramètres physiques J et Δ , en montrant que celle-ci introduit une corrélation entre les deux distributions.

4.2.3 Mesure expérimentale des FORCs

Dans cette étude les FORCs (on évite de dire courbes FORC, parce que la lettre C de « FORC » signifie « courbe ») ont été enregistrées par réflectivité diffuse dans la plateforme « Réflectivité sous pression » présentée dans le troisième chapitre. La source de lumière utilisée est une lampe QTH (Quartz Tungstène Halogène) avec une puissance maximale de 100W, combinée avec un filtre interférentiel passe bande de $550 \pm 50 \text{ nm}$.

Chaque composé étudié a été cyclé au moins 10 fois entre la température ambiante et celle de l'azote liquide avant de commencer la mesure. Les chocs thermiques conduisent à un auto-broyage des microcristaux constituant l'échantillon à cause des contraintes internes induites par la variation du volume des molécules pendant la transition, ce qui assure une reproductibilité du cycle d'hystérésis.

La présentation des résultats sera faite dans l'ordre chronologique de leur obtention, ce qui rend plus facile la présentation des améliorations effectuées au cours de cette étude.

Le premier échantillon étudié a été le complexe dilué $[Fe_{0.6}Zn_{0.4}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$, fourni par le Prof. Dr. J.G. Haasnoot de l'Université de Leiden, Pays Bas. Le mode de préparation est décrit dans la référence [42].

Le choix des échantillons a été déterminé par la stabilité de la bande d'absorption de ceux-ci dans la zone de pressions étudiée, facteur primordial dans les mesures FORC par réflectivité diffuse. Ainsi, nous avons enregistré les FORCs à différentes pressions (1, 600, 1200, 1600 bar) avec une vitesse de variation de la température de 0.3K/min (voir *Figure 4.4*).

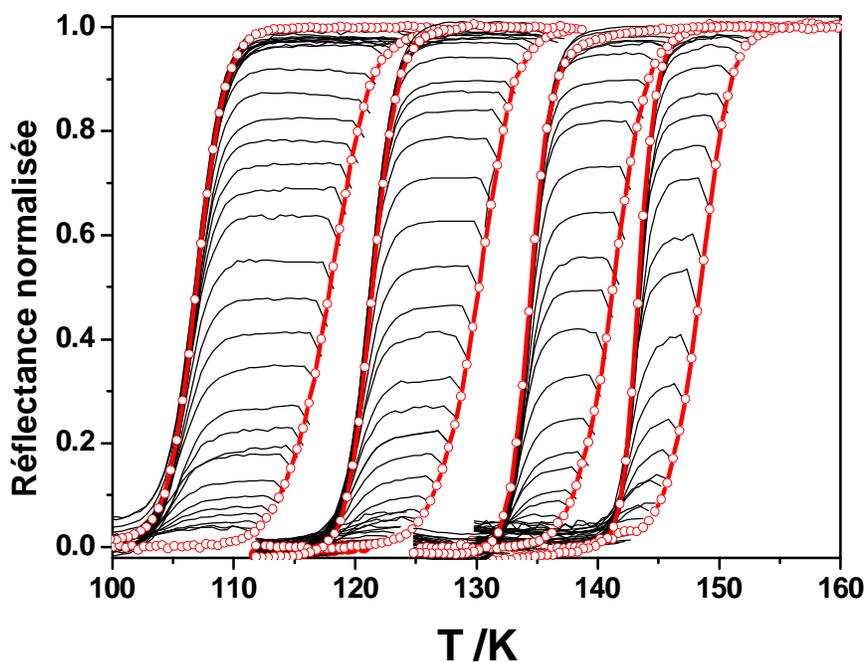


Fig. 4.4 FORCs expérimentales obtenues en mode refroidissement sur le composé dilué. De gauche à droite : 1, 600, 1200, 1600 bar

Sur les mesures présentées dans la *Figure 4.4*, on peut observer des effets cinétiques dans les points de retournement. Ces effets trouvent leur origine dans la partie

de contrôle/régulation de la température. Initialement, la régulation de la température se faisait au niveau du capteur de température qui se trouve au niveau de l'échantillon. Comme on a pu le voir dans le troisième chapitre, les éléments chauffants se trouvent assez loin de l'échantillon ce qui induit un gradient de température important entre les éléments chauffants et l'échantillon. Ce problème a été résolu par l'insertion d'un deuxième capteur de température au niveau des éléments chauffants qui sera utilisé dans la régulation de la température.

Les mêmes mesures ont été faites sur le composé pur sur lequel les effets de la distribution de la dilution n'interviennent plus.

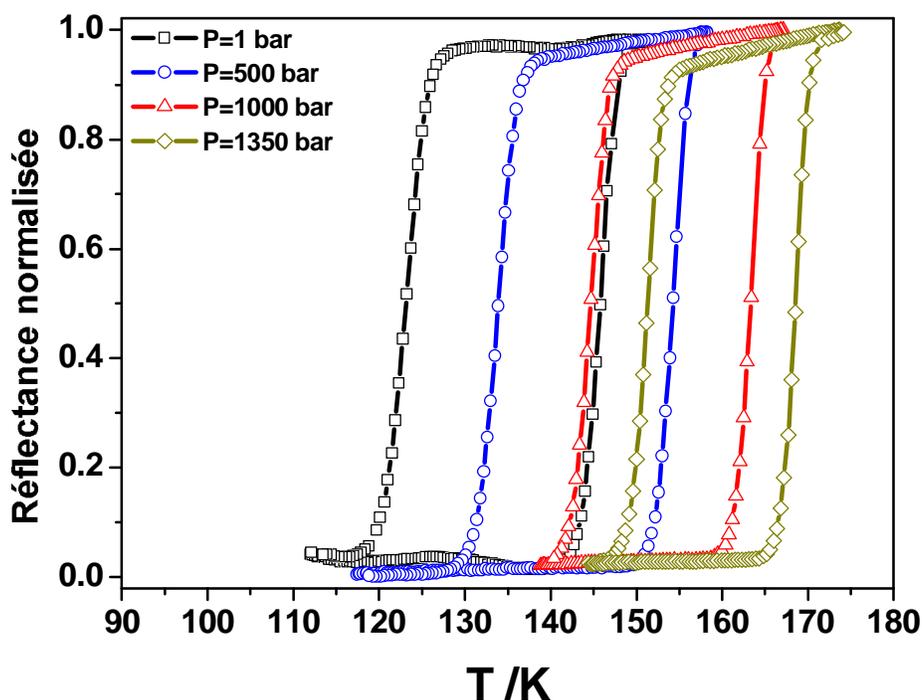


Fig.4.5 L'évolution de la fraction HS en fonction de la température. Composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$

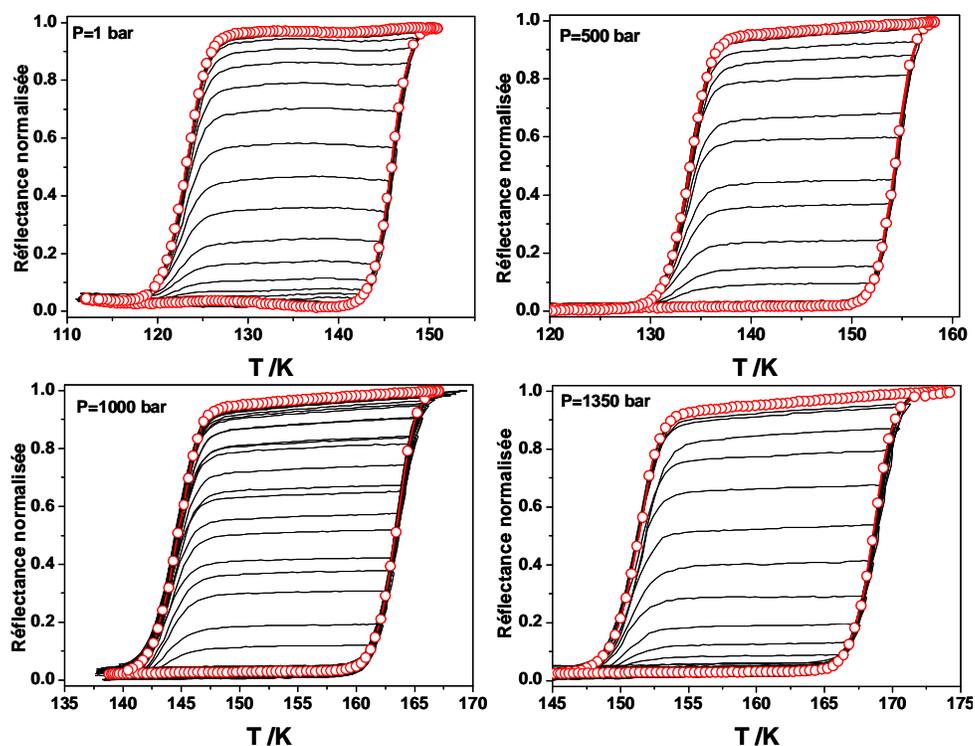


Fig. 4.6 FORCs expérimentales obtenues en mode refroidissement. De gauche à droite : 1, 500, 1000, 1350 bar. Composé pur.

Avec l'augmentation de la pression, pour les deux composés, on observe un déplacement progressif du cycle majeur d'hystérésis vers les hautes températures, accompagné par la diminution de la largeur du cycle d'hystérésis. Ces résultats sont en contradiction avec les résultats obtenus par mesures magnétiques par Garcia et coll. [43] qui observent, dans un premier temps un élargissement du cycle d'hystérésis et ensuite un rétrécissement de celui-ci. Ces désaccords peuvent être expliqués soit par un comportement en surface du composé, différent de celui en volume, soit par l'effet d'une anisotropie introduite par un éventuel caractère non hydrostatique de la cellule de la pression. Même s'il est fortement probable que les comportements en surface soient différents de ceux en volumes, nous soupçonnons que dans ce cas les différences entre les deux observations sont dues au caractère non hydrostatique de la cellule utilisée dans les mesures magnétiques. En 2002, M.L. Boillot et col. mettent en évidence, dans le composé pur, une transition de phase cristallographique pour des pression supérieure à 2.5 kbar [44]. Mais cela n'intervient pas dans notre étude, parce que les pressions utilisées dans notre étude sont inférieures à 2.5 kbar.

Par rapport aux résultats précédents, obtenus à pression ambiante [24], nous avons observé dans le cas du composé dilué un éclatement inattendu de la distribution avec une

composante “quasi-réversible”, pour laquelle la coercivité est proche de zéro. Cette distribution “quasi-réversible” trouve son origine dans l'effet cinétique thermique dans les points de retournement étant amplifié par le procédé d'interpolation utilisé (dans notre étude nous avons pris en considération 9 voisins).

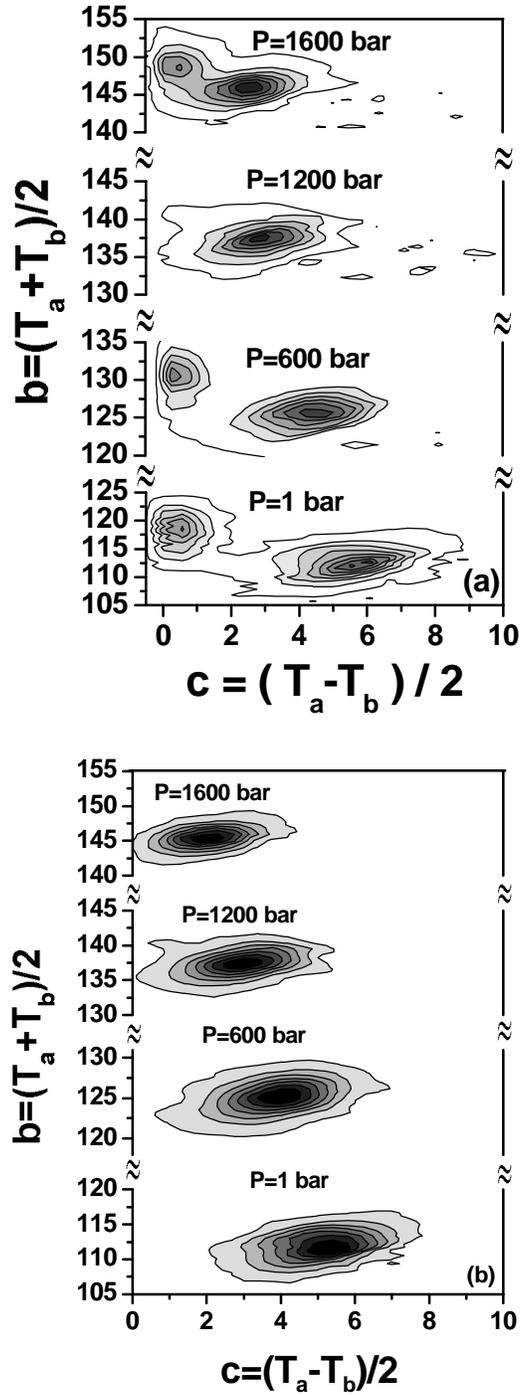


Fig. 4.7 Dépendance en pression des distributions FORC $P(b, c)$ avant (a) et après correction (b).

Ces distributions “quasi-réversibles” n'ont pas de signification physique, étant induites par l'installation expérimentale. Nous avons donc corrigé ces diagrammes en éliminant les points de retournement. Les diagrammes corrigés sont présentés dans la *Figure 4.8* où on peut observer que la distribution quasi-réversible a disparu.

Les diagrammes en coordonnées $\Delta - J$ ont été obtenus (selon [24, 41]) à partir de diagrammes corrigés. Les valeurs de la dégénérescence utilisées pour obtenir les distributions $P(\Delta, J)$ sont : $g = 2000$ (pour $x=0.6$) et $g = 8000$ (pour $x=1$) [45].

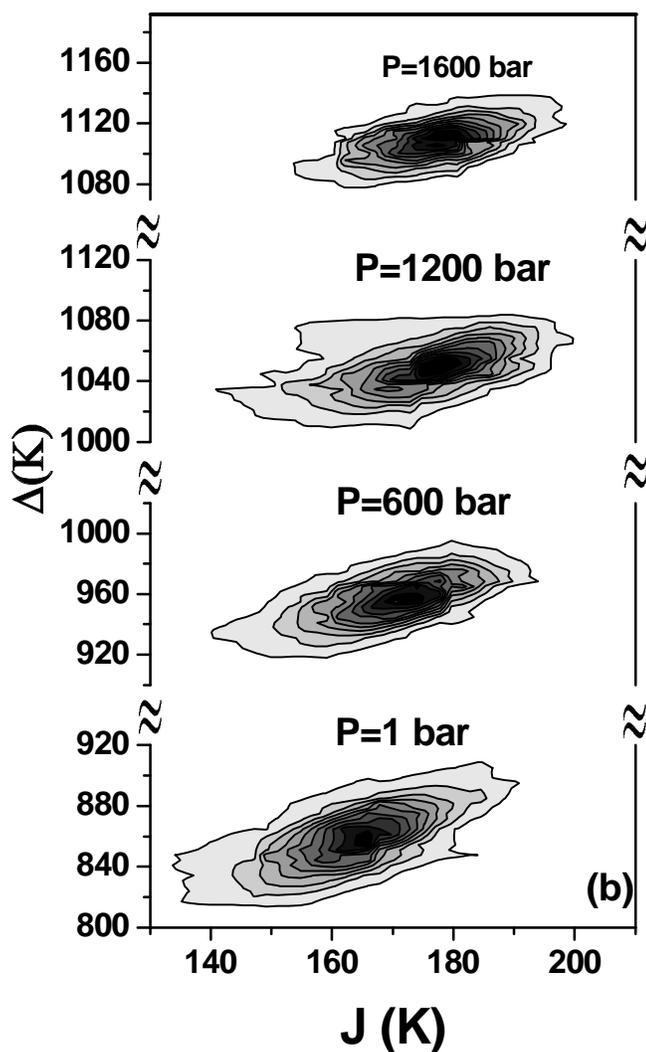


Fig. 4.8 Dépendance en pression des distributions FORC $P(\Delta, J)$. Composé $[\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$

Pour le système pur (voir *Figure 4.9*), les mesures ont été faites après l'amélioration de la plateforme expérimentale au niveau de la régulation de la température

qui se fait maintenant avec le deuxième capteur de température inséré tout près des éléments chauffants.

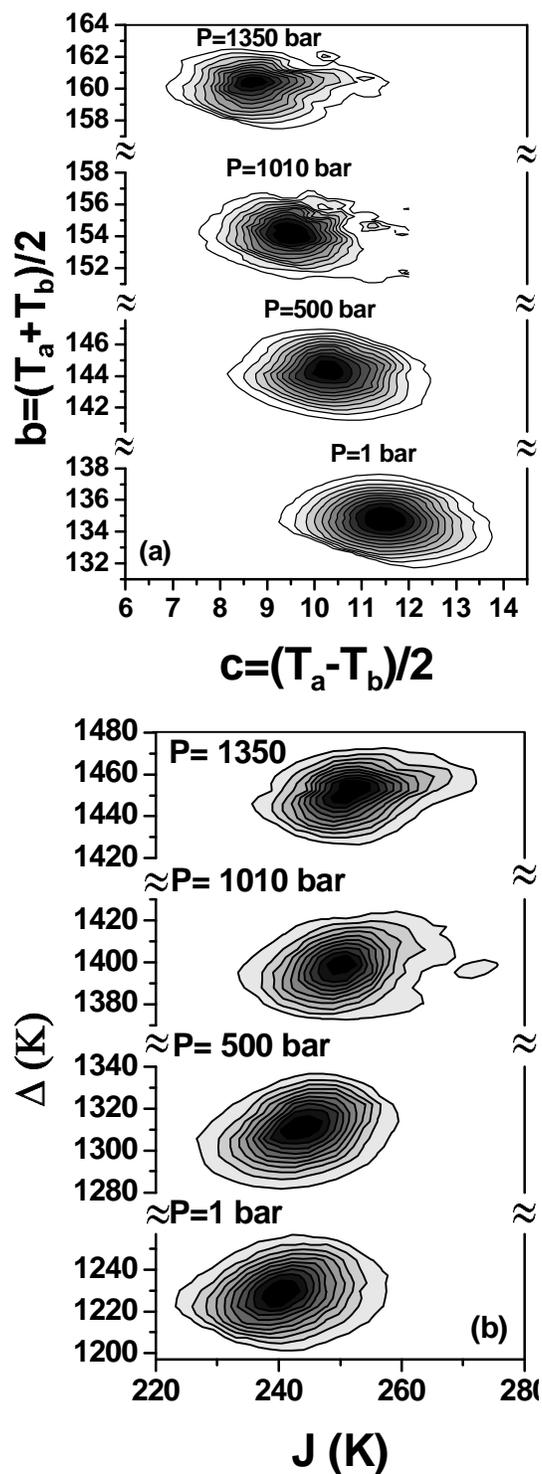


Fig. 4.9 Dépendance en pression des distributions FORC $P(b,c)$ (a) et $P(\Delta,J)$ (b). Composé pur.

4.2.4 Analyse statistique des diagrammes FORC

Suivant [24, 41], nous avons analysé les distributions jointes en termes de déviations standard σ et de paramètre de corrélation (adimensionnel) r défini sous la forme :

$$r_{b,c} = \frac{\text{cov}(b,c)}{\sigma(b)\sigma(c)} = \frac{\sum_{i,j} (b_i - \bar{b})(c_j - \bar{c})P(b_i, c_j)}{\sqrt{\left(\sum_{i,j} (b_i - \bar{b})^2 P(b_i, c_j)\right)\left(\sum_{i,j} (c_j - \bar{c})^2 P(b_i, c_j)\right)}}, \quad (4.5)$$

où :

$$b = (T_a + T_b)/2, \quad c = (T_a - T_b)/2; \quad (4.6)$$

- les dispersions, $\sigma(b)$ et $\sigma(c)$ et la covariance $\text{cov}(b,c)$ sont décrits par les relations :

$$\sigma(b) = \sqrt{\frac{1}{\square} \sum_{i,j} (b_i - \bar{b})^2 P(b_i, c_j)}, \quad \sigma(c) = \sqrt{\frac{1}{\square} \sum_{i,j} (c_j - \bar{c})^2 P(b_i, c_j)}; \quad (4.7)$$

$$\text{cov}(b,c) = \frac{1}{\square} \sum_{i,j} (b_i - \bar{b})(c_j - \bar{c})P(b_i, c_j) \quad (4.8)$$

- les valeurs moyennes des distributions de bias et respectivement de la coercivité sont données par les expressions suivantes :

$$\bar{b} = \frac{1}{\square} \sum_{i,j} b_i P(b_i, c_j), \quad \bar{c} = \frac{1}{\square} \sum_{i,j} c_j P(b_i, c_j); \quad (4.9)$$

où le facteur \square est une constante de normalisation qui s'écrit :

$$\square = \sum_{i,j} P(b_i, c_j); \quad (4.10)$$

Tanasa et coll. avaient montré dans les références [24, 41] que le facteur de corrélation peut être associé avec l'angle de rotation du tracé des courbes de niveaux (ellipses dans le cas d'une distribution Gaussienne), α (défini modulo $\pi/2$) :

$$\tanh 2\alpha = 2r \frac{\sigma_b \sigma_c}{\sigma_c^2 - \sigma_b^2} = 2r \frac{\sigma(b)\sigma(c)}{\sigma(c)^2 - \sigma(b)^2}. \quad (4.11)$$

L'analyse statistique des distributions corrigées obtenues pour le composé dilué est reportée dans le *Tableau 4.1*, respectivement dans le *Tableau 4.2* pour le complexe pur.

Tableau 4.1. L'analyse statistique des distributions FORC corrigées obtenues sur le complexe dilué $[Fe_{0.6}Zn_{0.4}(btr)_2(NCS)_2].H_2O$

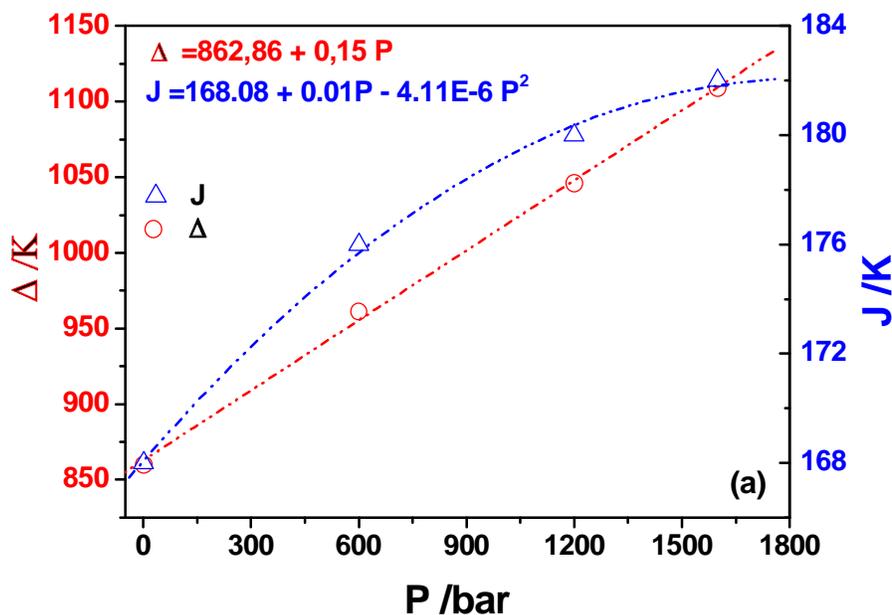
P (bar)	\bar{b} (K)	\bar{c} (K)	\bar{J} (K)	$\sigma(J)$ (K)	$\bar{\Delta}$ (K)	$\sigma(\Delta)$ (K)	$r_{J,\Delta}$	$\alpha_{J,\Delta}$ (deg)
1	110.9	5.1	162.7	8.9	848.	16.7	0.62	42
600	125.1	3.9	169.6	9.5	954.7	16.4	0.5	52
1200	137.1	2.9	174.9	10.5	1044.4	16.1	0.37	55
1600	145.2	2.1	176.7	10.0	1105.1	14.8	0.35	52

Tableau 4.2. L'analyse statistique des distributions FORC corrigées obtenues sur le complexe pur $[Fe(btr)_2(NCS)_2].H_2O$

P (bar)	\bar{b} (K)	\bar{c} (K)	\bar{J} (K)	$\sigma(J)$ (K)	$\bar{\Delta}$ (K)	$\sigma(\Delta)$ (K)	$r_{J,\Delta}$	$\alpha_{J,\Delta}$ (deg)
1	134.7	11.6	240.8	7.5	1229.3	11.7	0.05	87
500	144.1	10.3	243.5	7.1	1309.4	11.70	0.19	79
1010	154.1	9.6	250.1	6.0	1397.8	10.5	0.06	87
1350	160.2	8.9	252.4	7.3	1451.4	9.9	0.05	85

Si pour le composé pur le paramètre de corrélation ne varie pas avec la pression, celui-ci restant près de zéro pour toute pression, pour le composé dilué, le paramètre de corrélation diminue avec l'augmentation de la pression de 0.62 à 0.35.

Sur la *Figure 4.10* nous avons tracé les maximas de ces deux distributions, $P(\Delta)$ et $P(J)$, mesurées respectivement dans le composé dilué (a) et dans le composé pur (b), en fonction de la pression appliquée.



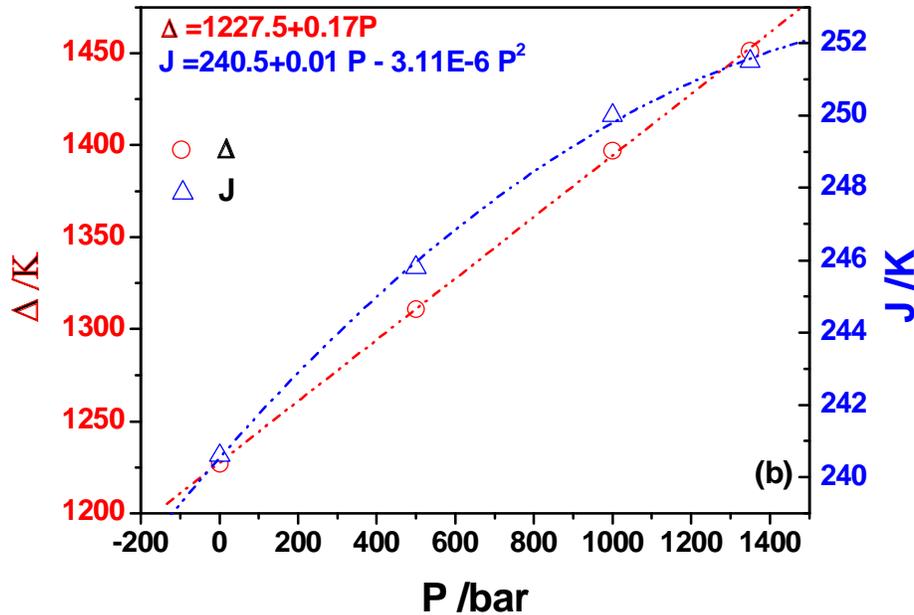


Fig. 4.10 L'évolution de l'énergie de gap Δ et du paramètre d'interaction J en fonction de la pression pour : (a) le composé dilué et (b) le composé pur.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les prévisions du modèle de Slichter et Drickamer [46] : l'énergie de gap varie linéairement avec la pression, tant que le paramètre d'interaction varie non linéairement avec la celle-ci.

Conformément au modèle rappelé ci-dessus, à partir de l'expression du paramètre d'interaction on déduit que la différence entre les modules de compressibilités entre les états est très petite, le module de compressibilité de l'état HS étant légèrement supérieur à celui de l'état BS. Cela résulte du terme qui est proportionnel avec P^2 dans l'expression de J (voir Figure 4.10).

Les résultats de l'analyse statistique de résultats expérimentaux peuvent être discutés comme suit : (i) contrairement à l'effet de la dilution, l'application d'une pression externe induit une diminution du paramètre de corrélation avec l'augmentation de la pression ; (ii) la pression induit un déplacement de la température d'équilibre du cycle majeur d'hystérésis, exprimé par $d\bar{b}/dP \sim 22 \text{ K/kBar}$, en bon accord avec les investigations précédentes [11] sur l'effet de la pression sur le cycle majeur ; (iii) la pression induit aussi une augmentation de l'intensité des interactions ; (iv) les largeurs des distributions ne sont pas modifiées significativement par la pression.

4.2.5 Etude des cycles mineurs

Cette étude a été complétée par une étude des cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes ($T_1 < T_2$) sur le composé à différentes pressions. Les cycles mineurs ont été enregistrés autant par mesures de réflectance (voir Figure 4.11) que par mesures magnétiques (voir Figure 4.14).

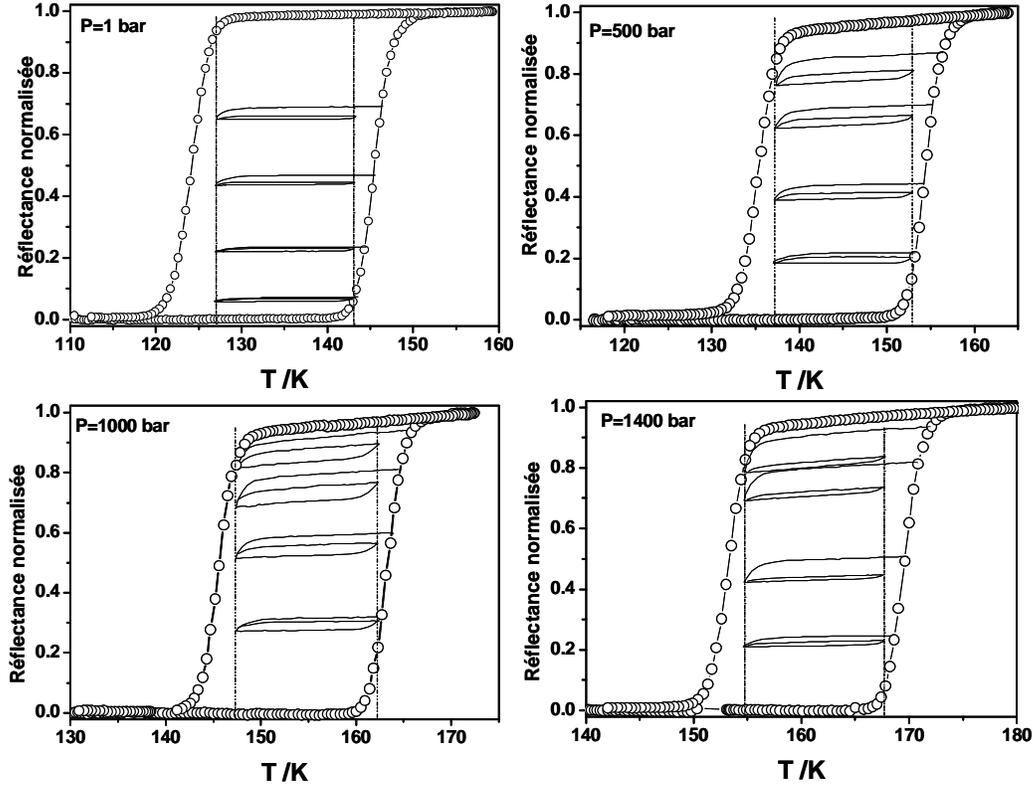


Fig. 4.11 Cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes à différentes pressions. Composé pur

Les données corrigées par l'effet des réflexions multiples, dans l'approximation de Kubelka-Munk, sont reportées sur la Figure 4.12.

La représentation classique, en magnétisme, des études des cycles mineurs est le tracé de la différence entre la valeur maximale (n_{HS}^{\max}) et la valeur minimale (n_{HS}^{\min}) de la fraction HS, Δn_{HS} , en fonction de la fraction HS, $\langle n_{HS} \rangle$:

$$\Delta n_{HS} = \frac{n_{HS}^{\max} - n_{HS}^{\min}}{2}, \quad (4.12)$$

et

$$\langle n_{HS} \rangle = \frac{n_{HS}^{\max} + n_{HS}^{\min}}{2}. \quad (4.13)$$

Les résultats sont tracés sur la Figure 4.13

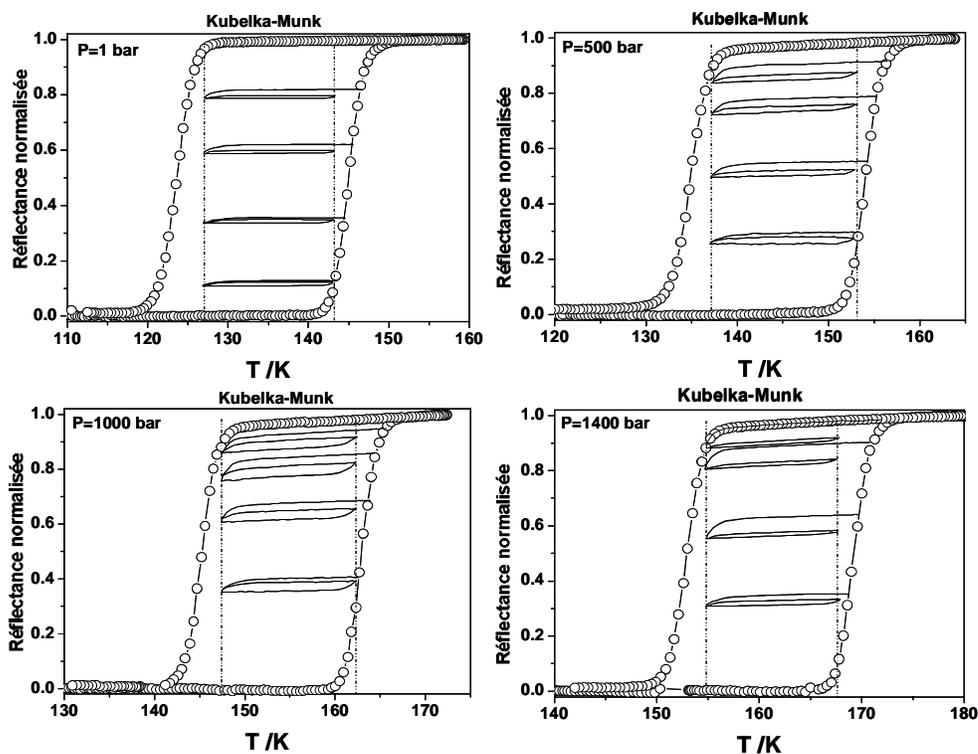


Fig. 4.12 Cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes à différentes pressions corrigés dans l'approximation de Kubelka-Munk.

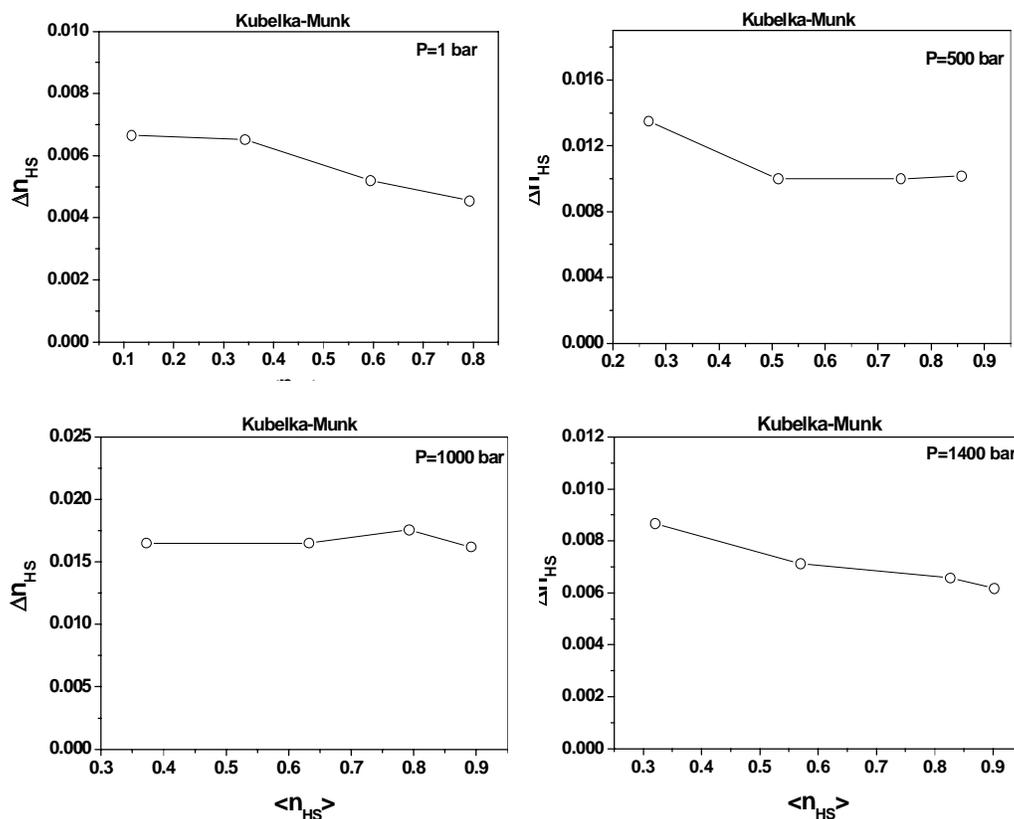


Fig. 4.13 La variation de la hauteur des cycles mineurs en fonction de la fraction HS.

Si à pression ambiante la propriété de congruence semble être respectée, pour les autres pressions on observe une légère variation de la surface des cycles mineurs avec la fraction HS. Mais comme la variation de la surface est inférieure à 10%, dans une première approximation nous pouvons considérer que la propriété de congruence est respectée.

Les mesures de réflectance ont été confirmées aussi par des mesures magnétiques (voir Figure 4.14).

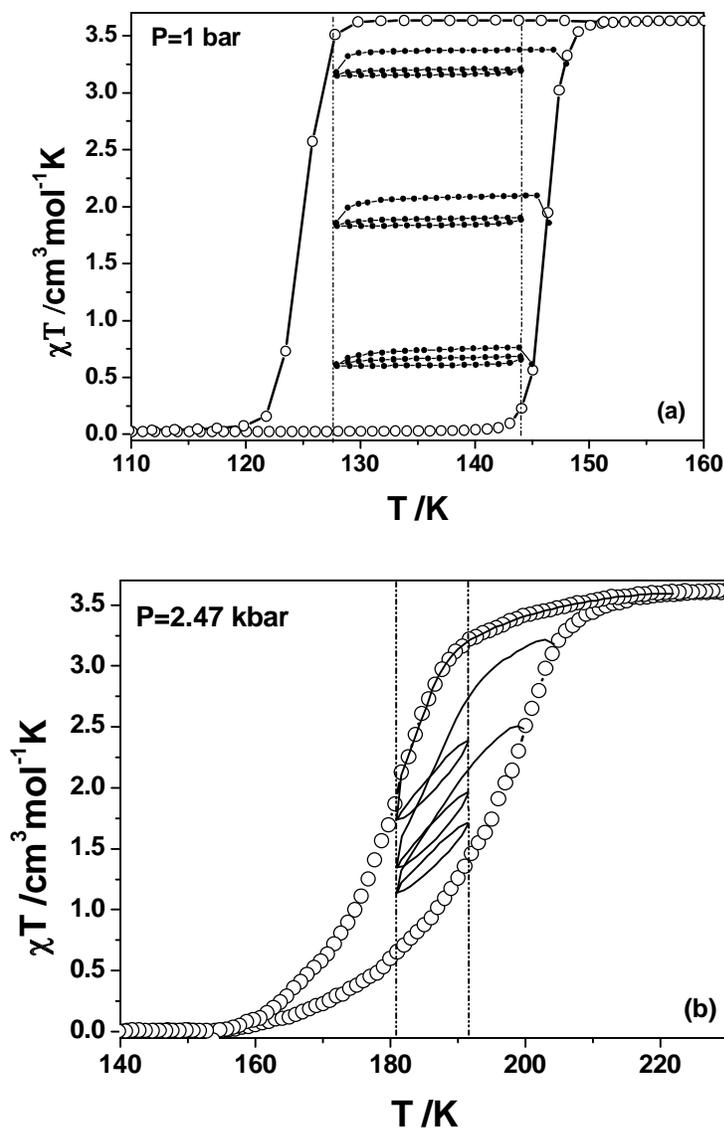


Fig. 4.14 Cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes à différentes pressions obtenus par mesures magnétiques : (a) 1 bar, (b) 2.47 kbar.

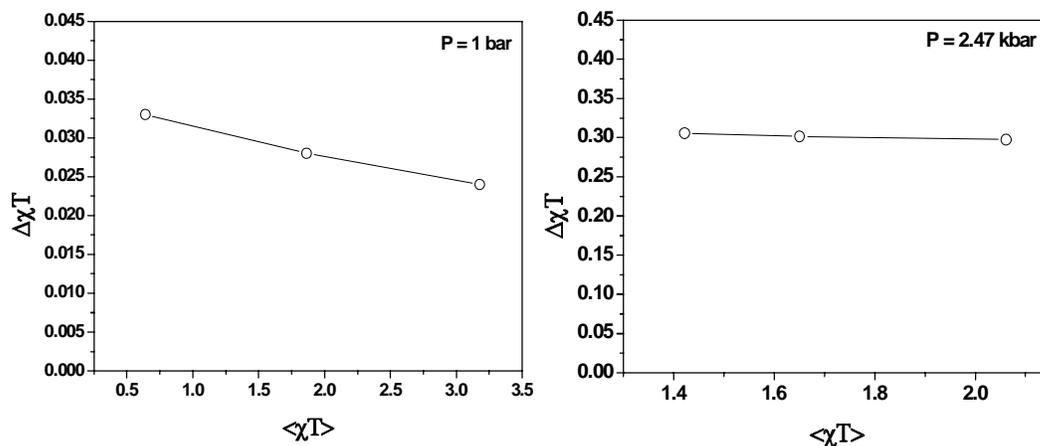


Fig. 4. 15 La variation de la hauteur des cycles mineurs, obtenus par mesures magnétiques, en fonction de la fraction HS.

Ici, on peut conclure que par l'application d'une pression inférieure à 2.5 kbar les interactions interdomaines ne se modifient pas, dans le cas du composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ les domaines restant indépendants. Ces derniers résultats corroborés avec l'analyse des diagrammes FORC nous mènent vers une conclusion très importante : l'application d'une pression externe sur le composé ci-dessus rappelé n'affecte que les interactions intradomaines.

4.3 Transition de phase cristallographique induite par la pression

Cette simple description de l'effet de la pression n'est plus valable lorsque la pression induit des réorganisations structurales conduisant à une transition de phase cristallographique, comme celle rapportée sur le composé $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ (PM = N-2-pyridylmethylene et BiA = 4-aminobiphenyl) [47].

4.3.1 Polymorphisme en $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$

Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ cristallise sous la forme de deux polymorphes, de façon non concomitante par le contrôle de la vitesse de précipitation du complexe [48]. Le *Polymorphe I* (P1) cristallise dans une structure orthorhombique alors que le *Polymorphe II* (P2) cristallise dans une structure monoclinique. Les différences des propriétés physiques caractéristiques des phases P1 et P2 ont clairement été reliées à des différences de propriétés structurales (distorsion de la sphère de coordination, interactions intermoléculaires) [48, 49]. Le *Polymorphe I* présente une transition très abrupte, accompagnée par une hystérésis de 6K, avec une température d'équilibre de $\sim 173\text{K}$, alors que le *Polymorphe II*, présente une transition graduelle, caractérisée par une température d'équilibre $\sim 200\text{K}$.

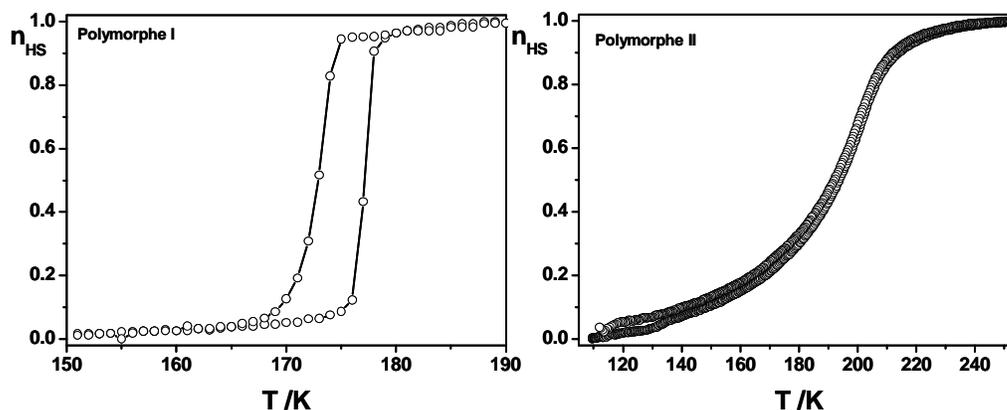


Fig. 4.16 Evolutions thermiques des fractions haut spin des polymorphes P1 (gauche), et P2 (droite).

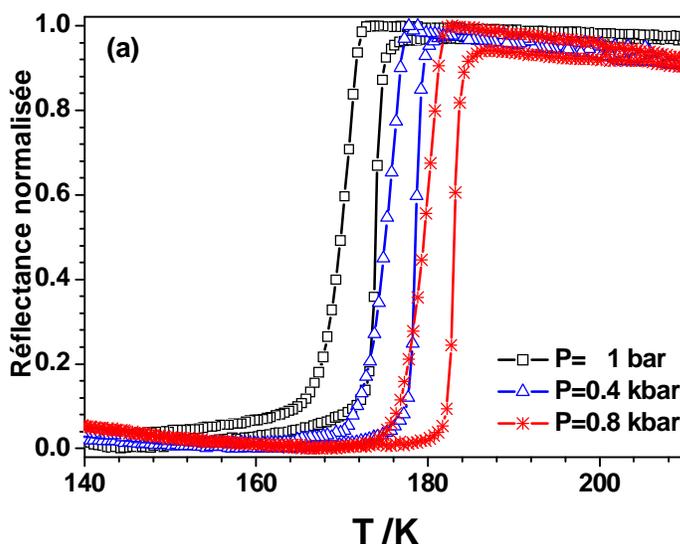
A ce jour, seul le comportement magnétique sous pression de P1 a été exploré [1]. Contrairement au comportement sous pression de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$, étudié dans la première partie de ce chapitre, dans cette gamme de pression, le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ présente un comportement anormal lorsqu'une pression externe lui est appliquée. Dans les mesures faites dans la référence [1], les auteurs ont observé que quand la pression externe est augmentée de 1bar à 6.1 kbar, la température de transition

augmente, et la largeur du cycle d'hystérésis est réduite. Par contre, pour des pressions supérieures à 7.3 kbar, la largeur de l'hystérésis augmente ($\Delta T_c = 25K$) et la transition devient plus graduelle. Ce comportement inhabituel a été expliqué par l'apparition d'une nouvelle phase cristallographique induite par la pression. Ce soupçon a été confirmé par Legrand et coll. [47] dans une étude de diffraction de neutrons sous pression hydrostatique à température ambiante. Cette étude a montré l'existence d'une transition de phase cristallographique de P1 pour des pressions comprises entre 7-8 kbar. La phase induite par la pression a été attribuée à P2 sur la base *du groupe d'espace identique à celui-ci*.

Parallèlement et indépendamment de Legrand et coll. une étude de l'effet de la pression sur le P1 a été effectuée par des mesures de réflectance dans le cadre de notre laboratoire.

4.3.2 Mesures de réflectance sous pression

La cellule de pression utilisée dans cette étude a été décrite dans le troisième chapitre dans la section *Mesures de Réflectance*. Nous avons enregistré les cycles d'hystérésis thermiques à différentes pressions (de 1 à 1800 bar, tous les 200 bar) (voir *Figure 4.17*). L'échantillon utilisé était sous forme de microcristaux, synthétisé à l'ICMCB dans le Groupe de Dr. Jean-François Létard. Avant de commencer les mesures, l'échantillon a été cyclé environ 10 fois entre la température de l'azote liquide et la température ambiante. La source utilisée a été une lampe QTH (Quartz Tungstène Halogène), avec une puissance maximale de 100W, combinée à un filtre interférentiel passe bande centré sur 870 nm.



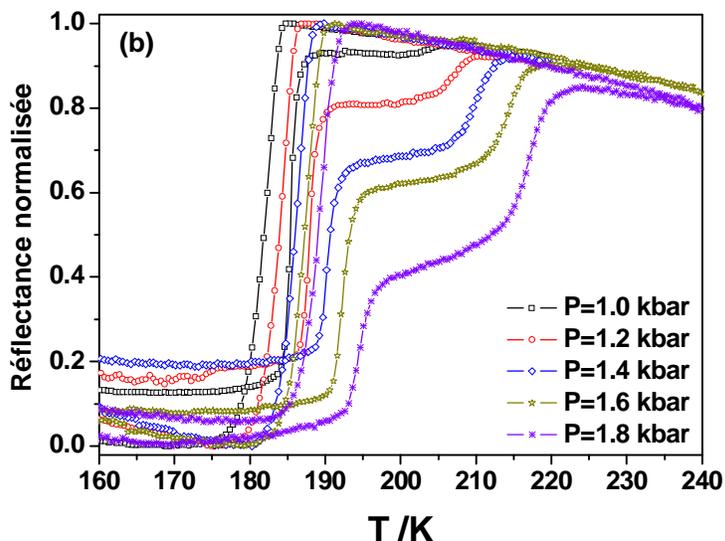


Fig. 4.17 Evolution thermique de la réflectance pour la phase P1 sous différentes pressions

Pour des pressions inférieures à 1 kbar le complexe présente un comportement « normal », traduit par un déplacement des températures critiques vers les hautes températures avec une diminution légère de la largeur du cycle d'hystérésis. Par contre, pour des pressions supérieures à 1 kbar, on observe sur la branche ascendante l'apparition d'une transition en deux étapes. En augmentant la pression, on observe un déplacement du plateau de la transition vers des valeurs plus petites de la fraction HS. Le comportement d'une transition en deux étapes n'est pas visible sur la branche descendante du cycle majeur d'hystérésis.

4.3.3 Interprétation des résultats expérimentaux

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence la transition de phase cristallographique rapporté en [47]. Il est important de souligner ici le grand mérite de la plateforme expérimentale montée au laboratoire GEMaC de Versailles, qui permet une variation de la pression avec des très petits pas (20 bar). Cela va nous permettre également de retirer quelques informations sur la nature du passage d'une phase cristallographique à l'autre. Le fait que la valeur de n_{HS} au plateau diminue lorsqu'on augmente la pression est la preuve que cette transition de phase se fait progressivement avec la pression.

Contrairement aux conclusions de la référence [47], la phase induite par la pression est plus coopérative que le P1, étant caractérisée par un cycle d'hystérésis de ~ 25 K, ne peut pas être attribuée au P2. Plus d'arguments pour soutenir cette conclusion seront donnés dans la suite. Dorénavant, pour éviter la confusion entre ces trois polymorphes, on va appeler cette nouvelle phase *Polymorphe III* (P3). L'effet de la pression sur P1 est

réversible. En effet, le cycle majeur d'hystérésis est retrouvé après la suppression de la pression. Nous avons également vérifié la reproductibilité du processus. Après avoir enregistré la courbe à 1.8 kbar, la cellule a été remise à pression ambiante et ensuite nous avons remesuré le cycle majeure à 1.2 kbar.

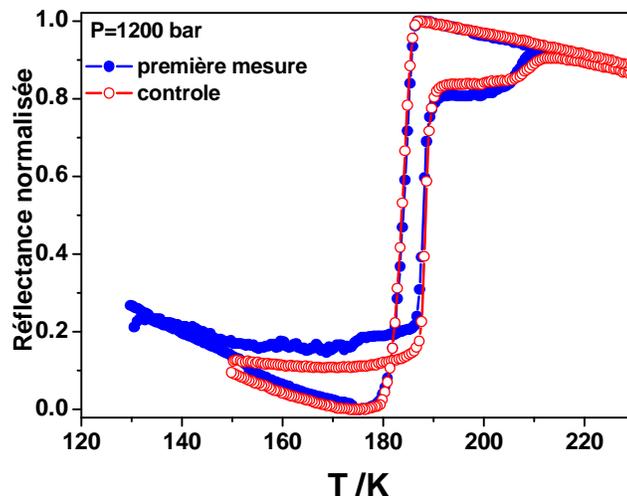


Fig.4.18 Reproductibilité de l'effet de la pression : le cycle d'hystérésis a été enregistré à 1.2 kbar pendant la première mesure (cercles pleins) et après la suppression de la pression maximale (cercles vides)

Les données quantitatives, ayant résulté de cette expérience, sont données dans le *Tableau 4.3*. Les températures de commutation ont été calculées en prenant le maximum de la variation de la fraction HS avec la température, dn_{HS} / dT . Les fractions des deux phases ont été mesurées à partir du milieu du plateau (*voir Figure 4.17*).

Tableau 4.3.

P [bar]	T _{down} [K]	T _{up} P1 [K]	ΔT P1 [K]	T _{up} P3 [K]	ΔT P3 [K]	Fractions P1 : P3 (%)
1	170.6	174.1	3.5	-	-	100:00
1000	182.5	185.6	3.1	204	21.5	93:07
1200	184.6	188.2	3.6	207	22.4	81:19
1400	186.8	190.2	3.4	210	23.2	69:31
1600	187.8	192.1	4.3	214.2	26.4	62:38
1800	189.8	194.6	4.8	217.1	27.3	44:56

Le diagramme de phase de l'état de spin obtenu à partir de ces résultats est présenté dans la *Figure 4.19*.

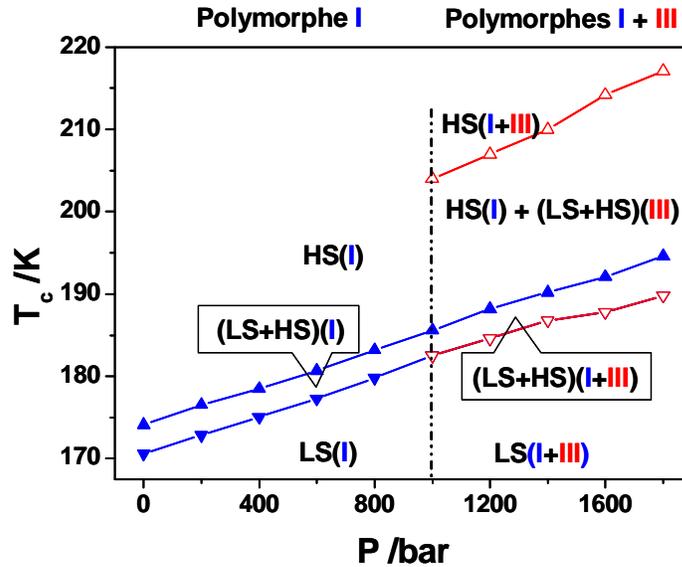


Fig.4.19 Le diagramme de phase Température - Pression.

La première partie de la figure (<900 bar) présente la contribution classique du P1 (triangles pleins). Dans la deuxième partie (>900 bar) les températures de transition de BS vers HS du P3 sont visiblement plus grandes que celles du P1.

4.3.4 Comparaison avec les mesures magnétiques

Les mesures de réflectance sous pression ont été comparées avec de mesures magnétiques sous pression. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (MPMS5). La cellule de pression nous a été fournie par Dr. Miho Itoi lors de son stage post-doctoral au Laboratoire GEMaC de Versailles. Le corps de la cellule a été confectionné en CuBe (Be 2.5%) et les pistons et le porte-échantillon en téflon. Comme liquide transmetteur de la pression nous avons utilisé un mélange en proportions égales de Florinat 70 – Florinat 77. Ce type de cellule peut assurer une pression quasi-hydrostatique jusqu'à 12 kbar. La mesure de la pression a été faite en suivant la température de transition supraconducteur - conducteur du *Pb*. La relation utilisée pour le calcul de la pression est :

$$P(Pb) = \frac{T_{c_{ambiant}} - T_{c_{pression}}}{0.384 \pm 0.00012}, \quad (4.14)$$

où: $T_{c_{ambiant}} = 7.147 K$ - est la température critique de transition à pression ambiante.

$T_{c_{pression}}$ - est la température critique à la pression P.

Les cycles majeurs d'hystérésis mesurés sont présentés dans la Figure 4.20.

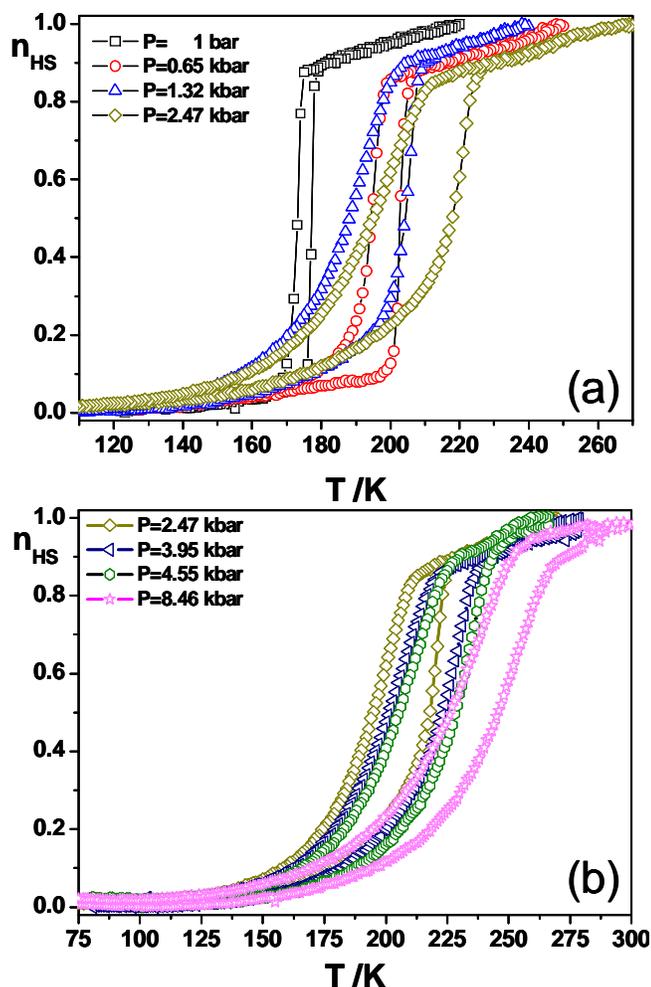


Fig.4.20 Propriétés magnétiques sous pression pour le complexe $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$.

Contrairement aux résultats de Ksenofontov et coll. [1], où il a été observé un élargissement du cycle d'hystérésis pour des pressions supérieures à 7 kbar, dans nos mesures nous observons l'élargissement du cycle même pour des pressions inférieures à 1 kbar. Si nous ne prenons pas en considération le fait que les échantillons utilisés dans les deux cas peuvent présenter des différences structurales (défauts de cristallisation), les seules différences dans les conditions de mesure dans les deux études sont : le milieu transmetteur de pression utilisé (huile de silicone dans l'étude de Ksenofontov et coll.) et le degré d'hydrostaticité de la cellule.

Toutefois, les largeurs des cycles d'hystérésis, dans les cas extrêmes, et l'évolution de celles-ci, coïncident dans les deux cas. Cet effet pourrait trouver son origine dans le fait que les températures de solidifications des liquides utilisés sont différentes.

Revenons maintenant, à la comparaison des résultats obtenus par réflectance et par mesures magnétiques. Visiblement, les courbes obtenues par les deux types de mesures sont différentes ; la transition en deux étapes sur la branche ascendante n'apparaissant pas dans les mesures magnétiques. Cela pourrait être expliqué par le caractère non-hydrostatique de la pression dans une cellule de type clamp, utilisée dans les mesures SQUID.

4.3.5 Identification de la phase induite par la pression

Dans le début de cette section, nous avons affirmé que la phase induite par la pression devrait avoir un cycle d'hystérésis plus large que celle du polymorphe P1. Dans la suite, nous allons vous présenter plusieurs arguments qui viennent soutenir notre conclusion. Une première démarche que nous avons établie réside sur la mesure d'une courbe de renversement de premier ordre, en prenant le point de retournement (2) sur la branche ascendante de la phase induite par la pression (voir Figure 4.21).

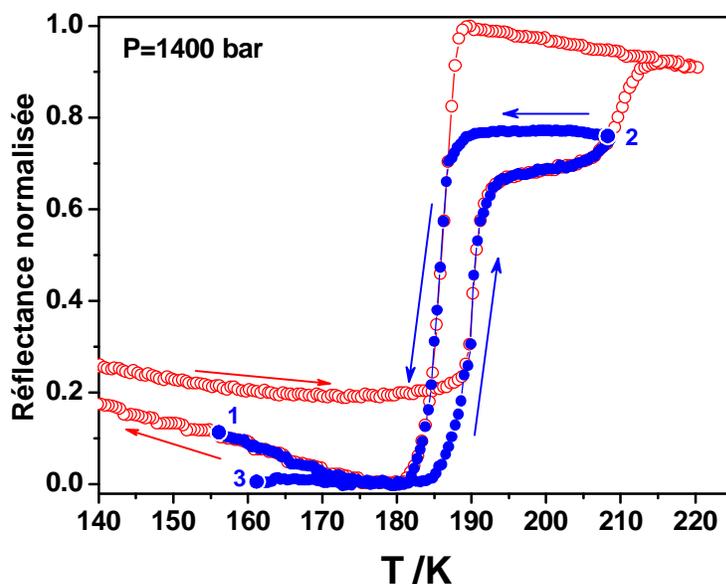


Fig. 4.21 Courbe de renversement de premier ordre obtenue à une température de renversement $T_R=210$ K sur la branche ascendante, à 1400 bar (cercles pleins bleus), comparée au cycle majeur (cercles vides rouges).

Le fait qu'on rentre à l'intérieur du cycle d'hystérésis est la preuve qu'il s'agit d'une phase hystérétique. Ainsi, l'identification du P3 avec P2 n'est pas possible sauf si P2 présente un comportement anormal sous pression, c'est-à-dire, sauf si P2 devient hystérétique sous pression. C'est pour cela que nous avons étudié aussi le comportement sous pression du P2.

4.3.6 Comportement du Polymorphe II sous une pression externe

Nous avons mesuré les variations thermiques de la fraction HS sous pression du P2, dans les mêmes conditions utilisées dans l'étude du P1 (voir Figure 4.18).

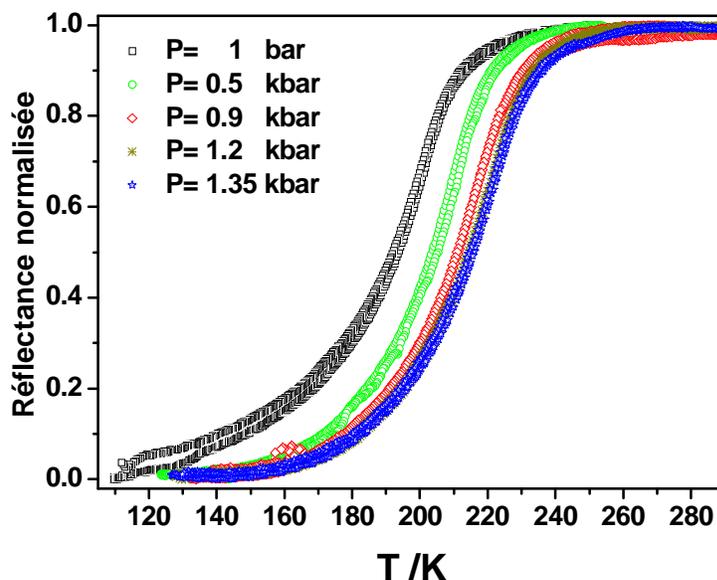


Fig. 4.22 La transition de spin de $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ (P2) à différentes pressions, obtenues par mesures de réflectance.

Avec l'augmentation de la pression, la température d'équilibre, caractérisant l'évolution thermique de la fraction HS, se déplace vers les hautes températures en gardant le caractère graduel de la transition. En plus, les températures d'équilibre correspondant aux polymorphes P1 et P2, à une pression donnée sont décalées de $\sim 29\text{K}$ (voir Figure 4.22). Ces résultats clarifient les doutes sur la nature de la phase induite par la pression. Il est clair qu'à une pression donnée P1 est en équilibre avec une phase différente de P2.

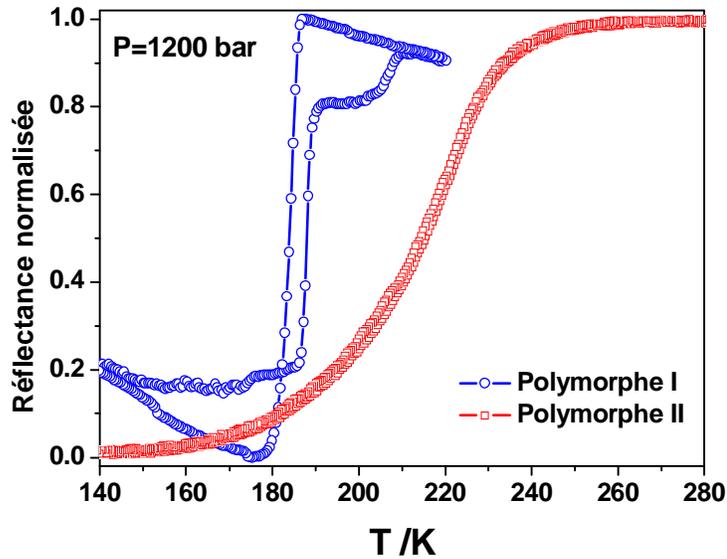


Fig. 4.23 La variation thermique de la fraction HS du P1 et P2, mesurées à 1.2 kbar.

Enfin, nous avons démontré qu'un simple modèle biphasique considérant deux phases indépendantes conduit à une bonne description qualitative des résultats expérimentaux. Nous avons utilisé un Hamiltonien simple de type Ising à deux niveaux, résolu dans l'approximation du champ moyen [50-52]. L'énergie de gap s'écrit sous la forme : $\Delta_i = \Delta_i(P=0) - k_B T \ln g_i + P \Delta V_i$, avec J_i - paramètre d'interaction effective et ΔV_i - la variation du volume de la molécule pendant la transition ($i=1, 2$). Le facteur effectif de dégénérescence $\ln g$ est obtenu à partir de mesures calorimétriques faites sur P1 [53]. Les valeurs des paramètres utilisés dans nos calculs ayant permis obtenir la meilleure description sont : $J_1 = 230$ K, $J_2 = 300$ K, $\ln g_1 = 7.09$, $\ln g_2 = 7.09$, $\Delta_1(P=0) = 1208$ K, $\Delta_2(P=0) = 1282$ K, $\Delta V_1 = 10.94 \text{ \AA}^3$, $\Delta V_2 = 10.65 \text{ \AA}^3$. La variation des proportions des deux phases avec la pression est obtenue à partir de la variation du plateau avec la pression (voir Figure 4.24).

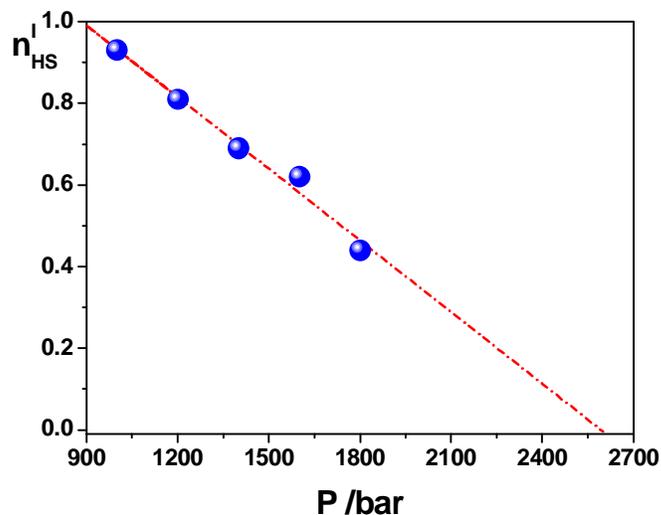


Figure 4.24 La variation de la fraction de la phase structurale du Polymorphe I avec la pression.

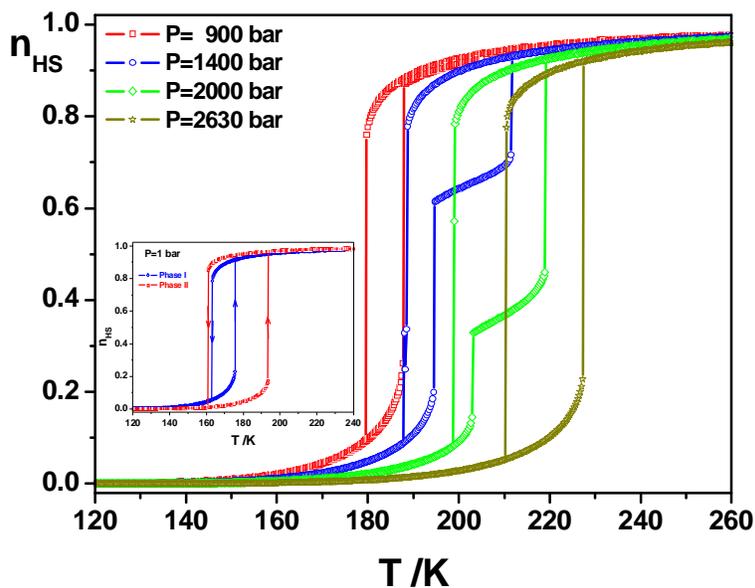


Fig. 4.25 Simulation du comportement en supposant que les deux phases cristallographiques sont hystérétiques, en utilisant le modèle de type Ising.

Pour comparaison, nous montrons dans la *Figure 4.26*, les cycles d'hystérésis obtenus en prenant comme hypothèse le cas où le P3 est une phase non coopérative, associée au P2.

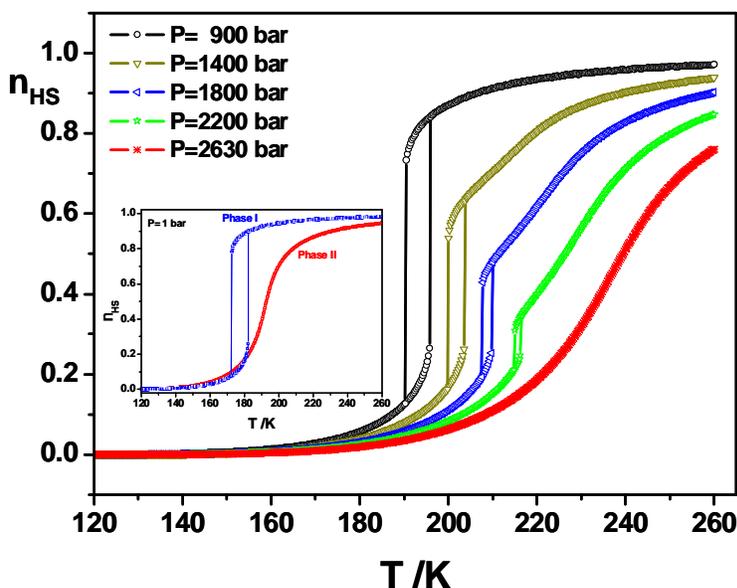


Fig. 4.26 La simulation du comportement d'un système biphasique formé d'une phase hystérétique et d'une phase non hystérétique

4.4 Conclusions

L'effet de la pression sur le composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) et son homologue dilué : $[Fe_{0,6}Zn_{0,4}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ se traduit par une légère modification des interactions intradomaines, accompagnée par une variation linéaire de l'énergie de gap en fonction de la pression. Si pour le composé pur le paramètre de corrélation reste constant pour toutes les pressions, dans le cas du composé dilué le paramètre de corrélation diminue avec l'augmentation de la pression.

Dans le cas du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ Polymorphe I, l'application d'une pression externe supérieure à 1 kbar induit une transition de phase cristallographique. La phase induite, contrairement aux conclusions de l'étude de diffraction de neutrons, faite par Legrand et coll., ne peut pas être attribuée au Polymorphe II, étant caractérisée par un cycle d'hystérésis plus large que le cycle d'hystérésis de la phase initiale. Bien que nos hypothèses sont vérifiées par l'approche théorique utilisée, cette étude nécessite être complétée par des études cristallographiques/structurales sous pression à basses températures.

Références

- [1] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294/6 (1998) 545.
- [2] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, *Chem. Mat.* 10/9 (1998) 2426.
- [3] A. Bousseksou, G. Molnar, J.P. Tuchagues, N. Menendez, E. Codjovi, F. Varret, *International Workshop on Molecular Materials*, Editions Scientifiques Medicales Elsevier, Paris, France, 2002, p. 329.
- [4] S. Bonnet, G. Molnar, J.S. Cosa, M.A. Siegler, A.L. Spek, A. Bousseksou, W.T. Fu, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Mat.* 21/6 (2009) 1123.
- [5] E. Konig, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 23/13 (1984) 1896.
- [6] E. Meissner, H. Koppen, C.P. Kohler, H. Spiering, P. Gutlich, *Hyperfine Interact.* 28/1-4 (1986) 799.
- [7] E. Meissner, H. Koppen, C.P. Kohler, H. Spiering, P. Gutlich, *Hyperfine Interact.* 36/1 (1987) 1.
- [8] P. Adler, H. Spiering, P. Gutlich, *Hyperfine Interact.* 42/1-4 (1988) 1035.
- [9] E. Konig, G. Ritter, J. Waigel, H.A. Goodwin, *J. Chem. Phys.* 83/6 (1985) 3055.
- [10] J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* 10/11 (1999) 1059.
- [11] E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C* 4/3 (2001) 181.
- [12] A. Sava, C. Enachescu, A. Stancu, K. Boukheddaden, E. Codjovi, I. Maurin, F. Varret, *Romanian Conference on Advanced Materials*, Natl Inst Optoelectronics, Constanta, Romania, 2003, p. 977.
- [13] R. Tanasa, A. Stancu, J.F. Letard, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, *Chem. Phys. Lett.* 443/4-6 (2007) 435.
- [14] R. Tanasa, A. Stancu, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, J.F. Letard, *52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Amer Inst Physics, Tampa, FL, 2007.
- [15] J. Jeftic, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 248/5-6 (1996) 458.
- [16] J. Jeftic, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* 36/14 (1997) 3080.
- [17] J. Jeftic, U. Kindler, H. Spiering, A. Hauser, *Meas. Sci. Technol.* 8/5 (1997) 479.

- [18] C. Hannay, M.J. HubinFranskin, F. Grandjean, V. Briois, J.P. Itie, A. Polian, S. Trofimenko, G.J. Long, *Inorg. Chem.* 36/24 (1997) 5580.
- [19] C. Piquer, F. Grandjean, O. Mathon, S. Pascarelli, D.L. Reger, C.A. Little, G.J. Long, *Inorg. Chem.* 42/4 (2003) 982.
- [20] G. Molnar, V. Niel, J.A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, J. *Phys. Chem. B* 107/14 (2003) 3149.
- [21] G. Molnar, T. Kitazawa, L. Dubrovinsky, J.J. McGarvey, A. Bousseksou, International Conference on High Pressure Science and Technology, Iop Publishing Ltd, Bordeaux, FRANCE, 2003, p. S1129.
- [22] D.M. Adams, G.J. Long, A.D. Williams, *Inorg. Chem.* 21/3 (1982) 1049.
- [23] C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, 4th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (HMM 2003), Elsevier Science Bv, Salamanca, Spain, 2003, p. 15.
- [24] R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, J. Haasnoot, *Phys. Rev. B* 71/1 (2005) 9.
- [25] C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, F. Varret, J. Linares, E. Codjovi, *Phys. Rev. B* 72/5 (2005) 7.
- [26] E. Konig, B. Kanellakopoulos, B. Powietzka, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 28/21 (1989) 3993.
- [27] E. Konig, B. Kanellakopoulos, B. Powietzka, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 29/24 (1990) 4944.
- [28] D.H. Everett, W.I. Whitton, *Transactions of the Faraday Society* 48/8 (1952) 749.
- [29] D.H. Everett, F.W. Smith, *Transactions of the Faraday Society* 50/2 (1954) 187.
- [30] D.H. Everett, *Transactions of the Faraday Society* 50/10 (1954) 1077.
- [31] D.H. Everett, *Transactions of the Faraday Society* 51/11 (1955) 1551.
- [32] E. Konig, B. Kanellakopoulos, B. Powietzka, J. Nelson, *J. Chem. Phys.* 99/11 (1993) 9195.
- [33] I.D. Mayergoyz, *Mathematical models of hysteresis*, Springer Verlag, New York, 1991.
- [34] H. Constant-Machado, A. Stancu, J. Linares, F. Varret, 7th Joint Magnetism and Magnetic Materials / International Magnetism Conference, Ieee-Inst Electrical Electronics Engineers Inc, San Francisco, California, 1998, p. 2213.

- [35] C. Enachescu, H.C. Machado, N. Menendez, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, A. Stancu, 3rd International Symposium on Hysteresis and Micromagnetics Modeling, Elsevier Science Bv, Ashburn, Virginia, 2001, p. 155.
- [36] H. Constant-Machado, Thèse de Doctorat, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles, 1998.
- [37] I.D. Mayergoyz, Mathematical models of hysteresis and their applications, Academic Press, 2003.
- [38] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, J. Appl. Phys. 85/9 (1999) 6660.
- [39] A. Stancu, D. Ricinski, L. Mitoseriu, P. Postolache, M. Okuyama, Appl. Phys. Lett. 83/18 (2003) 3767.
- [40] A. Stancu, L. Mitoseriu, L. Stoleriu, D. Piazza, C. Galassi, D. Ricinski, M. Okuyama, 5th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (HMM 2005), Elsevier Science Bv, Budapest, HUNGARY, 2005, p. 226.
- [41] R. Tanasa, Ph.D Thesis, University of Versailles St-Quentin en Yvelines, Versailles, 2006.
- [42] W. Vreugdenhil, S. Gorter, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, Polyhedron 4/10 (1985) 1769.
- [43] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gutlich, J. Phys. Chem. B 104/21 (2000) 5045.
- [44] M.L. Boillot, J. Zarembowitch, J.P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J.G. Haasnoot, New J. Chem. 26/3 (2002) 313.
- [45] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, E. Codjovi, Inorg. Chem. 33/12 (1994) 2617.
- [46] C.P. Slichter, Drickame.Hg, J. Chem. Phys. 56/5 (1972) 2142.
- [47] V. Legrand, F. Le Gac, P. Guionneau, J.F. Letard, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 637.
- [48] J.F. Letard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gutlich, Mon. Chem. 134/2 (2003) 165.
- [49] M. Marchivie, P. Guionneau, J.F. Letard, D. Chasseau, Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. 59 (2003) 479.
- [50] J. Wajnflasz, R. Pick, J. Phys. Colloq. France 32 (1971).
- [51] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, J. Phys. I 2/7 (1992) 1381.

[52] F. Varret, S.A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linares, International Workshop on Molecular Materials, Editions Scientifiques Medicales Elsevier, Paris, France, 2002, p. 385.

[53] J.A. Rodriguez-Velamazan, M. Castro, E. Palacios, R. Burriel, J.S. Costa, J.F. Letard, Chem. Phys. Lett. 435/4-6 (2007) 358.

Chapitre 5.

Etude de l'effet des contre-anions dans le composé 1D [Fe(NH₂trz)₃]Anion·nH₂O : pression interne.

Chapitre 5. Etude de l'effet des contre-anions dans le composé 1D	
[Fe(NH ₂ trz) ₃]Anion·nH ₂ O : pression interne.....	129
5.1 Introduction	131
5.2 Synthèse des complexes.....	131
5.3 Analyse des propriétés physiques.....	131
5.3.1 Mesures magnétiques	131
5.3.2 Spectroscopie Mössbauer	134
5.3.3 Calcul de la température de Debye à partir des données Mössbauer.....	140
5.3.4 Mesures calorimétriques.....	146
5.3.5 Mesures de réflectivité diffuse sous pression hydrostatique	148
5.4 Estimation de la pression interne induite par l'introduction des anions de tailles différentes entre les chaînes des molécules.....	149
5.5 Conclusions	150
Références.....	152

5.1 Introduction

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire *GEMaC*, Université de Versailles St.-Quentin en Yvelines et l'« *Unité de chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques* », Université Catholique de Louvain, Louvain la Neuve, Belgique. Ce projet est dédié à la synthèse et l'étude des polymères de coordination unidimensionnels : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, {A = anion et NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole}, présentant une transition de phase de premier ordre. Le grand intérêt sur l'étude de cette famille de complexes moléculaires est suscité par la possibilité de contrôler les températures de transition par la variation de la taille des anions qui séparent les chaînes. Plusieurs composés 1D avec la formule chimique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Anion}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ incluant des anions monovalents ou divalents ont été synthétisés [1-5], mais aucune étude sérieuse n'a pas été faite concernant le rôle de l'anion sur la transition de spin de ces complexes.

Dans ce travail nous allons *investiguer* la transition de spin de la série de polymères de coordination *Fe(II) 1D NH_2trz* comportant des nouveaux anions inorganiques divalents de dimensions différentes.

5.2 Synthèse des complexes.

Les synthèses et la caractérisation physicochimique des matériaux ont été réalisées par le groupe coordonné par le Professeur Y. Garcia de Louvain la Neuve [1, 2]. Les polymères de coordination 1D sont obtenus sous forme de poudre à partir de précurseurs inorganiques $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Anion}$ et une solution alcoolique de NH_2trz (MeOH ou EtOH). L'analyse gravimétrique (faite par le groupe du Prof. Dr. Y. Garcia) montre l'absence de molécules d'alcool mais met en évidence la présence de molécules d'eau. Les complexes obtenus ont les formules chimiques suivantes : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, {A = TiF_6^{2-} , n = 0.5 (Ti1) et n = 1 (Ti2); A = ZrF_6^{2-} , n = 0.5 (Zr1) et n = 0 (Zr2); A = SnF_6^{2-} , n = 0.5 (Sn1) et n = 1 (Sn2); A = TaF_7^{2-} , n = 3 (Ta1) et n = 2.5 (Ta2); A = GeF_6^{2-} , n = 1 (Ge1) et n = 0.5 (Ge2), NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole}.

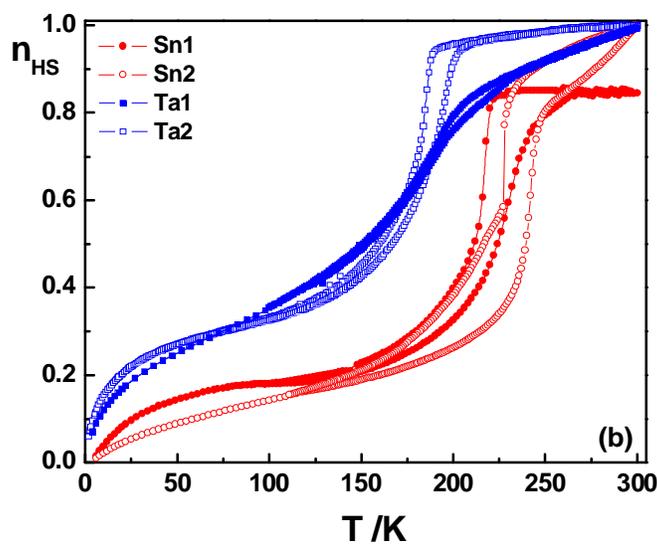
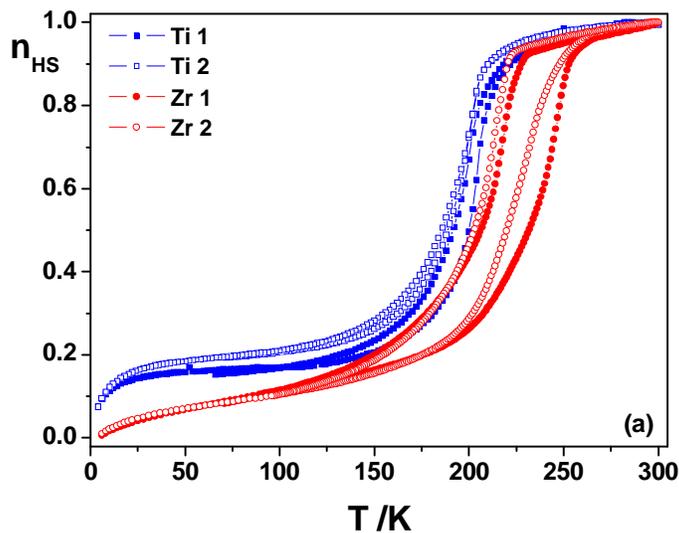
5.3 Analyse des propriétés physiques

5.3.1 Mesures magnétiques

Nous avons enregistré les variations thermiques des susceptibilités magnétiques pour toute la série de complexes de coordination énumérés ci-dessus. Les mesures ont été obtenues en

mode « sweep » à une vitesse de variation de la température de 1K /min. Les données magnétiques ont été converties en fraction molaire HS, $n_{\text{HS}}(T)$ en utilisant la relation (5.1) (voir Figure 5.1).

$$n_{\text{HS}} = \frac{\chi_M T - \chi_M^{\text{BS}} T}{\chi_M^{\text{HS}} T - \chi_M^{\text{BS}} T} \quad (5.1)$$



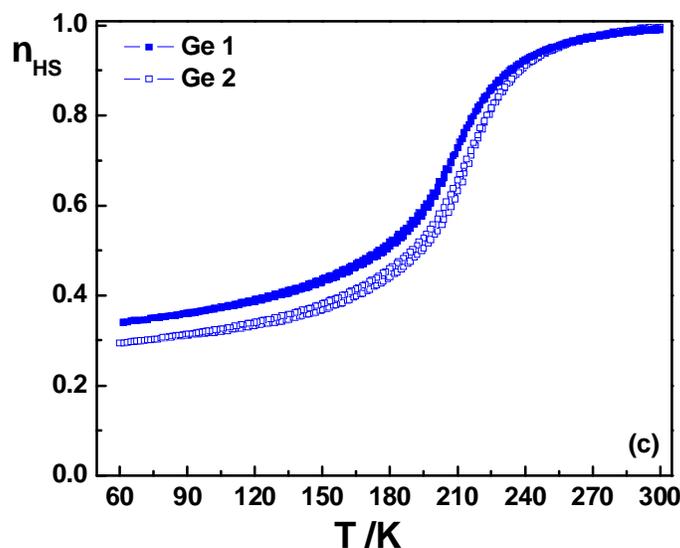


Fig. 5.1 Variation thermiques de la fraction HS.

Les composés *Ti1*, *Ti2*, *Zr1*, *Zr2*, *Sn1*, *Sn2* et *Ta2* présentent une transition de phase du premier ordre, accompagnée par une hystérésis, tandis que les autres complexes présentent une transition graduelle entre les deux états de spin.

Les composés *Ti1* et *Ti2* présentent une transition de spin assez graduelle, avec une petite hystérésis et une fraction résiduelle à basse température. Le déplacement du cycle d'hystérésis de *Ti1* de $\sim 4\text{K}$ par rapport au cycle d'hystérésis de *Ti2* pourrait être dû au nombre différent de molécules d'eau qui se trouvent dans les deux complexes. Ce déplacement a également été confirmé par les mesures Mössbauer en évaluant le rapport d'intégration d'aires des sites HS et l'aire totale des spectres. Le caractère incomplet ($\sim 20\%$) de la transition de spin autour de 100K est attribué à la présence des effets de bord (restes de chaînes hydratés). Notre hypothèse est que les molécules d'eau s'ajoutent aux bouts des chaînes, générant un champ cristallin faible autour de l'ion de fer empêchant ainsi le changement de l'état de spin. Cette hypothèse est aussi validée par le fait que l'allure de la transition n'est pas affectée par le nombre de molécules d'eau. Si les molécules d'eau étaient insérées à l'intérieur de la chaîne, cela devrait augmenter la coopérativité du système.

La transition de spin pour les composés *Zr1* et *Zr2* est plus abrupte que dans le cas précédent ; elle est accompagnée d'un large cycle d'hystérésis de 18K et de 24K respectivement. Contrairement aux autres composés, dans le cas du composé *Sn1* seulement 85% des sites $\text{Fe}(\text{II})$ se trouvent à l'état HS à hautes températures. Le complexe *Ta1* présente la transition la plus graduelle de toute la série. Dans le cas de TaF_6^{2-} on voit également un effet important du solvant. Ainsi, le composé synthétisé dans l'EtOH présente une transition

plus abrupte avec une hystérésis de 8K. *Ge1* et *Ge2* présentent une transition graduelle, incomplète à basses températures. Les caractéristiques de la transition thermique obtenues à partir de mesures magnétiques sont résumées dans le *Tableau 5.1*.

Tableau 5.1 Les caractéristiques de la transition thermique obtenues par mesures magnétiques

Complexe (Solvant synthèse)	M [g mol ⁻¹]	CD [cm ³ mol ⁻¹]	T _{down} [K]	T _{up} [K]	ΔT [K]
Ti1 (MeOH)	479.0	-191.6 10 ⁻⁶	194	200	6
Ti2 (EtOH)	486.0	-198.1 10 ⁻⁶	189	196	7
Zr1 (MeOH)	522.3	-196.6 10 ⁻⁶	208	226	18
Zr2 (EtOH)	513.3	-190.1 10 ⁻⁶	214	238	24
Sn1 (MeOH)	558.8	-216.7 10 ⁻⁶	211	225	14
Sn2 (EtOH)	549.8	-223.2 10 ⁻⁶	226	242	16
Ta1 (MeOH)			172	174	2
Ta2 (EtOH)			176	184	8
Ge1 (MeOH)	344.5		209	209	0
Ge2 (EtOH)	335.5		204	205	1

où *M* est la masse molaire du composé et *CD* est la correction diamagnétique (Tableau de Pascal).

5.3.2 Spectroscopie Mössbauer

L'étude Mössbauer de cette série de complexes a confirmé la présence des atomes de Fe(II) avec un déplacement isomérique δ et une éclatement quadrupolaire ΔE_Q caractéristique de la coordination des 1,2,4-triazoles.

Nous avons enregistré les spectres Mössbauer de toute la série dans le mode refroidissement et chauffage dans une gamme de température comprise entre 78-300K. Dans la *Figure 5.3* sont présentés les spectres obtenus sur le composé *Zr2*. Les paramètres Mössbauer sont présentés dans le *Tableau 5.2*. Les paramètres caractéristiques obtenus sur les autres complexes sont présentés dans les *Tableau 5.3*

Le caractère constant de ΔE_Q^{HS} (~2.7 mm.s⁻¹), indifféremment de l'anion inséré, confirme la localisation de l'anion en dehors de la première sphère de coordination (*voir Tableau 5.3*).

La présence d'une contribution du réseau à ΔE_Q^{BS} ($\sim 0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) s'explique par le caractère distordu des octaèdres du Fe(II) liés par des ponts de triazole. Ces matériaux présentent donc, toutes les caractéristiques d'une chaîne linéaire dont les sites de Fe(II) adjacents sont liés par des ponts N1, N2-1,2,4-triazole (voir Figure 5.2).

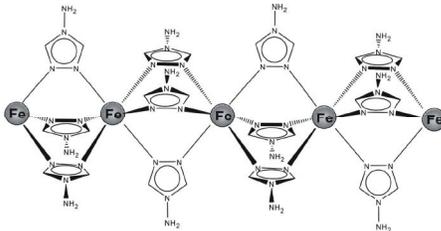


Fig. 5.2 : Représentation schématique des chaînes 1D avec des ligands 4-amino-1,2,4-triazole.

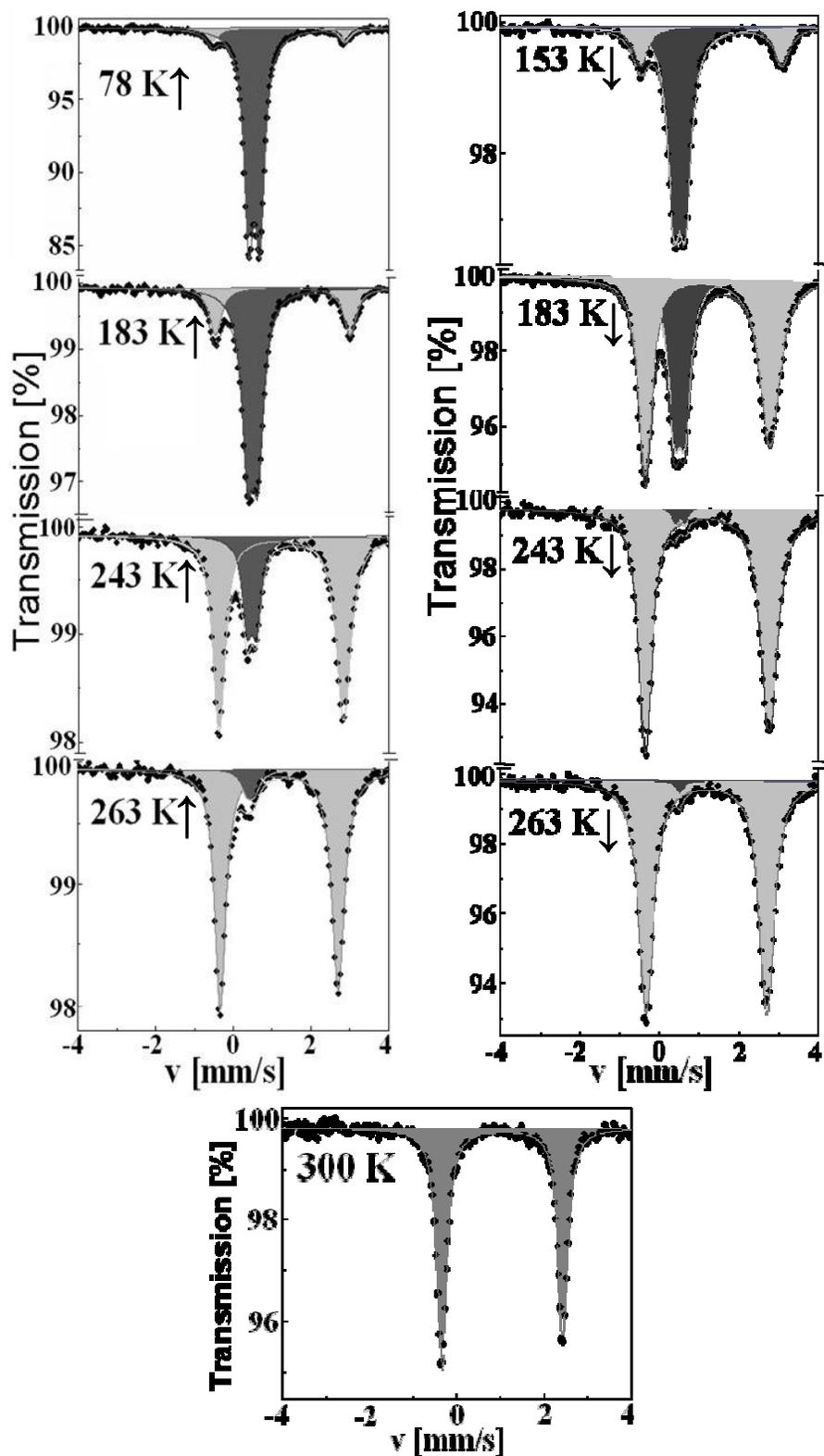


Fig. 5.3 Sélection des spectres Mössbauer de Zr2 en mode chauffage (gauche) et refroidissement (droite). Les pics gris et noirs correspondent respectivement aux doublets HS et BS

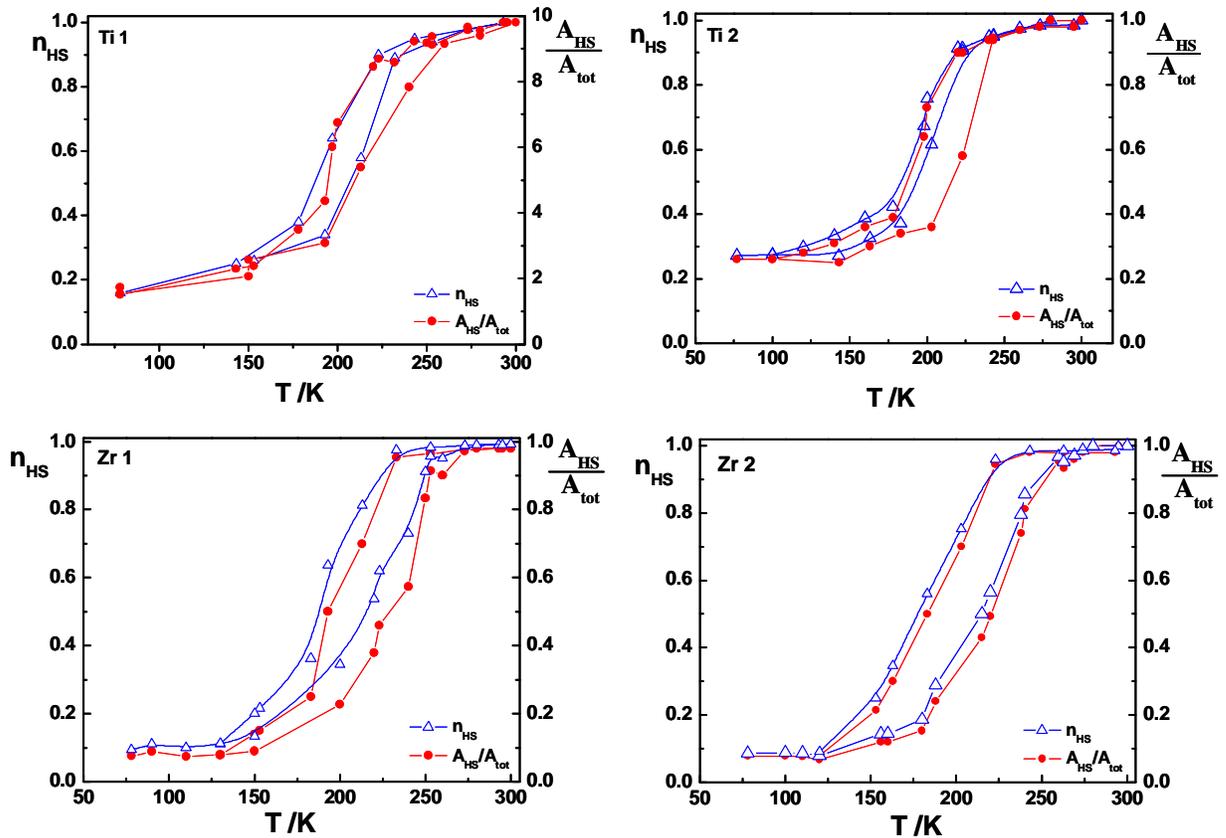
Tableau 5.2 Aperçu général des paramètres Mössbauer du composé Zr2 dans les modes chauffage et refroidissement sur la gamme de température 78-300K

T [K]	δ^a [mm/s]	ΔE_Q^b [mm/s]	$\Gamma/2^c$ [mm/s]	Aire relative [%]	Sites
300	1.04(1)	2.79(1)	0.14(2)	100	HS
263 ↓	1.16(1)	3.03(1)	0.21(1)	98.8	HS
	0.52(6)	0	0.10(1)	1.2	LS
243 ↓	1.21(3)	3.11(1)	0.21(1)	98.1	HS
	0.54(7)	0.24(1)	0.10(1)	1.9	LS
223 ↓	1.22(1)	3.19(1)	0.22(1)	95.0	HS
	0.57(3)	0.29(2)	0.13(2)	5.0	LS
203 ↓	1.24(8)	3.28(2)	0.23(5)	70.3	HS
	0.51(2)	0.25(1)	0.15(9)	29.7	LS
183 ↓	1.21(2)	3.14(2)	0.23(1)	65.0	HS
	0.51(3)	0.24(3)	0.2*	35.0	LS
163 ↓	1.27(2)	3.44(2)	0.24(1)	31.0	HS
	0.52(1)	0.26(1)	0.22*	69.0	LS
120 ↓	1.12 (2)	3.42(2)	0.20(1)	9.1	HS
	0.55(2)	0.27(1)	0.15(1)	90.9	LS
78 ↓	1.15(1)	3.41(2)	0.17(1)	7.3	HS
	0.53(1)	0.29(1)	0.15(1)	92.7	LS
100 ↑	1.16(1)	3.40(1)	0.18(3)	7.7	HS
	0.52(2)	0.29(1)	0.14(2)	92.3	LS
110 ↑	1.14(1)	3.40(1)	0.16(2)	7.0	HS
	0.52(1)	0.29(2)	0.15(1)	93.0	LS
120 ↑	1.13(2)	3.42(3)	0.17(2)	7.0	HS
	0.52(1)	0.28(2)	0.15(1)	93.0	LS
160 ↑	1.13(3)	3.33(3)	0.18(1)	12.0	HS
	0.51(1)	0.28(3)	0.14(1)	88.0	LS
183 ↑	1.11(1)	3.25(1)	0.16(1)	15.3	HS
	0.50(2)	0.27(1)	0.15(3)	84.7	LS
220 ↑	1.09(1)	3.08(1)	0.15(1)	43.0	HS
	0.48(1)	0.27(1)	0.13(1)	57.0	LS
240 ↑	1.08(1)	3.01(1)	0.14(1)	82.0	HS
	0.47(1)	0.26(1)	0.14(1)	18.0	LS
260 ↑	1.07(1)	2.91(1)	0.13(1)	96.0	HS
	0.40(2)	0	0.14(2)	4.0	LS
280 ↑	1.05(1)	2.83(1)	0.14(5)	100.0	HS
300	1.05(1)	2.77(1)	0.13(1)	100.0	HS

^a δ = déplacement isomérique; ^b ΔE_Q = éclatement quadrupolaire;

^c $\Gamma/2$ = demi - largeur à mi-hauteur; * paramètres fixés; ↓ refroidissement; ↑ chauffage

Le spectre à 78K présente deux doublets quadripolaires attribués aux ions HS de Fe(II) ($\delta^{\text{HS}}=1.15(1)\text{mms}^{-1}$ et $\Delta E_Q^{\text{HS}} = 3.41(2)\text{mm s}^{-1}$) et aux ions BS de Fe(II) ($\delta^{\text{BS}} = 0.53(1)\text{mms}^{-1}$ et $\Delta E_Q^{\text{BS}} = 0.29(1)\text{mm s}^{-1}$) en proportion de 7/93, indiquant le caractère incomplet de la transition, en bon accord avec les mesures magnétiques. A 300K le spectre *consiste* seulement dans un doublet HS ($\delta^{\text{HS}}=1.05(1)\text{mms}^{-1}$ et $\Delta E_Q^{\text{HS}} = 2.77(2)\text{mm s}^{-1}$). Les spectres Mössbauer montrent d'une manière claire la présence d'une hystérésis dans les deux modes (chauffage et refroidissement). Pourtant, les courbes de transition déduites en traçant la variation en fonction de la température du rapport $A_{\text{HS}}/A_{\text{tot}}$ révèlent de petites différences avec les mesures SQUID. Les autres composés révèlent aussi une transition incomplète et hystérique dans la gamme de température 78-300 K (voir Figure 5.4). Ces courbes ont été transformées en n_{HS} en tenant compte que le facteur Lamb-Mössbauer est différent pour les états BS et HS.



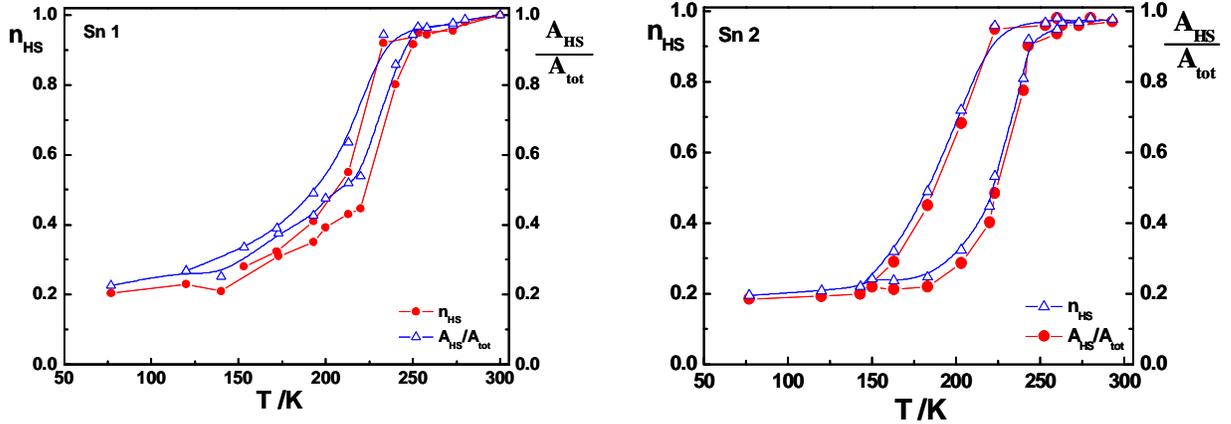


Fig. 5.4 Aperçu général sur une sélection de courbes $n_{\text{HS}} = f(T)$ déduites par spectroscopie Mössbauer, avant (cercles pleins) et après (triangle vides) les corrections de Debye-Waller, pour Ti1, Ti2, Zr1, Zr2, Sn1, et Sn2.

Tableau 5.3 Sélection des paramètres Mössbauer et les températures de transitions pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Chaîne	Anion	N (H_2O)	Solvant de synthèse	ΔE_Q^{HS} (295 K) [mm s^{-1}]	ΔE_Q^{LS} (78 K) [mm s^{-1}]	n_{HS} (78K)	$T_{1/2}\uparrow$ [K]	$T_{1/2}\downarrow$ [K]	ΔT [K]
Ti1	TiF_6^{2-}	0.5	MeOH	2.760(1)	0.296(1)	0.16	212	195	17
Ti2	TiF_6^{2-}	1	EtOH	2.763(4)	0.306(2)	0.27	202	192	10
Zr1	ZrF_6^{2-}	0.5	MeOH	2.770(3)	0.293(1)	0.10	218	190	28
Zr2	ZrF_6^{2-}	0	EtOH	2.794(6)	0.293(1)	0.085	216	179	37
Sn1	SnF_6^{2-}	0.5	MeOH	2.777(2)	0.318(6)	0.23	218	200	18
Sn2	SnF_6^{2-}	1	EtOH	2.784(2)	0.317(2)	0.20	225	189	36
Ta1	TaF_7^{2-}	3	MeOH	2.804(5)	0.292(4)	0.38	199	-	-
Ta2	TaF_7^{2-}	2.5	EtOH	2.785(1)	0.299(2)	0.28	217	-	-
Ge1	GeF_6^{2-}	1	MeOH	2.889(5)	0.282(3)	0.32	230	-	-
Ge2	GeF_6^{2-}	0.5	EtOH	2.890(1)	0.280(2)	0.39	223	-	-

Les différences entre les températures de transition mesurées par les deux techniques sont dues aux différentes vitesses de variation de la température.

En considérant que les molécules se trouvant aux bouts de la chaîne ne transitent pas, et demeurant à l'état HS, il est possible d'évaluer le nombre moyen d'atomes constituant la chaîne, ainsi que la longueur moyenne des chaînes (voir *Tableau 5.4*), en utilisant la formule (5.2) [3, 4].

$$N = 2 \left(\frac{100}{100 - as} \right) \quad (5.2)$$

Tableau 5.4 Le nombre moyen d'atomes se trouvant dans la chaîne évalué à partir de mesures Mössbauer

Chaîne	Anion	as (%) ^a	<N> ^b	τ (nm) ^c
Ti1	TiF ₆ ²⁻	72	7	2.15
Ti2	TiF ₆ ²⁻	75	8	2.50
Zr1	ZrF ₆ ²⁻	85	13	4.30
Zr2	ZrF ₆ ²⁻	85	13	4.30
Sn1	SnF ₆ ²⁻	75	8	2.50
Sn2	SnF ₆ ²⁻	80	10	3.58
Ta1	TaF ₇ ²⁻	72	7	2.15
Ta2	TaF ₇ ²⁻	60	5	1.43
Ge1	GeF ₆ ²⁻	62	5	1.43
Ge2	GeF ₆ ²⁻	58	5	1.43

^a as = sites actifs; ^b <N> nombre d'atomes dans la chaîne; ^c τ = longueur de la chaîne;

Le logarithme de la surface du pic Mössbauer caractérise la rigidité du réseau, la pente étant proportionnelle à la température de Debye, θ_D .

5.3.3 Calcul de la température de Debye à partir des données Mössbauer

La fraction f d'atomes qui effectuent la transition nucléaire sans modifier leur état de vibration est donnée par la relation :

$$f = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\}, \quad (5.3)$$

où θ_D est la température de Debye et $y = \hbar\omega_D/k_B T$

En sachant que :

$$\frac{E_R}{k_B} = \frac{136,1 [K]}{6}, \quad (5.4)$$

On peut écrire :

$$f = \exp \left\{ - \frac{34,025}{\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\}. \quad (5.5)$$

La fraction f peut être mesurée directement (pour différentes températures) par spectroscopie Mössbauer :

$$f(T) = C \cdot R(T), \quad (5.6)$$

où $R = \frac{A}{256 \cdot LB}$, A est la surface du pic d'absorption et LB est la ligne de base du spectre (256 est le nombre de canaux du détecteur).

Ainsi, à partir de la relation (5.6) on obtient :

$$\ln f = K' + \ln R \Rightarrow \ln R = \ln f - K', \quad (5.7)$$

où $K' = \ln C$.

Pour un set de valeurs de θ_D et K' on obtient les valeurs théoriques th pour chaque température T :

$$th = K - \frac{34,025}{\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right], \quad (5.8)$$

où $K = -K'$.

Donc, pour une température donnée on obtient la valeur expérimentale $p_i = \ln R(T_i)$ et la valeur théorique th_i . Enfin, nous arrivons à un problème où nous devons trouver les valeurs optimales de θ_D et K pour lesquelles la fonction $(p_i - th_i)^2$ soit minimale.

Considérons maintenant le cas où, pour un intervalle de température donné, il y a une mélange de molécules HS et BS. La surface correspondant à chaque type de molécule peut s'écrire sous la forme :

$$A_{HS} = c f_{HS} n_{HS}, \quad (5.9)$$

$$A_{BS} = c f_{BS} n_{BS}, \quad (5.10)$$

où $A_{HS/BS}$ est l'aire d'absorption correspondant respectivement à l'état HS et à l'état BS, c est une constante caractéristique d'un échantillon donné et $n_{HS/BS}$ est la fraction de molécules qui se trouvent respectivement à l'état HS et à l'état BS.

Le paramètre R peut s'exprimer comme une fonction de A_{HS} et A_{BS} sous la forme :

$$R = \frac{A_{HS}}{A_{HS} + A_{BS}}. \quad (5.11)$$

A partir des relations (5.9), (5.10) et (5.11), la fraction HS peut s'exprimer:

$$n_{HS} = \frac{R f_{BS}}{R f_{BS} + (1 - R) f_{HS}}. \quad (5.12)$$

On peut observer que la HS spin peut être déterminée à partir du rapport des surfaces R , si on connaît les fractions résonantes HS et respectivement BS pour chaque température. Les fractions résonantes sont exprimées par les formules :

$$f_{HS} = \exp \left\{ - \frac{34.025}{\theta_D^{HS}} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D^{HS}} \right)^2 \int_0^{\theta_D^{HS}/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\}, \quad (5.13)$$

$$f_{BS} = \exp \left\{ - \frac{34.025}{\theta_D^{BS}} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D^{BS}} \right)^2 \int_0^{\theta_D^{BS}/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\}. \quad (5.14)$$

θ_D^{HS} et θ_D^{BS} sont les températures de Debye du système se trouvant respectivement à l'état HS et l'état BS.

Le rapport de la surface totale du pic d'absorption, A_T , et la surface totale du spectre

Mössbauer peut être exprimée sous la forme :

$$\frac{A_T}{256 \cdot LB} \propto (f_{HS} n_{HS} + f_{BS} n_{BS}), \quad (5.15)$$

ou bien :

$$\frac{A_T}{LB} = C \cdot (f_{HS} n_{HS} + f_{BS} n_{BS}). \quad (5.16)$$

D'où on obtient :

$$\ln \left(\frac{A_T}{LB} \right) = K + \ln (f_{HS} n_{HS} + f_{BS} n_{BS}) \quad (5.17)$$

De chaque spectre on obtient, pour chaque température T_i , $p_i = \ln \left(\frac{A_T}{LB} \right)$, ainsi que le rapport

A_{HS} / A_T . En minimalisant la fonction $(p_i - th_i)^2$, avec $th_i = \ln \left(\frac{A_T}{LB} \right)$, on est capable de

calculer la température de Debye caractéristique de l'état du système étudié. En suivant l'algorithme présenté ci-dessus, nous avons obtenu les résultats suivants :

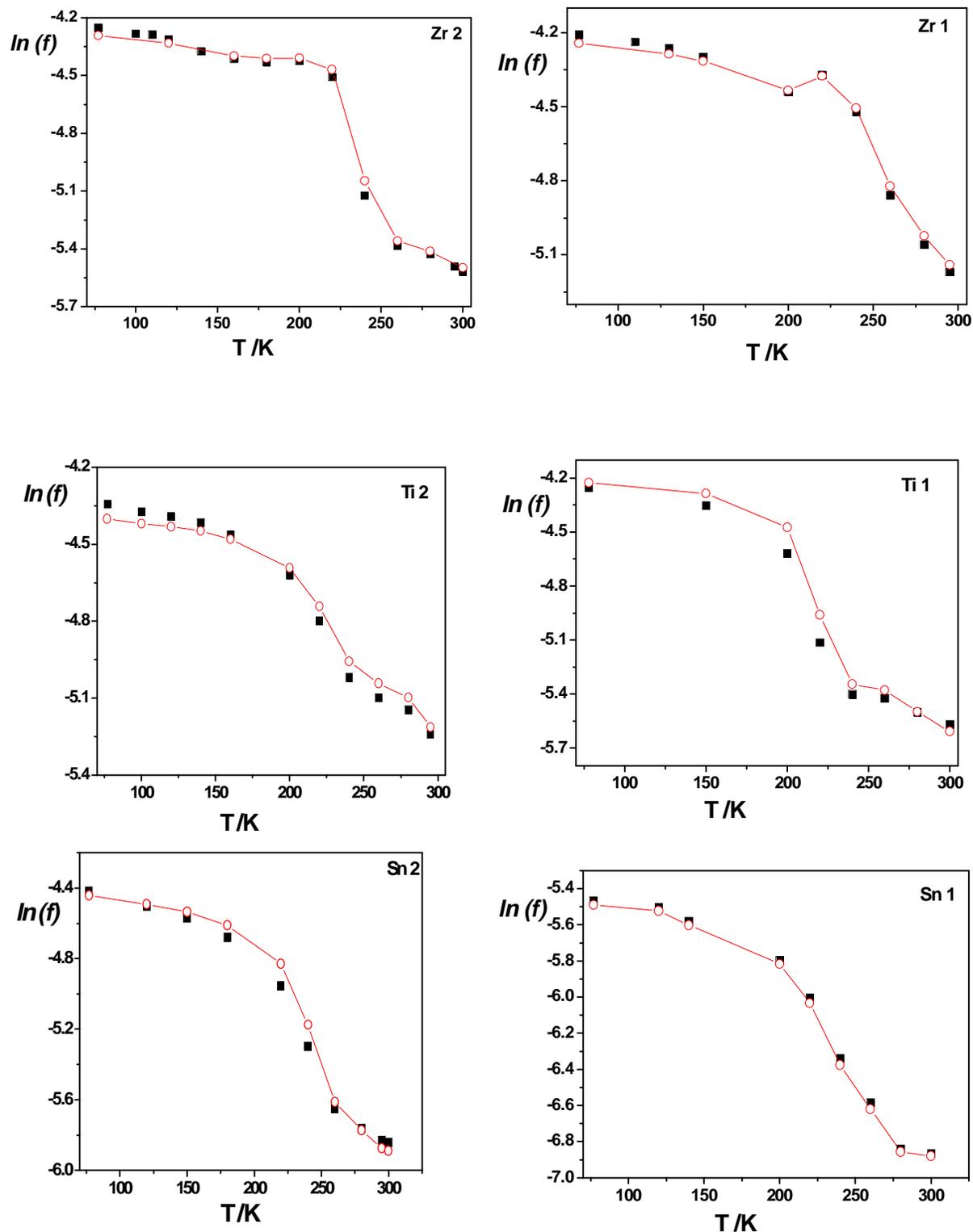


Fig. 5. 5. La variation thermique du $\ln f = f(T)$: expérimental (carrés pleins noirs), théorique (cercles vides rouges)

Les températures de Debye obtenues dans les deux états de spin pour les composés *Ti1*, *Ti2*, *Zr1*, *Zr2*, *Sn1* et *Sn2* sont présentées dans le *Tableau 5.5*.

Tableau 5.5 Les températures de Debye obtenues à partir des mesures Mössbauer.

Chaîne	θ_D^{HS} [K]	θ_D^{BS} [K]	$\Delta\theta_D$ [K]
Ti 1	218(5)	244(5)	26(10)
Ti2	188(5)	209(5)	21(10)
Zr1	122 (5)	148(5)	26(10)
Zr2	151(5)	171(5)	20(10)
Sn1	132(5)	149(5)	17(10)
Sn2	167(5)	184(5)	17(10)

Le réseau cristallographique est toujours plus rigide à l'état BS que à l'état HS, car les fréquences vibrationnelles augmentent pendant la transition $HS \rightarrow BS$, comme une conséquence de la diminution de la liaison $Fe-N$. Pour comparaison, θ_D^{HS} pour les composés *Ti2* et *Sn2* est similaire avec celle obtenue pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$, avec $\theta_D^{HS} = 188(12) \text{ K}$ [5].

La *Figure 5.6* présente l'évolution du déplacement isomérique à 78K en fonction de la température d'équilibre de la transition pour les complexes 1D $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ incluant aussi d'autres anions monovalents ou divalents préparés dans un milieu aqueux MeOH ou EtOH.

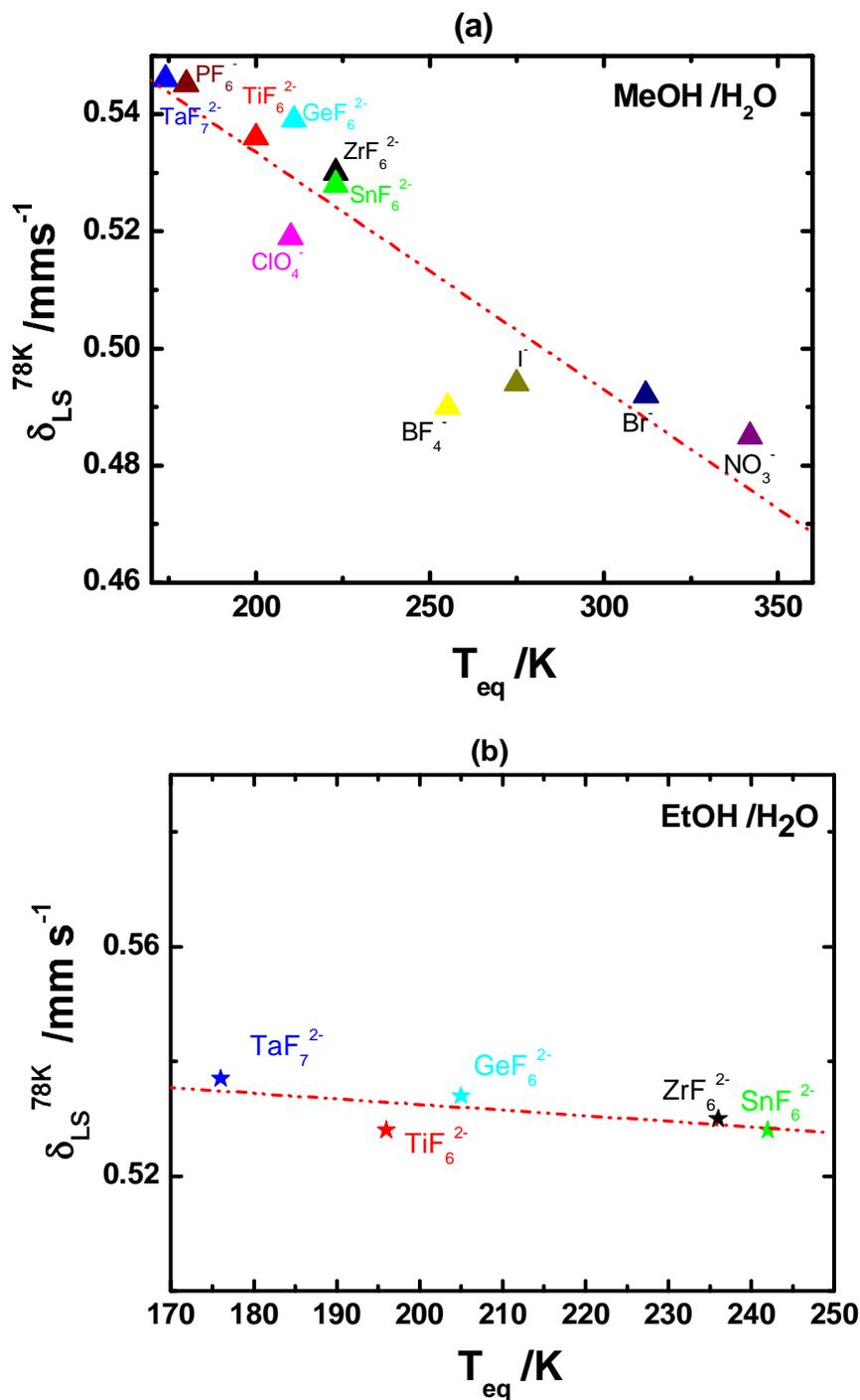


Fig. 5.6 $\delta_{LS}^{78K} = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ préparé en milieu aqueux (a) MeOH ou (b) EtOH). Les données pour les anions monovalents sont de [6]

Dans les deux cas on observe une diminution linéaire du déplacement isomérique avec la température d'équilibre. Ce comportement correspond à une augmentation de la dureté de la

liaison $\text{Fe}-\text{N}$ quand les anions avec des volumes plus petits sont insérés entre les chaînes, entraînant une température de transition plus haute (voir Figure 5.7).

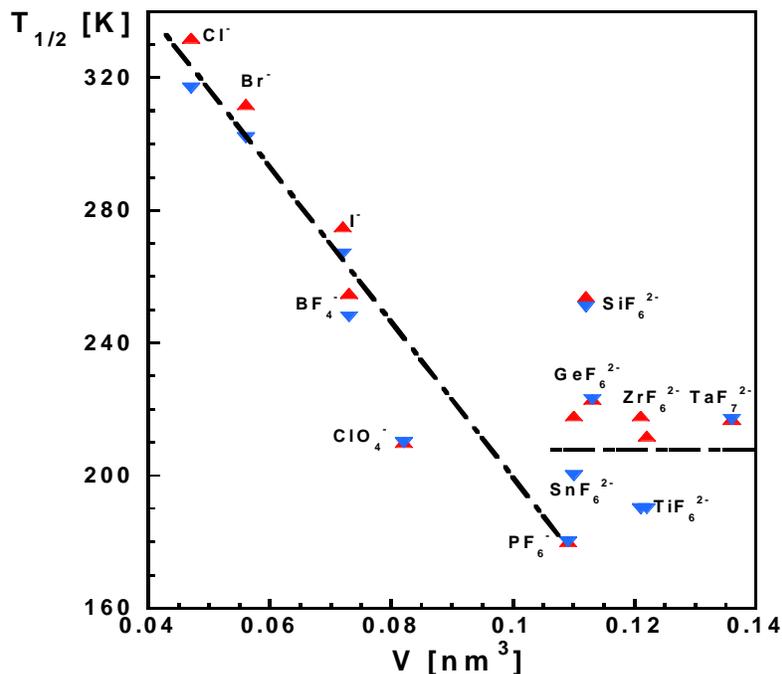


Fig. 5.7 La variation de la température de transition, $T_{1/2}$, en mode refroidissement (▼) et en mode chauffage (▲) en fonction du volume de l'anion pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\cdot\text{Anion}$.

5.3.4 Mesures calorimétriques

Cette série de complexes moléculaires a été étudiée également par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans la gamme de température 100-295 K dans les deux modes : respectivement chauffage et refroidissement. Les mesures ont été effectuées par le groupe de Louvain la Neuve. Les profils des capacités calorifiques dans les deux modes sont représentés à la Figure 5.8.

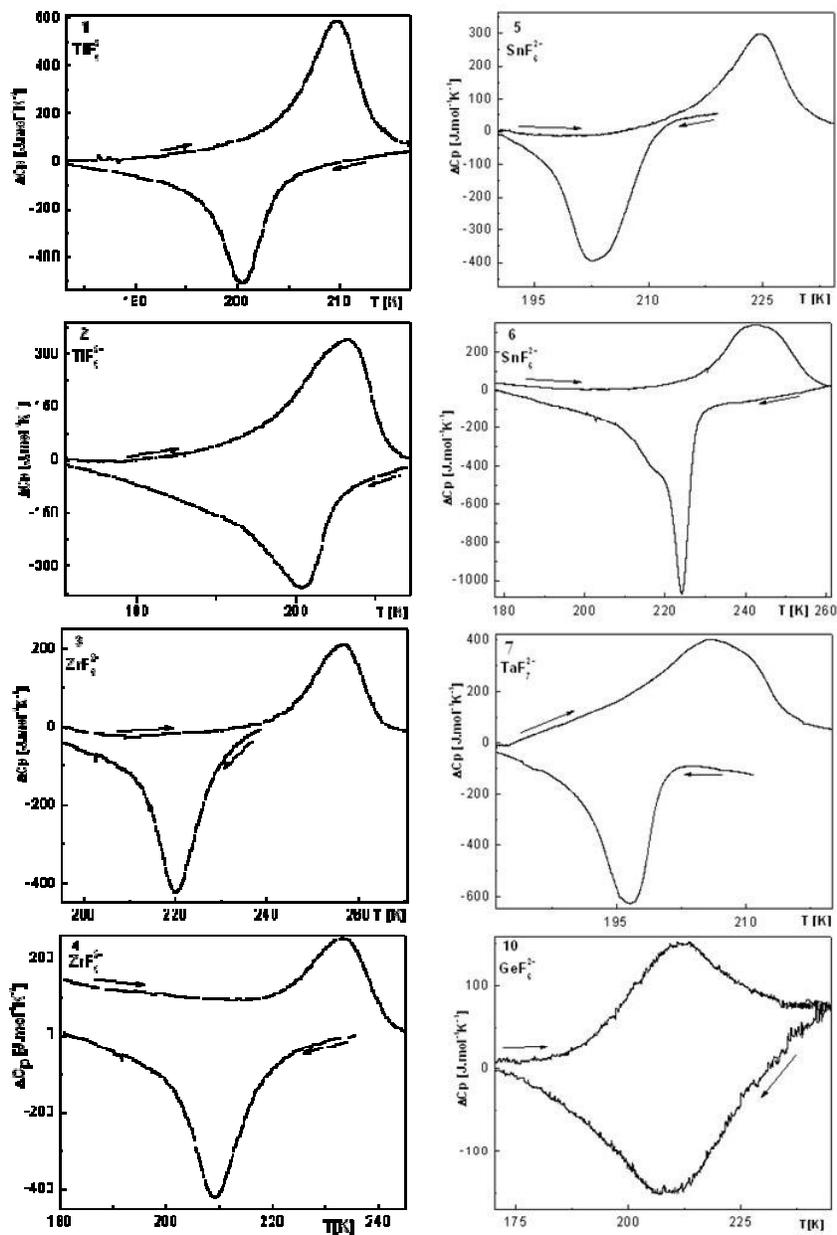


Fig. 5.8 La variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour les complexes Ti1 (1), Ti2 (2), Zr1 (3), Zr2 (4), Sn1(5), Sn2(6), Ta2(7) et respectivement Ge2(10)

Le comportement hystérétique des complexes est également confirmé par les mesures calorimétriques. Cependant, les températures de transition sont légèrement déplacées du fait de la vitesse de variation de la température. La largeur de l'hystérésis, ainsi que les paramètres thermodynamiques recueillis de ces mesures sont présentés dans le *Tableau 5.6*.

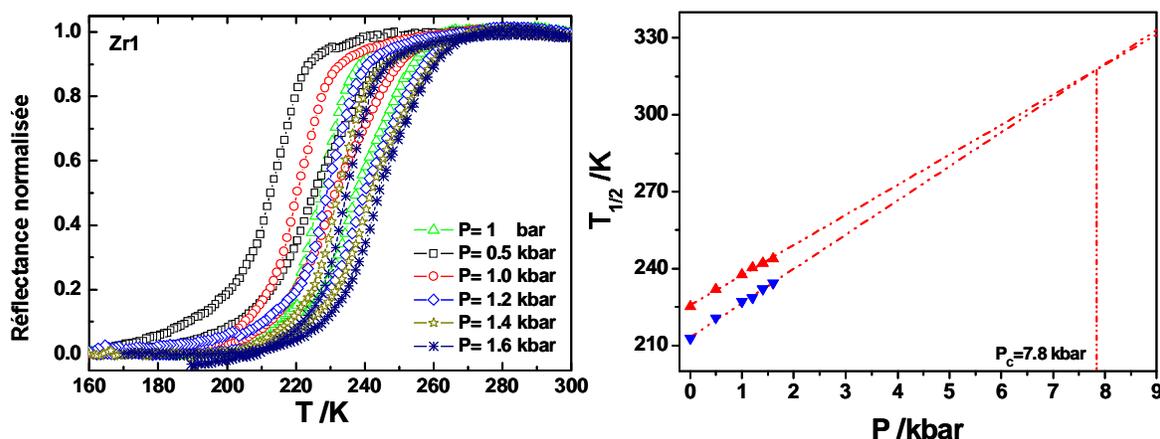
Tableau 5.6 Températures de transition, les paramètres thermodynamiques déduits à partir de mesures calorimétriques.

Complexe	T_{max}^{\uparrow} [K]	T_{max}^{\downarrow} [K]	ΔT [K]	ΔH_{HL} [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{HL} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔS_{vib} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Ti1	210	200	10	7.1	34.5	21.1
Ti2	206	201	5	7.3	36	22.6
Zr1	256	220	36	6.7	30.5	17.1
Zr2	233	209	24	7.4	33.6	20.2
Sn1	224	203	21	6.3	31.2	17.8
Sn2	244	224	20	8	34.3	20.9
Ta1	206	197	9	5.9	30	17
Ta2	-	200		5.8	29	16
Ge1	213	211	2	6.4	30	17
Ge2	213	207	6	6.9	32	19

La variation de l'entropie pendant la transition est largement plus grande que la contribution électronique ($R \ln 5 = 13.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), la différence étant due à la contribution du réseau par le changement des fréquences des modes vibrationnels.

5.3.5 Mesures de réflectivité diffuse sous pression hydrostatique

La dépendance thermique de la réflectance sous différentes pressions (1bar-1.7kbar) a été *investiguée* à une longueur d'onde de 550 nm, avec une vitesse de balayage de la température de 0.3 K/min.



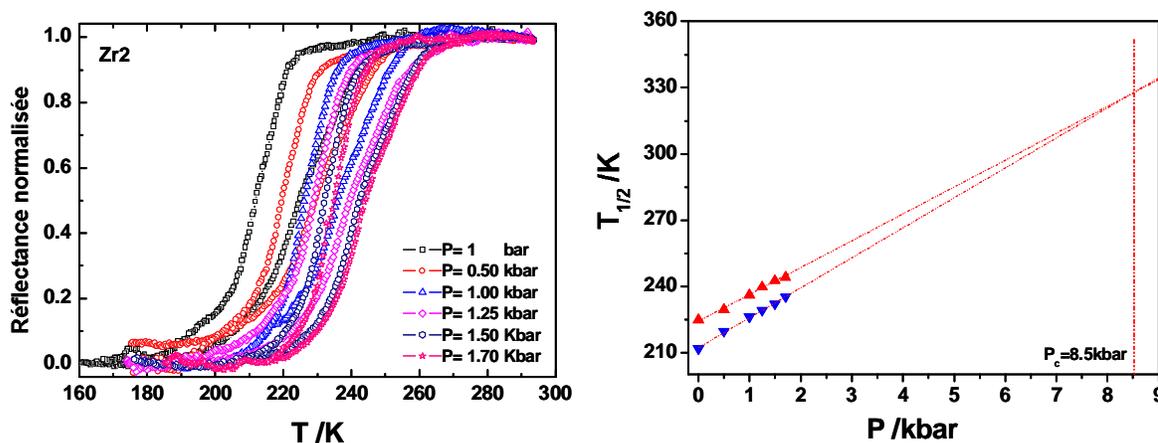


Fig. 5.9 La variation thermique de la réflectance normalisée, mesurée à 550nm à différentes pressions pour Zr1 et Zr2 (gauche) et les diagrammes de phase (P-T) caractéristiques (droite).

Le comportement de ces composés sous pression est un comportement « classique », celui prédit par la théorie du champ moyen. Avec l'augmentation de la pression, les températures de transition se déplacent vers les hautes températures en accord avec la loi de Clapeyron-Clausius $dT_{1/2}/dP = 11.7(5) \text{ K kbar}^{-1}$ et $13.6(5) \text{ K kbar}^{-1}$ pour le composé Zr1, respectivement Zr2, avec une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis. Ces valeurs sont plus petites que celles observées dans d'autres études : le complexe 1D $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2$ (24 K kbar^{-1}) [7] ou le complexe à transition de spin 2D $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) ($19.0(5) \text{ K kbar}^{-1}$) [8].

Ces mesures nous seront utiles dans la section suivante, où nous proposons une méthode d'évaluation de la pression interne induite par les anions.

5.4 Estimation de la pression interne induite par l'introduction des anions de tailles différentes entre les chaînes des molécules

La pression interne induite par l'insertion des anions de tailles différentes entre les chaînes des molécules à transition de spin, peut être évaluée à partir de mesures calorimétriques, par l'évaluation de la variation de l'enthalpie pendant la transition des molécules entre les états HS \leftrightarrow LS. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{reff}} + p\delta V_{\text{HL}} N_A, \quad (5.18)$$

où ΔH_{reff} - est la variation de l'enthalpie de référence, dans ce cas la variation de l'enthalpie du composé ayant comme anion TaF_6^{2-} , qui ne présente pas d'hystérésis, le volume de celui-ci étant le plus grand,

N_A - est le nombre d'Avogadro.

La variation du volume δV_{HL} d'une molécule peut être évaluée à partir du diagramme de phase ($T_{1/2} - P$), où P est la pression externe appliquée au composé.

$$\delta V_{HL} = \Delta S \frac{dT_{1/2}}{dP} \quad (5.19)$$

De l'équation (5.18) on peut déduire l'expression de la pression interne induite par l'insertion de l'anion.

$$P = \frac{\Delta H - \Delta H_{reff}}{N_A \delta V_{HL}} \text{ [Pa]}. \quad (5.20)$$

Les valeurs des paramètres caractérisant les 10 complexes sont données dans le *Tableau 5.7*. La pression exercée par les anions insérés entre les chaînes de molécules dépendra à la fois de la taille de l'anion et de la distribution de la densité électronique de l'anion, c'est-à-dire de l'électronégativité de l'ion central de l'anion. Il faut noter que la pression interne dont on parle dans cette section est différente de celle introduite par Hauser [9] pour expliquer la coopérativité dans le processus de relaxation $HS \rightarrow BS$ après photoexcitation. Dans notre cas cette pression résulte des interactions mécaniques/électrostatiques entre les anions insérés entre les chaînes et ces dernières.

Tableau 5.7 Les valeurs des pressions internes obtenues en utilisant la formule (5.20)

Anion	Volume [nm ³]	Electr onéga tivité	ΔH_{MeOH} [KJ mol ⁻¹]	ΔH_{EtOH} [KJ mol ⁻¹]	$\langle \delta V_{HL} \rangle_{MeOH}$ [Å ³]	$\langle \delta V_{HL} \rangle_{EtOH}$ [Å ³]	P_{MeOH} [kbar]	P_{EtOH} [kbar]
TaF₇²⁻	0.136	1.50	5.9(2)	5.8(2)	7.25	7.25	Reff	Reff
TiF₆²⁻	0.122	1.54	7.1(1)	7.3(1)	7.25	7.25	2.75	3.43
ZrF₆²⁻	0.121	1.33	6.7(1)	7.4(1)	7.25	7.25	1.83	3.66
GeF₆²⁻	0.113	2.01	6.4(1)	6.9(1)	7.25	7.25	1.14	2.52
SnF₆²⁻	0.110	1.96	6.3(1)	8.0(1)	7.25	7.25	0.91	5.04

Malheureusement, à cause du nombre de molécules différent d'un composé à l'autre, ainsi que la présence d'une fraction résiduelle qui varie d'un composé à l'autre, on ne peut pas tirer de conclusion claire sur la dépendance de la pression interne en fonction de la taille ou l'électronégativité de l'anion. Pourtant cette méthode pourrait être appliquée à d'autres systèmes où ces aspects n'interviennent plus.

5.5 Conclusions

Nous avons montré que la nature et la géométrie des contre-anions, ainsi que la longueur de la chaîne gouverne la transition de spin des polymères de coordination 1D. Parce que la transition de spin de ces matériaux est accompagnée par un changement dramatique de

couleur, ceci leur confère des propriétés importantes dans de potentielles applications (affichage, capteurs,) dans une gamme de température/pression donnée. Les premiers matériaux à transition de spin avec des anions inorganiques fluorés sont présentés et introduits dans une base de donnée en fonction de leur volume. Nous avons également proposé une méthode d'évaluation inédite de la pression interne induite par les contre-anions.

Références

- [1] M.M. Dirtu, Y. Garcia, M. Nica, A. Rotarii, J. Linares, F. Varret, 10th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2006), Pergamon-Elsevier Science Ltd, Victoria, CANADA, 2006, p. 2259.
- [2] M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem.* (2009) (sous presse).
- [3] O. Roubeau, J.M.A. Gomez, E. Balskus, J.J.A. Kolnaar, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.* 25/1 (2001) 144.
- [4] M. Quesada, F. Prins, E. Bill, H. Kooijman, P. Gamez, O. Roubeau, A.L. Spek, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Chem.-Eur. J.* 14/28 (2008) 8486.
- [5] V.A. Varnek, L.G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* 36/1 (1995) 104.
- [6] L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Seminar on Organized Molecular Assemblies, Chemistry and Electronics*, Plenum Publ Corp, Novosibirsk, Russia, 1992, p. 960.
- [7] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, *Chem. Mat.* 10/9 (1998) 2426.
- [8] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, *J. Mater. Chem.* 10/10 (2000) 2274.
- [9] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 192/1 (1992) 65.

Chapitre 6.

Etude de l'effet de la taille dans les systèmes de nanoparticules.

Chapitre 6. Etude de l'effet de la taille dans les systèmes de nanoparticules.....	153
6.1 Introduction	155
6.2. Microscopie électronique. Etat d'agrégation et distribution de taille.....	156
6.3 Mesures magnétiques. Courbes et analyses FORC.	158
6.4 Distribution en diamètre et effets en volume	161
6.5 Analyse par quantiles et relation diamètre/coercivité.....	163
6.6 Les variations de la coercivité et du bias en fonction de la taille des nanoparticules..	164
6.7 Conclusions	166
Références.....	168

6.1 Introduction

La miniaturisation de la « nouvelle génération » des matériaux multifonctionnels vers l'échelle nanométrique, afin de pouvoir les insérer dans des dispositifs électroniques, tels que les couches minces et les nanoparticules, ouvre de nouveaux sujets de recherche dans le domaine des transitions de spin. L'un des plus intéressants problèmes concerne l'effet de la réduction de la taille des systèmes sur l'effet coopératif. Les premiers résultats concernant l'effet de la réduction de la taille dans les systèmes à transition de spin ont été rapportés par Létard et coll. [1, 2]. Ces auteurs rapportent, dans un premier temps, la présence d'une hystérésis thermique dans le système de nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2$ avec des tailles comprises entre 60-200nm. En 2007, Coronado et coll. [3], en utilisant une méthode chimique (les nanoparticules sont obtenues par des réactions chimiques), ont réussi à synthétiser des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avec une taille moyenne de 15 nm qui présentent une hystérésis large de 43K, identique à l'hystérésis obtenue sur le composé macroscopique. Avec la diminution de la taille aucun changement dans les propriétés du système n'est observé. Pourtant, les auteurs ne font aucun commentaire sur l'état des nanoparticules après le séchage, une formation des agrégats étant soupçonnée. La formation des agrégats peut modifier le comportement du système, celui-ci se comportant comme le système macroscopique.

Plus récemment, d'autres systèmes de nanoparticules ont été synthétisés. Ainsi, Larionova et coll. synthétisent des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$, obtenues en utilisant comme matrice le bio-polymère chitosan. La distribution de tailles obtenue est très étroite (2-6nm) avec une taille moyenne de 4nm. Un système homologue à celui ci-dessus, $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$, a été synthétisé par Volatron et coll. [4], les tailles des nanoparticules obtenues étant inférieures à 10nm. Dans cette étude, les auteurs observent une forte variation des propriétés hystérétiques avec la diminution de la taille du système.

Les progrès expérimentaux ont été accompagnés de près par quelques études théoriques. Ainsi, en 2005, Kawamoto et Abe [5] investiguent la dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis de la taille ainsi que de la forme du système dans la base d'un modèle de type Ising, en prenant en considération seulement les interactions à courte portée et résolu par la méthode Monte Carlo. La conclusion de cette étude était que les propriétés hystérétiques ne sont pas influencées seulement par la taille du système mais aussi par la forme de celui-ci. Une autre étude théorique de l'effet de taille dans les systèmes unidimensionnels a été faite

par notre groupe [6] dans le cadre du modèle « couplage atome-phonon », présenté dans le deuxième chapitre.

Même si les techniques de synthèse sont bien maîtrisées, en ce qui concerne la caractérisation des propriétés hystérétiques, toutes les études faites auparavant ont été limitées à une caractérisation macroscopique. C'est-à-dire que la réponse mesurée est la réponse moyenne du système et pas celle d'une famille de nanoparticules de même taille.

Dans ce chapitre nous proposons, pour la première fois, une méthode expérimentale de caractérisation microscopique des propriétés hystérétiques d'une assemblée de nanoparticules, avec une distribution de taille quelconque, à l'aide du diagramme FORC.

Nous avons étudié une série d'assemblées des nanoparticules du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$ ($\text{NH}_2\text{-trz}$)=4-amino-1,2,4-triazole (Surfactant = Lauropal) avec distributions de taille autour de différentes tailles moyennes, synthétisées par le groupe de Jean-François Létard du Laboratoire ICMCB de Bordeaux (*voir la référence [7]*).

Nous avons sélectionné deux systèmes de nanoparticules caractérisés par une taille moyenne de 70nm et de 90nm. Les résultats obtenus sur les deux systèmes seront comparés aux résultats obtenus sur le système macroscopique (bulk).

6.2. Microscopie électronique. Etat d'agrégation et distribution de taille

La distribution de tailles et l'état d'agrégation des particules ont été déterminés (mesures faites par le groupe de Bordeaux) par microscopie électronique en transmission (TEM). Les observations ont été faites en utilisant une goutte des particules en suspension, séchée sur une grille recouverte de carbone. Les micrographies obtenues sur les deux systèmes sont présentées dans la *Figure 6.1*. En conclusion, les deux échantillons se composent de particules non agrégées, le nombre moyen de particules par agrégat variant entre 1-4, suivant les échantillons. Dans les deux cas, les particules apparaissent sphéroïdales. L'écart à la sphéricité pouvant être estimé en prenant la moyenne du rapport des deux diamètres extrêmes. Les distributions de tailles ont été déterminées à partir de la mesure du diamètre de plus de 200 particules. Les histogrammes, c'est-à-dire la fréquence $g(r)$ des diamètres, sont présentés sur la *Figure 6.2*.

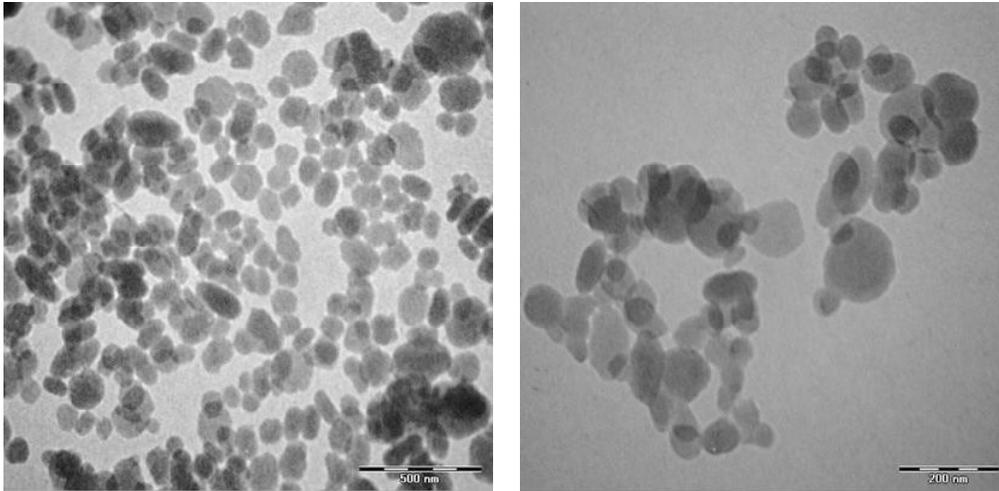


Fig. 6.1 Micrographies des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$: 90nm (gauche), 70nm (droite)

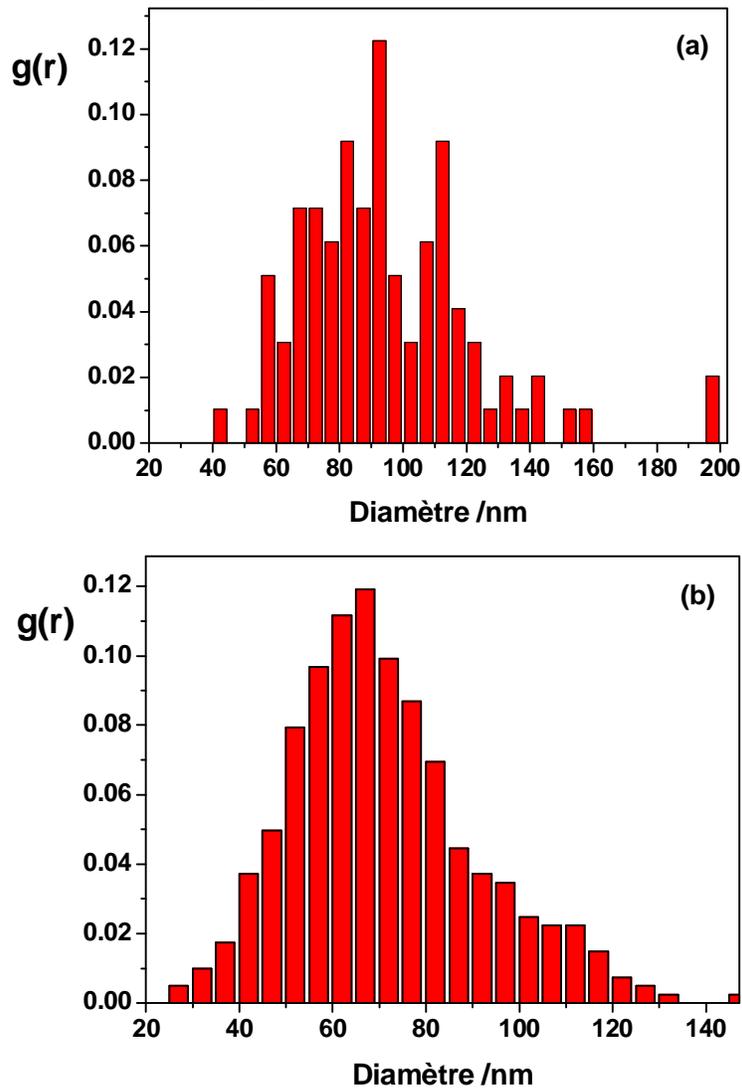
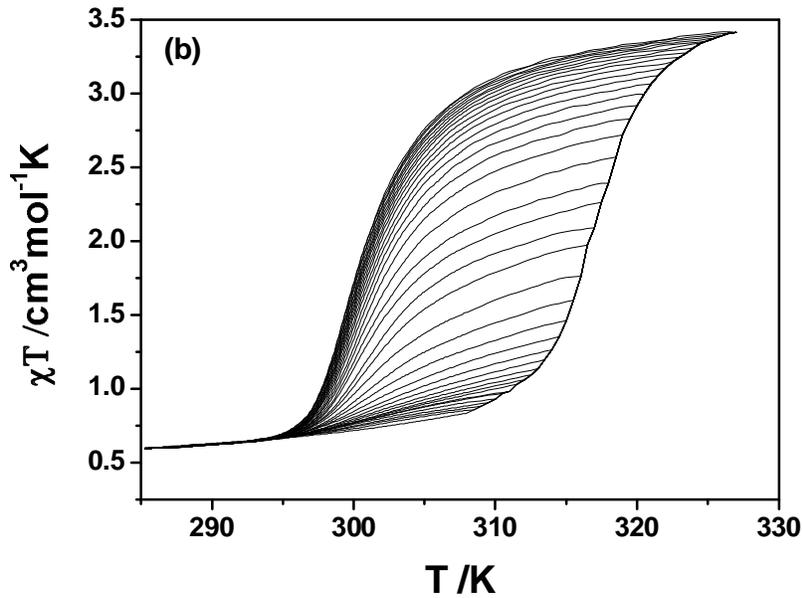
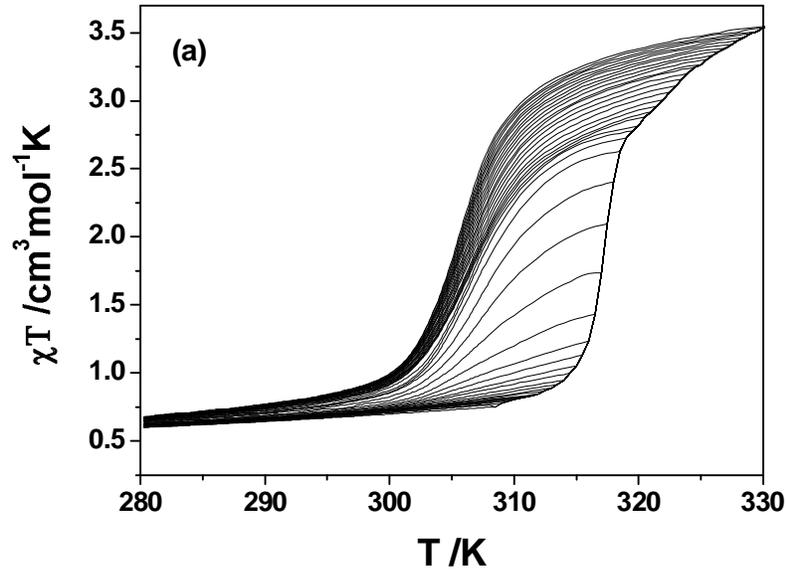


Fig. 6.2 Distributions de taille normalisées déduites des observations de microscopie électronique en transmission. Représentation en diamètre

6.3 Mesures magnétiques. Courbes et analyses FORC.

Les FORCs des trois systèmes, obtenues par des mesures magnétiques (magnétomètre SQUID – MPMS5 Quantum Design), en mode RSO (Reciprocating Sample Option – la tête la plus sensible) sous un champ magnétique appliqué de 1000 Oe, sont présentées sur la *Figure 6.3*. La vitesse de variation de la température était de 0.5 K/min et les températures de retournement ont été prises sur la branche montante du cycle d'hystérésis.



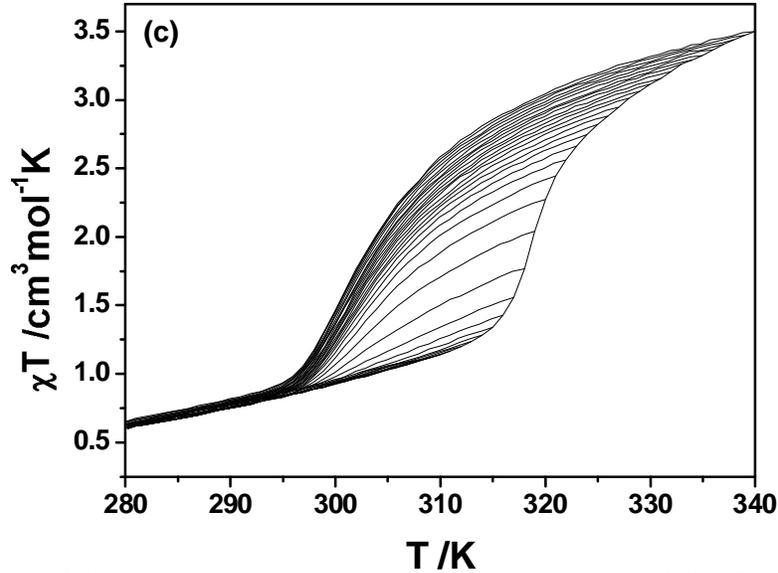


Fig. 6.3 FORCs expérimentales en mode refroidissement pour (a) Bulk ; (b) 90nm ; (c) 70nm.

Les diagrammes expérimentaux FORC, dans le plan coercivité - biais (c-b), sont présentés sur la Figure 6.4. Les paramètres statistiques caractérisant les distributions sont rassemblés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Analyse statistique des diagrammes FORC.

Taille [nm]	\bar{b} [K]	\bar{c} [K]	$\sigma(b)$ [K]	$\sigma(c)$ [K]	$r_{c,b}$	α (deg)
Bulk ($>1 \mu m$)	312	5.28	3.07	3.58	-0.18	-45
90	309	8.51	3.20	3.84	-0.06	-10
70	310	8.31	3.30	4.27	-0.12	-40

A partir de l'analyse statistique nous observons une augmentation des dispersions des diagrammes FORC avec la diminution de la taille des nanoparticules. Cet élargissement peut être interprété comme un effet de surface. Avec la diminution du volume des particules, le nombre de centres métalliques qui se trouvent en surface devient de plus en plus important par rapport au nombre de centres métalliques qui se trouvent en volume. La tension superficielle agit comme une pression externe sur les centres métalliques (domaines) qui se trouvent en surface en modifiant l'énergie de gap entre les deux états, déplaçant ainsi les températures de transitions de celles-ci par rapport aux centres métalliques (domaines) se trouvant en volume.

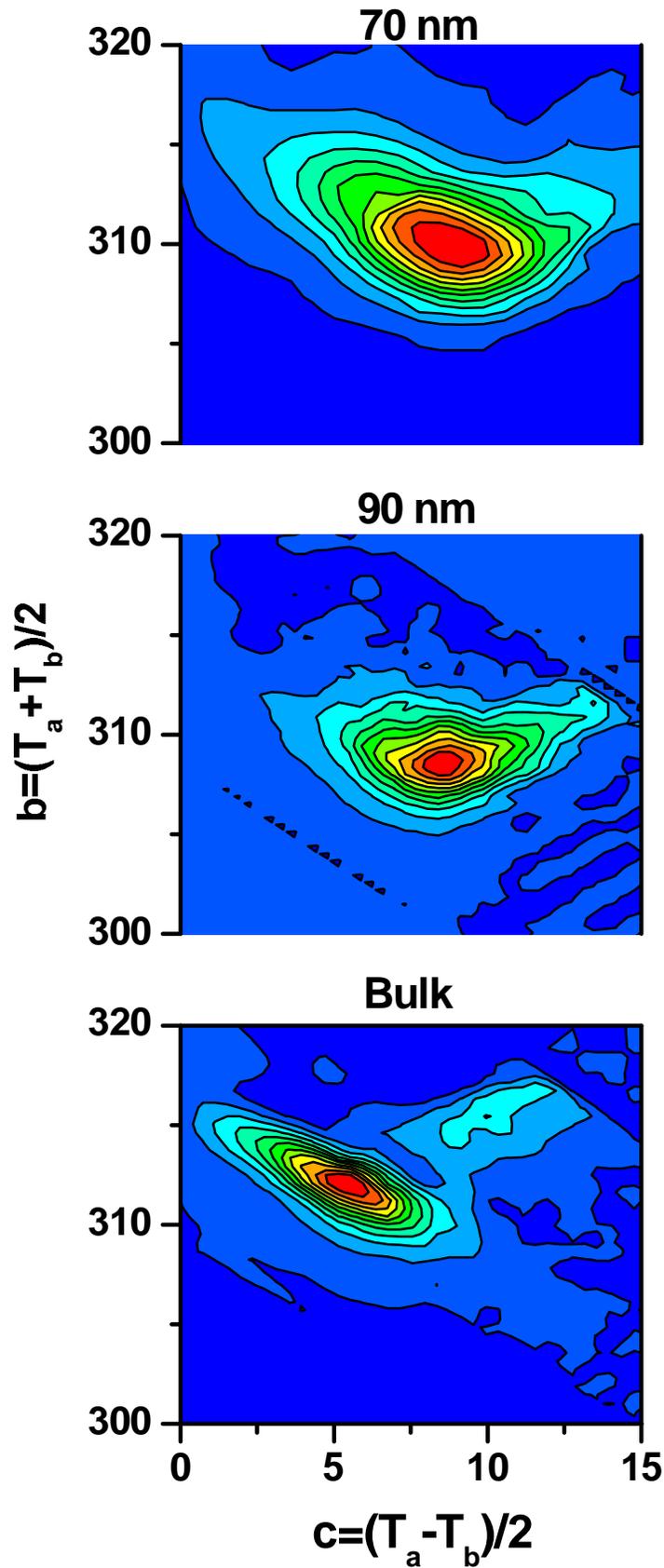


Fig. 6.4 Les diagrammes FORC dans le plan coercivité - biais (c-b).

6.4 Distribution en diamètre et effets en volume

A partir de mesures magnétiques nous obtenons une réponse sur le comportement en volume du système. C'est pour cela que, si on veut comparer les distributions en taille avec celles obtenues par la méthode du diagramme FORC, nous sommes obligés de passer d'une distribution en taille à une distribution en volume. Comme les deux distributions sont conjointes nous pouvons écrire :

$$P(v) dv = g(r) dr \quad (6.1)$$

$$P(v) 4\pi r^2 dr = g(r) dr \quad (6.2)$$

$$P(v) = \frac{g(r)}{4\pi r^2} \quad (6.3)$$

Les distributions en volume des nanoparticules obtenus, $P(v)$, à partir de la relation (6.3) sont présentées dans la *Figure 6.5*.

En tenant compte qu'un système de particules fines, même avec une faible concentration peut contenir plus de mille particules/mm³ et que dans les observations pas microscopie électronique on considère seulement environ deux cents particules, des méthodes statistiques doivent être employées pour bien interpréter les résultats obtenus par microscopie électronique. L'idée de base est la description des histogrammes obtenus par TEM par une fonction analytique. Parmi la variété des formules existantes de distributions, celles caractérisées seulement par deux paramètres sont les plus utilisées, et parmi celle-ci la distribution lognormale est la plus utilisée.

La distribution lognormale est donnée par :

$$f_{\ln}(x) = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{x}{x_m}\right)}{2\sigma^2}\right), \quad (6.4)$$

où σ est la dispersion de la distribution et x_m est la valeur la plus probable de la variable, du diamètre dans notre cas.

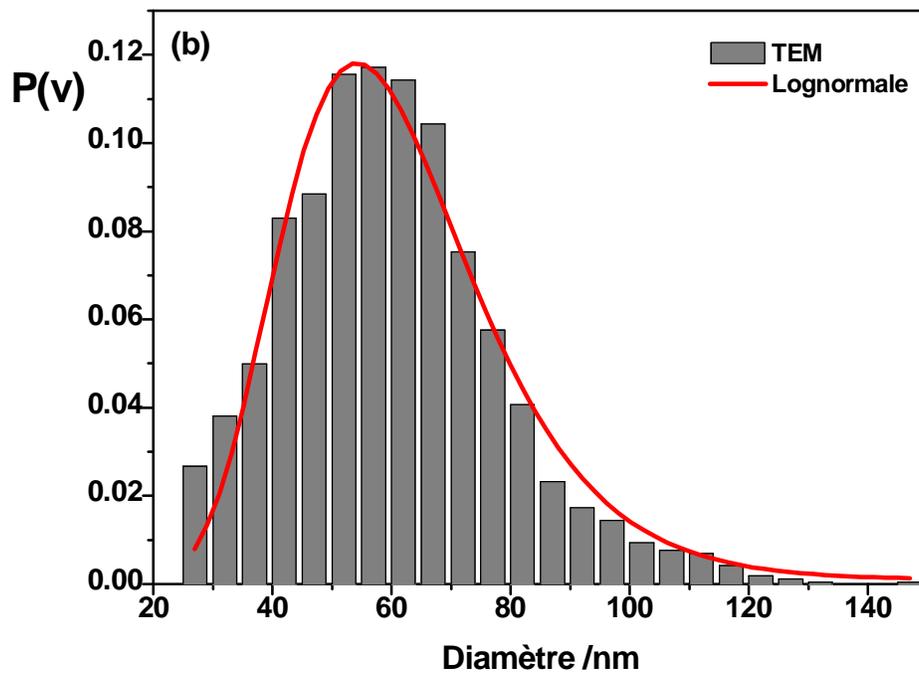
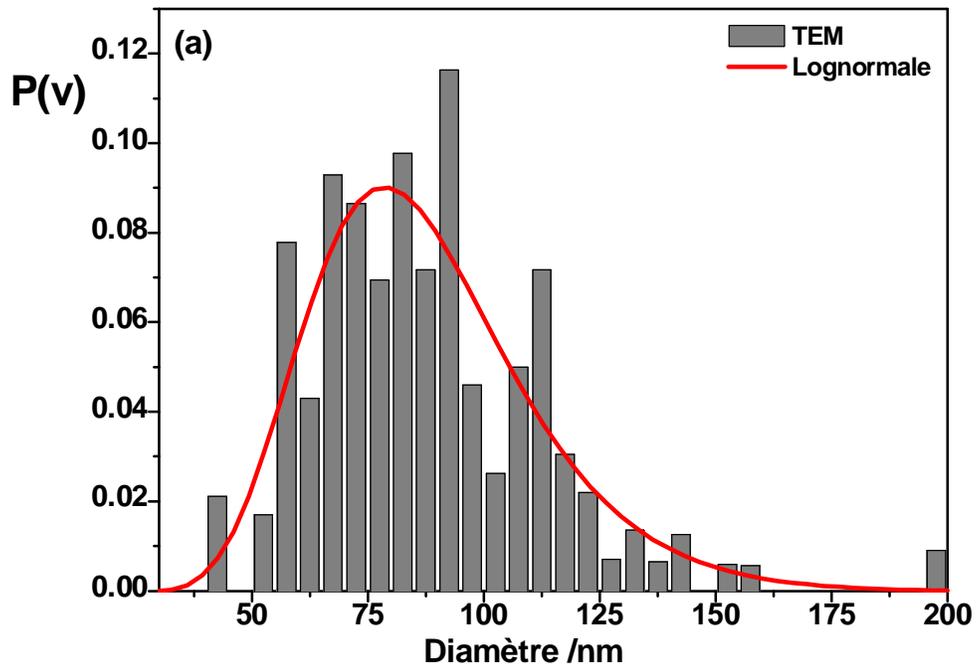


Fig. 6.5 Distributions volumiques normalisées centrée sur (a) 90nm et (b) 70nm. Représentation en diamètre

En faisant des sections sur les diagrammes FORC selon la direction de rotation des diagrammes on obtient les distributions, respectivement, de coercivité et de bias des deux systèmes (voir les figures 6.6 et 6.7).

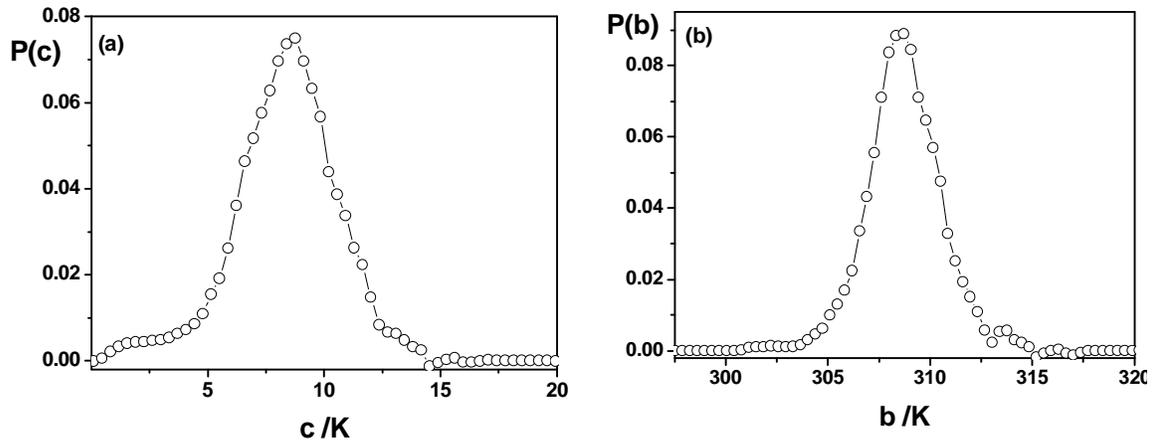


Fig. 6.6 Les distributions de coercivité (a) et bias (b) normalisées, mesurées sur le système centré sur 90nm

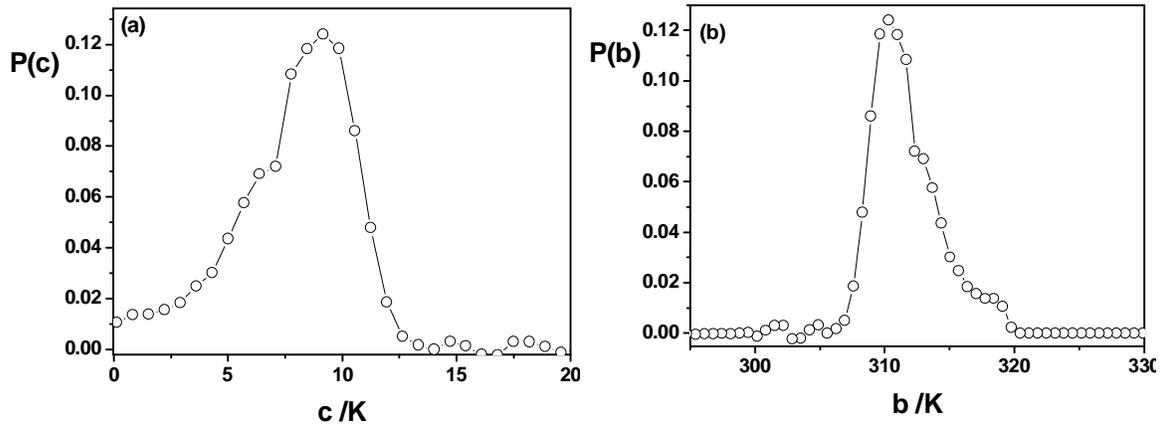


Fig. 6.7 Les distributions de coercivité (a) et bias (b) normalisées, mesurées sur le système centré sur 70nm

Une fois qu'on a obtenu les distributions de coercivité et de bias conjointes à la distribution de taille du système étudié, nous pouvons maintenant remonter à la variation de ces deux paramètres en fonction de la taille des nanoparticules.

6.5 Analyse par quantiles et relation diamètre/coercivité.

La variation de la coercivité et du bias avec la taille des nanoparticules est obtenue par la discrétisation des distributions dans un nombre de classes égales et par l'association des éléments appartenant à la même classe. Cette analyse se repose sur la l'hypothèse qu'entre les distributions étudiées (diamètre - coercivité et diamètre - bias) il y a une relation de bi-linéaire.

Discrétiser une variable quantitative c'est, mathématiquement, transformer un vecteur de nombres réels en un vecteur de nombres entiers nommés « indices de classe ». C'est pourquoi cette transformation est appelée en langage courant « un découpage en classes ».

La méthode de discrétisation qui est la plus appropriée à notre étude est la **méthode des quantiles ou des effectifs égaux**.

Le critère visé est l'équirépartition, c'est à dire le même nombre de données par classe. A partir du nombre N de données et du nombre n de classes, on déduit le nombre F d'individus par classe. On trie les données par ordre croissant et on met dans la classe 1 les F premières données, dans la classe 2 les F suivantes etc.

Pour notre étude cette méthode consiste en découper les distributions des deux paramètres (coercivité et bias) ainsi que la distribution de taille en surfaces égales. Dans notre étude nous avons utilisé la méthode des centiles. C'est-à-dire que la discrétisation des distributions a été faite en 100 classes.

6.6 Les variations de la coercivité et du bias en fonction de la taille des nanoparticules

Les variations de la coercivité, respectivement du bias avec la taille des nanoparticules s'obtiennent par l'association des données de la même classe des deux distributions (coercivité-taille et bias-taille).

Les variations de la coercivité et du bias en fonction de la taille de nanoparticules pour les deux systèmes étudiés sont présentées dans les *Figures 6.8 et 6.9*.

Avec la diminution du diamètre des particules la largeur du cycle d'hystérésis (coercivité) diminue jusqu'à la disparition des propriétés hystérétiques, tandis que les températures de commutation (bias) se déplacent vers hautes températures. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les résultats obtenus sur des systèmes centrés sur des tailles inférieures à 50 nm, pour lesquelles le cycle d'hystérésis devient très étroit (environ 2K), avec une température d'équilibre d'environ 312K [8].

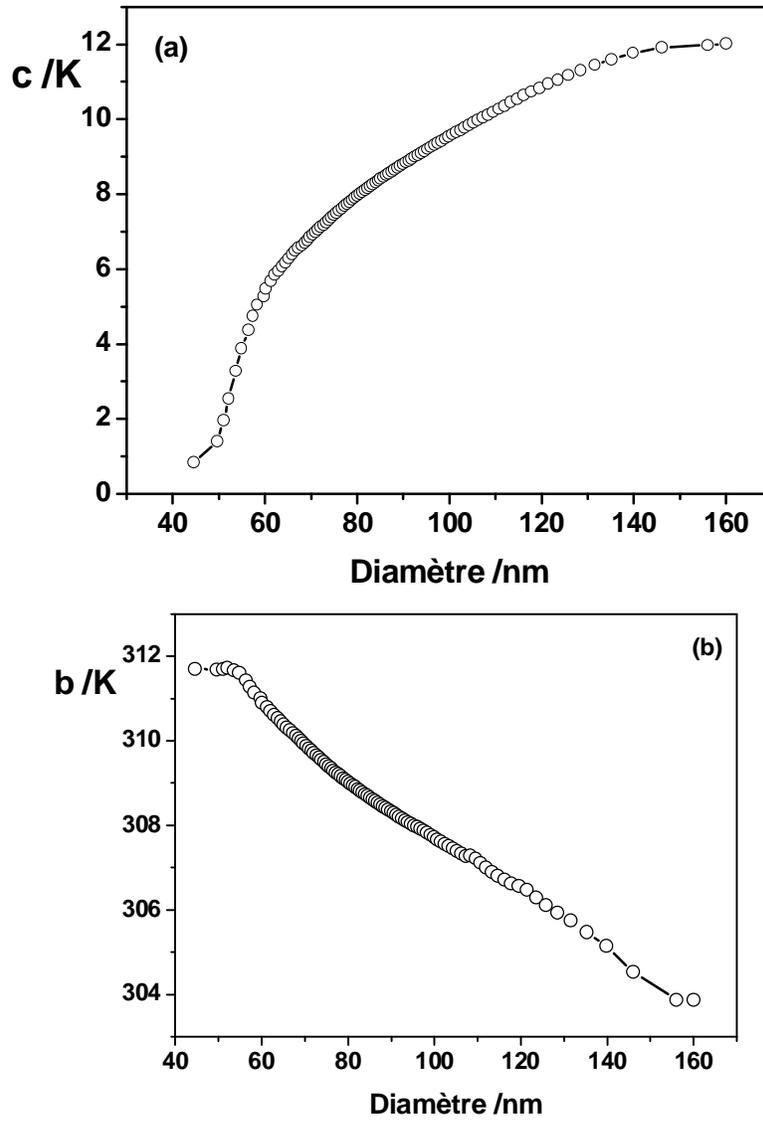


Fig. 6.8 Variation de la coercivité (a), respectivement du bias (b) en fonction de la taille des nanoparticules pour le système caractérisé par une taille moyenne de 90nm

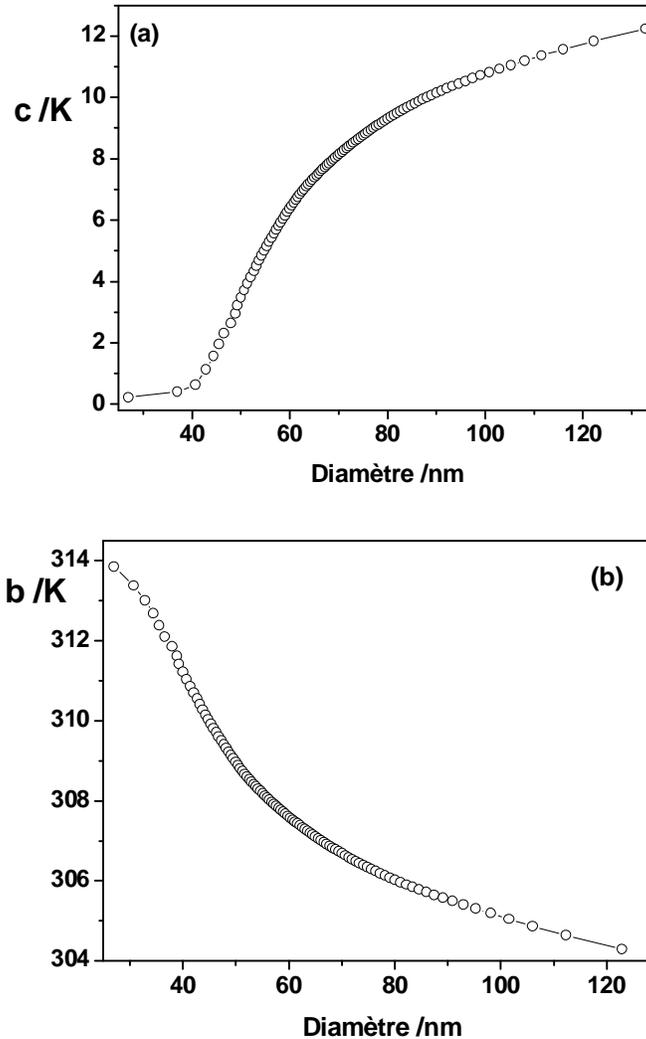


Fig. 6.9 Variation de la coercivité (a), respectivement du biais (b) en fonction de la taille des nanoparticules pour le système caractérisé par une taille moyenne de 70nm

6.7 Conclusions

Dans cette étude nous avons proposé une nouvelle technique expérimentale d'étude de l'effet de taille dans les systèmes des nanoparticules, basée sur la méthode du diagramme FORC. La méthode du diagramme FORC s'avère être une technique très complexe fournissant des résultats de plus en plus spectaculaires sur les propriétés hystérétiques des systèmes bistables.

Dans les systèmes de nanoparticules du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$ par la réduction de la taille de la particule le cycle d'hystérésis se rétrécit jusqu'à disparition pour une taille critique de la particule d'environ 40nm. Avec la diminution de la taille le nombre de centres métalliques se trouvant en surface devient de plus en plus grand par rapport au nombre de centres métalliques se trouvant en

volume, et l'effet de la tension superficielle devient important, celle-ci ayant le même effet comme l'application d'une pression externe. C'est-à-dire l'énergie de gap entre les deux états augmente, ayant comme effet un déplacement des températures de commutation vers hautes températures, effet traduit dans les mesures FORC par un élargissement des diagrammes.

Références

- [1] J.F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, vol. 235, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004, p. 221.
- [2] J.F. Létard, O. Nguyen, N. Daro Patent No. FR2894581,2007.
- [3] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, Adv. Mater. 19/10 (2007) 1359.
- [4] F. Volatron, L. Catala, E. Riviere, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, Inorg. Chem. 47/15 (2008) 6584.
- [5] T. Kawamoto, S. Abe, Chem. Commun./31 (2005) 3933.
- [6] A. Rotaru, J. Linares, E. Codjovi, J. Nasser, A. Stancu, 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Amer Inst Physics, Tampa, FL, 2007.
- [7] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz, J.F. Letard, Chem. Commun./36 (2008) 4327.
- [8] T. Forestier, Ph.D Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2008.

Conclusions générales

Au cours de ce travail, nous avons tenté d'apporter des éléments nouveaux, à la fois expérimentaux et théoriques, aux problématiques de l'effet de la pression (externe/interne) et de la taille dans les solides moléculaires à transition de spin. Notre travail a été structuré en quatre parties.

La première partie concerne le développement du modèle « couplage atome-phonon », afin de pouvoir décrire les différents processus qui ont lieu au sein des solides à transition de spin tel que : l'effet LIESST, l'Hystérésis Thermique Induite par la Lumière (LITH), le processus de relaxation, l'effet de la pression et l'effet de taille. Nous avons introduit une nouvelle approche dans la description des comportements des composés à transition de spin, qui met en évidence l'importance de l'intensité des constantes élastiques caractéristiques à une configuration de type antiferromagnétique BS-HS (HS-BS).

La deuxième partie a été dédiée à l'étude de l'effet d'une pression externe sur les propriétés hystérétiques des CTS. En utilisant la méthode du diagramme FORC nous avons étudié l'effet de la pression sur les paramètres physiques caractéristiques aux CTS. Cette étude a été complétée par l'étude de l'effet de la pression sur les interactions entre domaines, par l'étude des cycles mineurs obtenus entre deux températures fixes, à différentes pressions. Toujours dans cette section, nous avons cherché à connaître la nature de la phase cristallographique induite par la pression dans le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ Polymorphe I. Nous avons démontré que, sous pression, le Polymorphe I passe progressivement dans une autre phase caractérisée par une coopérativité plus forte que celle des deux polymorphe qui étaient connus auparavant, en contradiction avec l'étude de diffraction de neutrons faite par Legrand et coll.. Les hypothèses émises pour l'interprétation des résultats expérimentaux ont été confirmées par une étude théorique dans la base du modèle de type Ising à deux niveaux.

Pour que les mesures FORC soient réalisables une amélioration de l'installation expérimentale a été nécessaire au niveau de la régulation et de la mesure de la température. Modifications, qui ont engendré un changement important de la géométrie de la cellule de pression.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'effet des contre-anions dans les composés 1D $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Anion}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Anion = TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SnF_6^{2-} , GeF_6^{2-} , TaF_7^{2-}). Cette série de complexes a été caractérisée par diverses techniques (magnétomètre SQUID, réflectivité diffuse sous pression, mesures calorimétriques DSC, spectroscopie Mössbauer)

afin d'investiguer les propriétés magnétiques (hystérétiques), thermodynamiques, vibrationnelles (rigidité du réseaux). Enfin, une méthode d'évaluation de la pression interne induite par les anions de différentes tailles insérés entre les chaînes de molécules, a été proposée. Le grand intérêt sur l'étude de cette famille de complexes moléculaires a été suscité par la possibilité de contrôler les températures de transition par la variation de la taille des anions qui séparent les chaînes.

Enfin, dans la dernière partie nous avons étudié l'effet de taille dans les systèmes de nanoparticules du CTS $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$ ($\text{NH}_2\text{-trz}$ = 4-amino-1,2,4-triazole Surfactant = Lauropal). A ce sujet nous proposons une nouvelle technique qui permet de trouver la dépendance de la largeur du cycle d'hystérésis, ainsi que du champ de bias en fonction de la taille du système, en partant d'une distribution de taille quelconque. Avec la diminution de la taille des particules de ce complexe nous observons un élargissement de la distribution des domaines. Cela nous l'expliquons par l'effet de la tension superficielle qui agit comme une pression externe sur les centres métalliques (domaines) qui se trouvent en surface, et qui devient de plus en plus important par rapport au nombre de centres métalliques (domaines) se trouvant en volume.