

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche  
scientifique**

**Université El Hadj Lakhdar- BATNA -**

**THESE**

**Présentée au Département des Sciences de la matière**

**Faculté des Sciences**

Pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE**

**Option: Physique Théorique**

Par

**Abboud METATLA**

Thème

---

**LA CONVERSION DE SPIN DANS LES MOLECULES  
BISTABLES : ETUDE THEORIQUE**

---

Soutenu le : 25/ 11/ 2013

Membres du jury :

<b>S. MESSAADI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>H. LATELLI</b>	<b>MC (A)</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de M'sila</b>
<b>A. BOUSSEKSOU</b>	<b>Directeur de Recherche</b>	<b>Co-Encadreur</b>	<b>CNRS, Toulouse</b>
<b>K- E. AIADI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Ouargla</b>
<b>A. BENHAYA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>D. BAHLOUL</b>	<b>Prof.</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Batna</b>

**Année : 2013**

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur H'mida LATELLI, Maître de conférences à l'Université de M'sila, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Le bon déroulement de ce travail a nécessité une étroite collaboration avec Monsieur Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de recherche au CNRS et Responsable de l'équipe 'Matériaux Moléculaires Commutables' du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse en France. Je tenais donc à le remercier pour avoir accepté de co-diriger cette thèse ainsi que l'ensemble de son équipe pour m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire dans le cadre des stages de courte durée que l'Université de M'sila attribue chaque année.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur Saci MESSAADI, Professeur à l'Université de Batna, en président le jury.

J'adresse mes profonds remerciements au Professeur Kamel Eddine AIADI de l'Université de Ouargla, de bien avoir voulu évaluer la qualité de mon travail en tant qu'examineur dans les courts délais que nous avons sollicités.

Un sincère remerciement à Monsieur William NICOLAZZI, Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, de l'équipe 'Matériaux Moléculaires Commutables' qui m'a consacré beaucoup de son temps, malgré ses nombreuses occupations. Son dynamisme m'a permis de réaliser une bonne partie de ce travail.

Que Messieurs Abdelhamid BENHAYA et Derradji BAHLOUL, Professeurs à l'Université de Batna, qui ont accepté de participer au jury, reçoivent également mes remerciements.

Ma reconnaissance s'adresse également à mon collègue Monsieur Rabah BACHIRI, enseignant chercheur à l'Université de M'sila, pour ses conseils et ses aides sur le plan théorique pendant toute la période de ma thèse.

Je ne voudrais surtout pas oublier d'adresser mes chaleureux remerciements à tous mes collègues du département de Physique de l'Université de M'sila qui n'ont jamais cessé de m'encourager et à l'ensemble des personnes que j'ai eu l'occasion de les rencontrer pendant les années de la préparation de ce travail. J'ai envi de citer Monsieur le Chef du département des Sciences de la Matière de l'Université de Batna ainsi que tous les membres du Comité Scientifique de ce département, qu'ils soient ici également remerciés.

Mes derniers mots, je les adresse à ma petite famille, mes parents, mes frères et sœurs. Merci à vous d'avoir supporté mon éloignement et mon peu de disponibilité au cours de ces six dernières années.

**Abboud METATLA**

# Table des matières

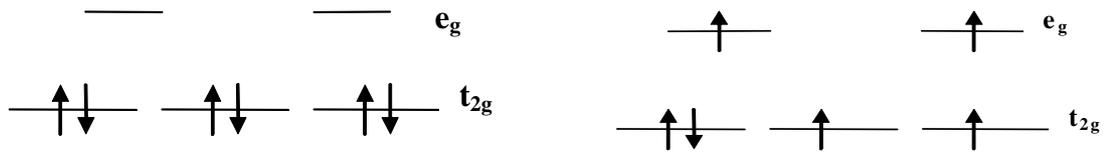
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Phénomène de conversion de spin</b>	<b>4</b>
1-1-Types de conversion de spin.....	4
a) Transition graduelle.....	5
b) Transition abrupte.....	5
c) Transition avec hystérésis.....	6
d) Transition en deux étapes.....	6
1-2-Changes structuraux accompagnants la conversion de spin.....	7
1-3-Méthodes expérimentales utilisées dans l'étude de la conversion de spin.....	8
Spectrométrie Mössbauer.....	9
1-4-Effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping).....	11
<b>2 Rappel de quelques notions et lois de physique statistique</b>	<b>13</b>
2-1-Entropie, valeur moyenne et matrice densité.....	13
2-2-Ensembles statistiques.....	15
2-2-1-Ensemble microcanonique.....	15
2-2-2-Ensemble canonique.....	16
2-2-3-Ensemble grand canonique.....	17
2-3-Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.....	19
<b>3 Modèle de type Ising pour les molécules mononucléaires</b>	<b>22</b>
3-1-Modèle de type Ising simple (sans vibrations).....	23
3-2-Modèle de type Ising électrovibrationnel.....	26
3-3-Applications : Détermination du changement de l'entropie accompagnant la conversion de spin.....	28

3-4-Introduction d'un champ magnétique statique.....	31
3-5-Introduction de la pression.....	35
<b>4 Modèle de type Ising pour les molécules binucléaires</b>	<b>39</b>
4-1-Modèle de type Ising pour les molécules binucléaires (sans vibrations).....	39
4-2-Modèle de type Ising électrovibrationnel pour les molécules binucléaires.....	42
4-2-1-Hamiltonien du système.....	42
4-2-2-Fonction de partition du système.....	43
4-2-3-Equations de champs moyens.....	45
4-2-4-Effet sur la température d'équilibre dû aux vibrations intra-moléculaires.....	46
4-2-5-Discussion des résultats.....	47
4-3-Introduction d'un champ magnétique statique.....	49
4-4-Introduction de la pression.....	52
<b>5 Transition de spin thermique gouvernée par les vibrations moléculaires</b>	<b>55</b>
5-1-Cas équi-énergie de molécules mononucléaires.....	55
5-2-Cas équi-énergie de molécules binucléaires.....	59
5-3-Discussion des résultats.....	62
<b>6 Transition de spin photoinduite et modèle de type Ising dynamique</b>	<b>66</b>
6-1-Transition de spin photoinduite et relaxation.....	66
6-2-Modèle de type Ising dynamique.....	67
6-2-1-Relaxation des états photo-induits d'une molécule mononucléaire et modèle de type Ising dynamique.....	68
6-2-2-Relaxation des états photo-induits d'une molécule binucléaire et modèle de type Ising dynamique.....	72
<b>7 Modèles microscopiques élastiques pour la conversion de spin</b>	<b>78</b>
7-1- Modèle anharmonique bidimensionnel (2D).....	78
7-2- Modèle anharmonique pour un ensemble de chaînes de spins linéaires (1D).....	81

7-3-Discussion des résultats.....	91
a) Couplage effectif $J(T)$ .....	91
b) Champ de ligand effectif $h(T)$ .....	92
7-4-Cas d'une chaîne de spins linéaire (1D).....	94
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>97</b>
<b>Annexe A</b>	<b>99</b>
1- Calcul de $\langle (X_m^1)^s \rangle$ .....	99
2- Calcul de $\langle Q_l^2 \rangle$ , $\langle Q_l^3 \rangle$ et $\langle Q_l^4 \rangle$ .....	100
<b>Bibliographie</b>	<b>103</b>

# Introduction

Les complexes moléculaires de quelques métaux de transition ( $3d^n$ ,  $4 \leq n \leq 7$ ) ont plusieurs états électroniques possibles, caractérisés par des états de spin différents et des propriétés magnétiques différentes. La stabilité relative de ces états dépend de l'intensité du champ de ligands agissant sur l'ion de transition considéré. Lorsque ce champ est assez grand devant l'énergie d'appariement des électrons de la couche ( $d$ ), les électrons sont tous appariés, nous avons une situation "spin faible - champ cristallin fort", d'où l'état fondamental de la molécule est bas spin ( $BS$ ). Par contre si le champ de ligands est petit devant l'énergie d'appariement, nous avons une situation "spin fort - champ cristallin faible", donc il existe des électrons non appariés et l'état fondamental de la molécule est haut spin ( $HS$ ). Parmi ces systèmes, il y a les complexes moléculaires du  $Fe(II)$  ( $d^6$ ), où l'ion  $Fe^{+2}$  en environnement octaédrique régulier a deux états électroniques possibles, bas spin ( $BS, S = 0, {}^1A_{1g} \rightarrow t_{2g}^6$ ) et haut spin ( $HS, S = 2, {}^5T_{2g} \rightarrow t_{2g}^4 e_g^2$ ), les complexes du  $Co(II)$  ( $d^7$ ), ( $BS, S = 1/2, {}^2E \rightarrow t_{2g}^6 e_g^1$ ;  $HS, S = 3/2, {}^4T \rightarrow t_{2g}^5 e_g^2$ ), les complexes du  $Fe(III)$ ,  $Mn(III)$ , ... Les propriétés magnétiques de l'état ( $BS$ ) sont différentes que celles de l'état ( $HS$ ), en effet, prenons comme exemple l'ion du  $Fe(II)$ , dans ce cas deux types de comportements magnétiques sont attendus pour les complexes de cet ion : le paramagnétisme et le diamagnétisme (figure ci-dessous).



Etat  $BS(S = 0)$ , diamagnétique  
(Spin faible - champ cristallin fort)

Etat  $HS(S = 2)$ , paramagnétique  
(Spin fort - champ cristallin faible)

*Les deux états électroniques possibles de l'ion  $Fe^{+2}$  dans un environnement octaédrique.*

Le passage d'un état de spin à l'autre est possible sous l'effet de plusieurs excitateurs extérieurs : variation de température, de pression, action d'un champ magnétique, d'un rayonnement ...

Les complexes à transition de spin ont été qualifiés de bistables moléculaires, en raison de la compétition thermodynamique entre les deux états de spin différents caractéristiques du complexe moléculaire, sont en croissante importance dans le domaine de recherche des matériaux fonctionnels, ces matériaux sont les candidats potentiels pour jouer un rôle de base dans l'électronique du futur qui est l'électronique moléculaire. Ces matériaux ont connus déjà plusieurs applications, en particulier dans les afficheurs, et comme convertisseurs moléculaires. En plus, il y a plusieurs propositions sur la conception de dispositifs de traitement des informations (les mémoires, les afficheurs, ...) basées sur les composées à conversion de spin. Comme exemple, la découverte de l'effet LIESST (light induced excited spin state trapping) suggère que les complexes à transition de spin peuvent être utilisés comme convertisseurs optiques, en plus, et puisque cet effet est un processus mononucléaire, ce qui conduit à l'idée très attractive de la possibilité de conception de dispositifs de haute densité de stockage de l'information, il reste de faire des efforts dans le domaine de la synthèse chimique pour augmenter la température autour de laquelle cet effet apparaît.

Une autre approche pour construire des mémoires à partir des matériaux à transition

de spin est basée sur le fait que la transition thermique de spin puisse apparaître pour ces systèmes avec un cycle d’hystérésis, ce qui donne un effet de mémoire. En effet, dans l’intervalle des températures du cycle d’hystérésis l’état de spin du système dépend de son histoire, donc de l’information enregistrée, et puisque les propriétés optiques et magnétiques de ces matériaux sont différentes dans les deux cas de spin ( $BS$  et  $HS$ ), cette information puisse être lit aisément par des moyens optiques ou magnétiques, bien sûr la situation idéale est lorsque le cycle d’hystérésis soit centré autour de la température ambiante.

Toutes ces applications possibles des matériaux à transition de spin constitue la raison pour la quelle nous avons choisi d’étudier ces molécules au cours de cette thèse, qui est organisée selon le plan suivant : dans le premier chapitre nous définissons le phénomène et nous projetons la lumière sur leur différents types, et sur les méthodes expérimentales les plus efficaces utilisées dans l’études des composés à transition de spin pour mieux comprendre le phénomène. Le deuxième chapitre sera consacré à un rappel sur quelques notions et lois de la physique statistique quantique. Les chapitres III et IV sont consacrés aux modèles de type Ising pour les molécules mono et binucléaires respectivement : modèles statiques sans vibrations, introduction de l’effet d’un champ magnétique, de la pression, modèles électrovibrationnels. Dans le chapitre V nous traitons en détail un cas particulier de la transition de spin qui apparaît lorsque les énergies des deux états  $BS$  et  $HS$  sont presque égales, c’est le cas équi-énergie. Dans les chapitres VI et VII nous abordons le modèle de type Ising dynamique qui décrit le phénomène de relaxation des états de spin photoinduits, et les modèles de transition de spin élastiques où le modèle élastique anharmonique, qui est le plus important parmi ces modèles, sera détaillé. La fin de cette thèse sera consacrée à la conclusion.

# Chapitre 1 : Phénomène de conversion de spin

Les ions de transition de certains complexes moléculaires peuvent présenter deux états de spin : un état bas spin ( $BS$ ), en générale, à basse température, et un état haut spin ( $HS$ ) à haute température, le passage de ces ions d'un état de spin à l'autre lors de variation de la température est appelé conversion ou transition de spin.

C'est en 1931 que Cambi et *al.* [1, 2] ont découvert ce phénomène lors de l'étude des propriétés des complexes moléculaires inorganiques du Fe(III).

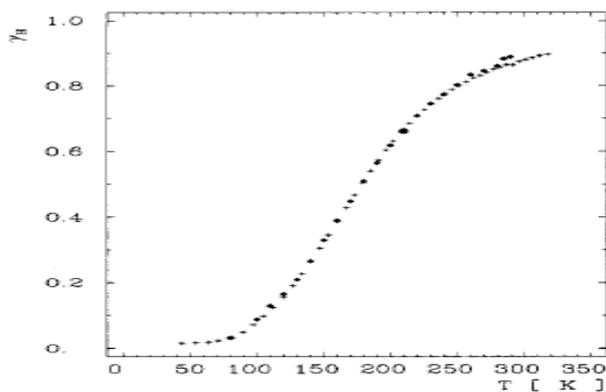
Après presque 30 ans, les complexes à transition de spin du Fe(II) sont reporté dans la littérature comme des complexes qui ont un comportement magnétique inusuel, et leur réexamination par König et *al.* [3] montre qu'ils représentent les premiers exemples des composés du Fe(II) à conversion de spin.

## 1-1-Types de conversion de spin

Dans l'étude du phénomène de la conversion de spin, on s'intéresse à la fraction de molécules dans l'état haut spin  $n_{HS}$  en fonction de la température, d'où on obtient une courbe de conversion de spin, l'allure de cette courbe nous permet de distinguer plusieurs types de conversion ou de transition.

### a) Transition graduelle

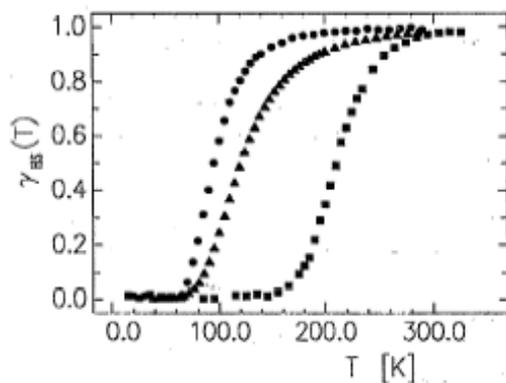
Ce type de transition est le plus fréquent, il est observé dans le cas des systèmes de faibles coopérativité et interactions élastiques, c'est le genre de transition obtenue pour des systèmes en solution.



**Figure 1.1** – Transition graduelle : La fraction  $n_{HS}$  (ou  $\gamma_{HS}$ ) du complexe  $[Fe(2-pic)_3](PF_6)_2$ . Données de la susceptibilité magnétique (+) et de Mössbauer de relaxation (•) [4].

### b) Transition abrupte

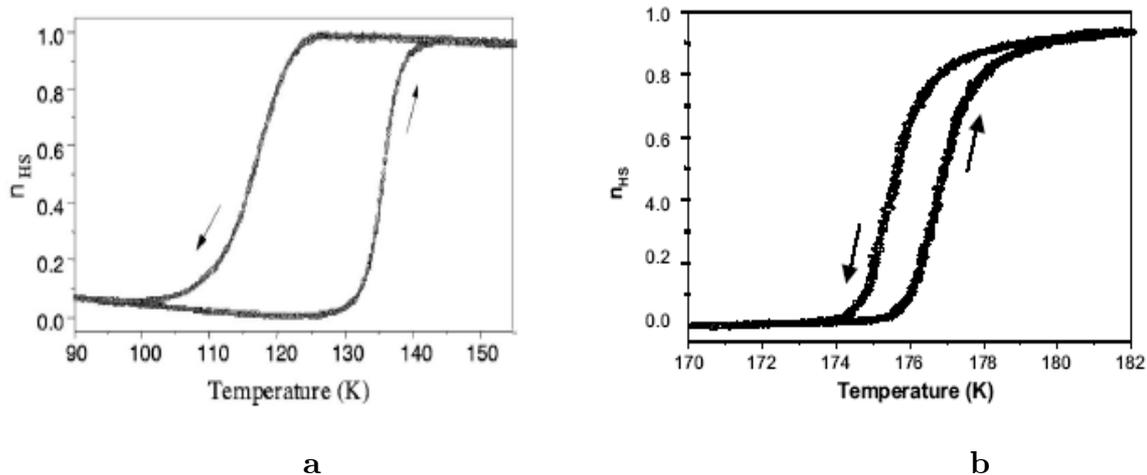
Ce type de transition concerne les systèmes à coopérativité forte.



**Figure 1.2** – Transition abrupte : La fraction  $n_{HS}$  (ou  $\gamma_{HS}$ ) des complexes :  
 1- $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2 \rightarrow (\bullet)$ . 2- $[Mn_{1-x}Fe_x(pic)_3]Cl_2MeOH \rightarrow (\blacktriangle)$ .  
 3- $[Zn_{1-x}Fe_x(mepy)_3(tren)](PF_6)_2 \rightarrow (\blacksquare)$  [5].

### c) Transition avec hystérésis

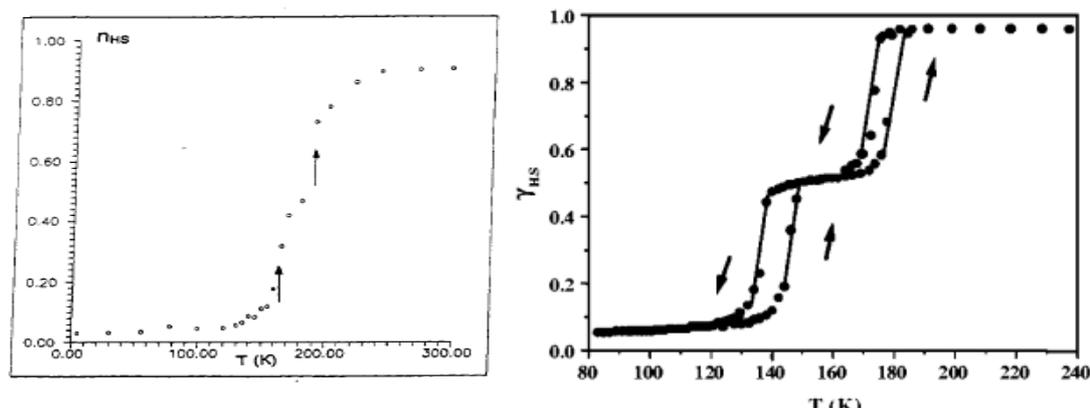
Cette transition est non réversible, et concerne les systèmes de très forte coopérativité, l'intervalle des températures où le cycle d'hystérésis apparaît peut être étroit où large. Cette hystérésis confère au système une bistabilité sur toute une gamme de températures, donc on a un effet mémoire qui peut être mis à profit dans l'élaboration de dispositifs de stockage de l'information et de commutation moléculaire.



**Figure 1.3 a et b** – Transition avec hystérésis : La fraction  $n_{HS}$  des complexes  $[Co(H_2(fsa)_2en)(py)_2]$  [6], et  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  [7].

### d) Transition en deux étapes

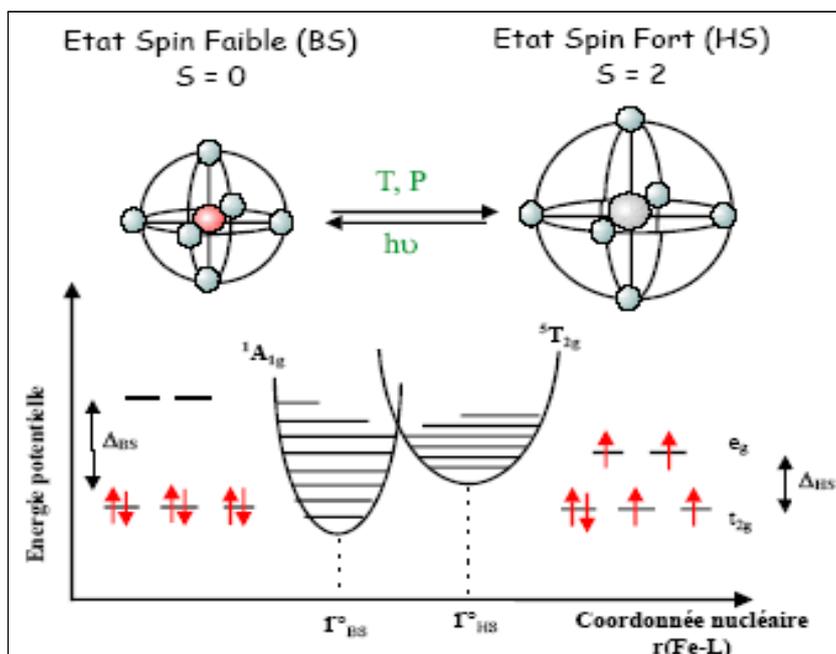
Dans ce genre, la courbe de conversion présente au voisinage de  $n_{HS} = 0,5$  un palier presque horizontal, ceci vient, généralement en plus des interactions coopératives, de la présence des interactions de courte portée entre les ions métalliques voisins, induisant la formation préférentielle des paires en états ( $BS - HS$ ).



**Figure 1.4 et 1.5** – Transition en deux étapes : La fraction  $n_{HS}$  des complexes  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2 bpym$  [8], et  $[Fe^{II}(5-NO_2-sal-N(1,4,7,10))]$  obtenue par les mesures de la susceptibilité magnétique [9].

## 1-2- Changements structuraux accompagnants la conversion de spin

Les propriétés élastiques des molécules à transition de spin diffèrent d'un état à l'autre, et ce en raison de la variation importante de la distance métal-ligand lors du passage d'un état de spin à l'autre. On a comme exemples, les changements que subit le volume et la fréquence de vibration de la molécule. En effet, le volume de la molécule à l'état ( $BS$ ) est plus petit qu'en état ( $HS$ ), d'autre part la spectroscopie vibrationnelle montre que la fréquence de vibration métal-ligand dans l'état ( $BS$ ) est supérieure que celle dans l'état ( $HS$ ), ces différentes propriétés sont schématisées dans la figure ci-dessous.



**Figure 1.6** –Schéma de l'évolution de la sphère de coordination du métal et le diagramme de configuration de la conversion avec les niveaux d'énergie vibrationnelle du fer(II).

### 1-3-Méthodes expérimentales utilisées dans l'étude de la conversion de spin

Lors de la transition de spin, les propriétés électroniques et structurales des composés changent simultanément, donc la transition affecte les propriétés spectroscopiques et thermodynamiques de ceux-ci, d'où il y a plusieurs techniques expérimentales utilisées dans l'étude de ce phénomène : mesures magnétique, mesure de chaleur spécifique, spectrométrie Mössbauer, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, ... Dans ce paragraphe, nous abordons la technique la plus efficace à l'étude des composés à transition de spin, qui est la spectrométrie Mössbauer.

## Spectrométrie Mössbauer :

Cette technique expérimentale est basée sur l'effet Mössbauer, qui est tout simplement une émission ou absorption résonante sans recul de rayonnement  $\gamma$ , au cours de transitions nucléaires [10].

Dans cette technique spectroscopique, l'échantillon étudié est soumis à un faisceau de radiation  $\gamma$ , dont on fait varier la longueur d'ondes (ceci peut être obtenu par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à l'échantillon à une vitesse variable  $v$ ) ; on a alors,  $E_{\text{émise}} = E_0(1 + \frac{v}{c})$ , où  $E_0$  est l'énergie du  $\gamma$  émet par la source, d'où les données de spectrométrie Mössbauer sont exprimées en  $mm/sec$  (vitesse de déplacement relatif source-échantillon). Pour l'isotope du  $^{57}\text{Fe}$  utilisé le plus souvent en spectroscopie Mössbauer,  $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ .

Les caractéristiques des spectres que l'on peut obtenir dépendent de la nature même de l'échantillon étudié.

On peut résumer l'ensemble des cas essentiels de la façon suivante :

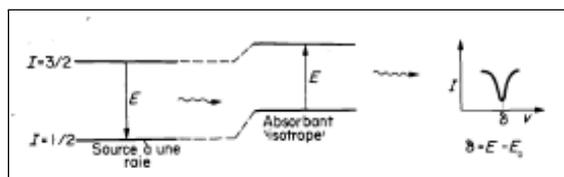
1 - Si les noyaux résonants sont placés dans des environnements absolument identiques dans la source et l'échantillon, la transition s'effectue à l'énergie  $E_0$  dans les deux cas et le spectre sera un pic unique centré sur la vitesse  $v = 0$  du déplacement de la source par rapport à l'échantillon.

2 - Dans les cas où l'environnement du noyau-échantillon diffère de celui du noyau-source, le cas le plus simple est celui où les modifications restent isotropes. Il s'agit essentiellement d'interaction de nature électrique entre les charges électroniques ou ioniques dans lesquelles baignent les noyaux. Ces interactions déplacent les états nucléaires et il peut en résulter une variation de l'énergie de transition. Le spectre est encore un pic unique, mais centré sur une vitesse  $\delta$  différente de zéro ;  $\delta$  est appelé déplacement isomérique [10]. Etant sensible à l'environnement électrique du noyau, le déplacement isomérique est une information quantitative sur la nature des liaisons où est engagé le fer et sur son état électronique.

Par exemple :

$$0 < \delta < 0,5 \text{ mm/sec pour } Fe^{+3} \quad (1.1)$$

$$0,6 < \delta < 1,4 \text{ mm/sec pour } Fe^{+2} \quad (1.2)$$



**Figure 1.7** – Effet Mössbauer avec déplacement isomérique entre la source et l'absorbant.

3 - Si l'environnement électrique du noyau absorbant présente une certaine anisotropie, un effet dû à la forme du noyau va se superposer au déplacement isomérique.

4 - Dans le cas des composés à conversion de spin, il y a un autre facteur qui affecte le profil du spectre Mössbauer, qui est la fréquence de fluctuation entre les deux états de spin [11], puisque la conversion de l'état bas spin (*BS*) vers l'état haut spin (*HS*) se fait de manière "dynamique", donc le système fluctue entre ces deux états de spin avec une certaine fréquence : on a une fréquence aller qu'on note  $K_{LH}$ , de l'état bas spin vers l'état haut spin, et une fréquence retour, notée  $K_{HL}$ , de l'état haut spin vers l'état bas spin. Le sens physique de ces fréquences est la probabilité par unité de temps de passer d'un état à l'autre. Donc on a trois cas qui peuvent se présenter :

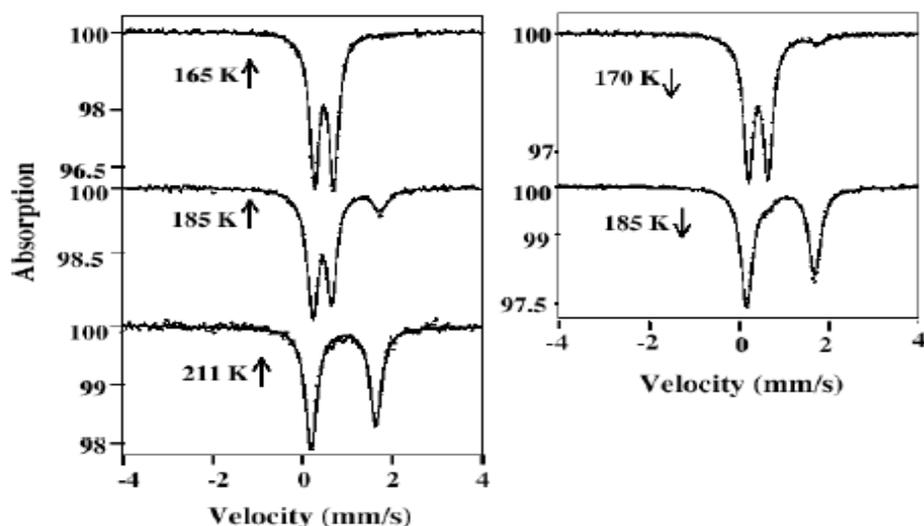
**a) Lorsque la fréquence de conversion est basse :** dans ce cas la technique Mössbauer a le temps d'enregistrer séparément chacun des deux états de spin du système, c'est le cas "statique", on observe la coexistence des spectres associés à chacun des deux états de spin.

**b) Lorsque la fréquence de conversion est élevée :** dans ce cas la technique Mössbauer n'a pas le temps d'enregistrer le spectre qui représente chaque état séparément,

mais elle enrégistre leur "moyenne", c'est le cas "dynamique rapide".

c) Lorsque la fréquence de conversion est comparable à la fréquence de mesure Mössbauer : les spectres obtenus sont, dans ce cas, très déformés. Ils sont dissymétriques et larges.

Notons que, le domaine caractéristique de fréquence, pour la spectrométrie Mössbauer, s'étend de l'inverse du temps de vie de l'état excité,  $1/\tau_{Möss} \simeq 7,14 \times 10^6 s^{-1}$  aux fréquences hyperfines,  $\hbar\omega_{quadr} \lesssim 3 \times 10^8 s^{-1}$ .



**Figure 1.8** – Spectres Mössbauer du composé  $[Fe(DAPP)(abpt)](ClO_4)_2$  enrégistrés en cas de refroidissement et de réchauffement [12].

## 1-4-Effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping)

Parmi les techniques d'excitation des composés à transition de spin, la photo-induction est la technique la plus prometteuse ; en effet, la lumière a des propriétés qui rend les dispositifs qui l'utilise comme signal ou un moyen d'enregistrement plus pratiques et très efficaces. En plus, la découverte de l'effet LIESST par Decurtins et *al.* [13], qui

est d'une nature purement moléculaire et la réversibilité de cet effet (LIESST inverse), a permis de rêver à la conception de dispositifs à forte densité de stockage d'information (dispositifs mémoires).

Ce phénomène photophysique a été apparu la première fois avec le composé à conversion de spin du fer (II),  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ , avec ptz=1-propyltetrazole, où Decurtins et *al.* ont remarqué que l'état photo-induit *HS* de ce composé ne se disintègre pas vers l'état *BS* à des températures  $< 50K$ , durant quelques heures.

L'effet LIESST, correspond au piégeage quantitatif de composés à transition de spin (en général à l'état solide) dans l'état *HS* métastable par excitation lumineuse (pompage optique) à basse température (typiquement au dessous de 50K).

# Chapitre 2 : Rappel de quelques notions et lois de physique statistique

Dans ce chapitre nous allons rappeler quelques notions et lois de physique statistique quantique et nous nous concentrons sur l'ensemble statistique canonique, le cadre dans lequel nous faisons la plupart des calculs de cette thèse.

## 2-1-Entropie, valeur moyenne et matrice densité

Boltzmann eut l'idée de définir l'entropie à partir du nombre de configurations microscopiques (états microscopiques des particules) qui conduisaient au même état macroscopique.

Soit  $\Omega$  ce nombre, statistiquement l'entropie s'écrit sous la forme [14] :

$$S = k_B \log \Omega \quad (2.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ;  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ .

La définition générale de S est donnée par l'expression :

$$S = -k_B Tr [\rho \log \rho] \quad (2.2)$$

avec  $\rho$  est la matrice densité (ou l'opérateur densité) qui est définie à partir de la structure de la valeur moyenne [15].

Soit un système dans l'état  $|\Psi\rangle$ , la valeur moyenne de l'opérateur  $A$  dans cet état est donnée par :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

d'où on a la matrice densité :

$$\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (2.4)$$

et la valeur moyenne de  $A$  :

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A) \quad (2.5)$$

la matrice densité a les propriétés suivantes :

$$Tr(\rho) = 1 ; \rho^2 = \rho ; \rho^+ = \rho \quad (2.6)$$

ici la définition de la trace est :

$$Tr(X) = \sum_n \langle n | X | n \rangle \quad (2.7)$$

Si les objets qui constituent le système sont tous dans le même état  $|\Psi\rangle$ , donc le système est dans un état pure, ou on a un ensemble pure.

Si un ensemble contient différents états, on l'appelle un système mixte. Supposons que l'état  $|\Psi_1\rangle$  apparait avec la probabilité  $p_1$ , ..., l'état  $|\Psi_i\rangle$  apparait avec la probabilité  $p_i$ , etc ..., avec

$$\sum_i p_i = 1 \quad (2.8)$$

La valeur moyenne de l'observable  $A$  dans ce cas est :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle \quad (2.9)$$

Cette valeur moyenne peut s'exprimer en terme de la matrice densité de l'ensemble mixte, définie par :

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.10)$$

On trouve :

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A) ; Tr \rho = 1 ; \rho^2 \neq \rho ; Tr \rho^2 < 1 ; \rho^+ = \rho \quad (2.11)$$

Dans une représentation diagonale de  $\rho$ , on a :

$$S = -k_B Tr[\rho \log \rho] = -k_B \sum_n p_n \log p_n. \quad (2.12)$$

## 2-2-Ensembles statistiques

### 2-2-1-Ensemble microcanonique

Considérons un système isolé, avec un nombre de particules et volume fixes, et soit  $H$  son hamiltonien, qui a comme valeurs propres et états propres  $E_n$  et  $|n\rangle$  respectivement ( $n$  désigne un nombre ou un ensemble de nombres quantiques), en plus, supposons que toutes les valeurs  $E_n$  appartiennent à l'intervalle  $[E, E + \delta E]$ , où  $\delta E$  est l'incertitude sur l'énergie du système isolé, qui est petit. Un système avec ces propriétés est appelé un ensemble microcanonique, sa matrice densité est donnée par :

$$\rho_{mc} = \sum_n p(E_n) |n\rangle \langle n| \quad (2.13)$$

$$\text{avec } p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} ; E \leq E_n \leq E + \delta E \\ 0 \quad \text{dans tous les autres cas} \end{cases}$$

$p(E_n)$  est la probabilité que le système se trouve dans l'état  $|n\rangle$  associé à l'énergie  $E_n$ , dans le cas d'un système isolé, tous les états sont également probables, c'est un postulat de la physique statistique.  $\Omega(E)$  est le nombre d'états accessibles du système, c'est-à-dire

le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  (le nombre de configurations).

L'entropie  $S_{mc}$  pour un ensemble microcanonique est :

$$S_{mc} = -k_B Tr [\rho_{mc} \log \rho_{mc}] = -k_B Tr \left[ \rho_{mc} \log \frac{1}{\Omega(E)} \right] = k_B \log \Omega(E) \quad ; \quad (Tr \rho_{mc} = 1). \quad (2.14)$$

### 2-2-2-Ensemble canonique

On considère un système qui échange de l'énergie avec un autre système sans échange de particules, on suppose que ce dernier est beaucoup plus gros et on l'appelle le réservoir, et puisque l'effet du réservoir se limite à l'imposition de sa température sur le système, donc on s'intéresse à l'hamiltonien  $H$  qui gouverne ce système.

La matrice densité dans ce cas, un ensemble canonique, est donnée par :

$$\rho_c = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.15)$$

avec

$$Z = Tr (e^{-\beta H}) \quad (2.16)$$

qui est la fonction de partition.

L'énergie libre du système est :

$$F = -k_B T \log Z \quad (2.17)$$

L'entropie est donnée par :

$$S_c = -k_B Tr (\rho_c \log \rho_c) = -k_B \log \rho_c = \frac{1}{T} (\bar{E} + k_B T \log Z) \quad (2.18)$$

avec

$$\bar{E} = \langle H \rangle = Tr(\rho_c H) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (2.19)$$

d'où la fonction libre  $F$  s'écrit sous la forme :

$$F = \bar{E} - TS_c \quad (2.20)$$

Il est facile de montrer que l'entropie est additive. Si on a deux sous-systèmes et si :

$$\rho_1 = \frac{e^{-\beta H_1}}{Z_1} ; \quad \text{et} \quad \rho_2 = \frac{e^{-\beta H_2}}{Z_2} \quad (2.21)$$

sont les matrices densités pour ces deux sous-systèmes, la matrice densité pour le système total formé par ces deux sous-systèmes est :

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \quad (2.22)$$

d'où l'entropie du système total :

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.23)$$

qu'on peut le généraliser aisément pour un système formé de  $n$  sous-systèmes.

### 2-2-3-Ensemble grand canonique

Supposons que le système dans le paragraphe précédent, de l'ensemble canonique, qui échange l'énergie avec le réservoir, peut aussi échangé la matière (les particules) avec ce dernier. En plus, supposons que le système total formé du système et le réservoir est isolé. L'énergie totale, le nombre total de particules et le volume total de ce système sont respectivement :

$$E = E_1 + E_2 ; \quad N = N_1 + N_2 ; \quad V = V_1 + V_2 \quad (2.24)$$

avec les indices (1) et (2) désigne le premier sous-système (le système) et le deuxième sous-système (le réservoir). Statistiquement, on a un ensemble grand canonique.

La matrice densité de l'ensemble grand canonique est donnée par :

$$\rho_g = \frac{e^{-\beta(H_1 - \mu N_1)}}{Z_g} \quad (2.25)$$

avec  $H_1$ , l'hamiltonien du système (le premier sous-système),  $\mu$  est le potentiel chimique du réservoir, qui est définie par la relation :

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.26)$$

et  $Z_g$ , la grande fonction de partition :

$$Z_g = Tr [e^{-\beta(H_1 - \mu N_1)}] = \sum_{N_1} Tr e^{(-\beta H_1 + \beta \mu N_1)} = \sum_{N_1} Z(N_1) e^{\beta \mu N_1} \quad (2.27)$$

où la trace dans la première expression est différent que celle dans la deuxième.

La valeur moyenne pour un opérateur  $A$  dans le cadre de l'ensemble grand canonique est :

$$\langle A \rangle = Tr (\rho_g A) \quad (2.28)$$

L'entropie de l'ensemble grand canonique est donnée par :

$$S_g = -k_B Tr (\rho_g \log \rho_g) = -k_B \langle \log \rho_g \rangle = \frac{1}{T} (\overline{E} - \mu \overline{N}) + k_B \log Z_g \quad (2.29)$$

où nous avons omis l'indice (1) ici, puisque la contribution du réservoir (le deuxième sous-système) se limite sur la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$ .

En analogie avec l'énergie libre  $F$  de l'ensemble canonique, le grand potentiel est définie par :

$$\Phi = -k_B T \log Z_g \quad (2.30)$$

et d'après l'expression de l'entropie  $S_g$ , on obtient :

$$\Phi(T, \mu, V) = \bar{E} - TS_g - \mu\bar{N} \quad (2.31)$$

## 2-3-Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

Pour obtenir un formalisme permettant d'étudier un système formé de particules identiques indiscernables (sans interaction), il faut prendre en considération les états quantiques de ces particules. On a deux types de ces particules, les fermions ; particules de spin demi-entier, il ne peut y avoir qu'une particule par état quantique, d'après le principe de Pauli. En revanche les bosons ; particules de spin entier ou nul, le nombre de particules dans un état quantique donné n'est pas limité. Ces deux types de particules conduisent à deux types différents de statistiques quantiques : statistique de Fermi-dirac et statistique de Bose-Einstein.

Nous noterons par  $|\alpha\rangle$  les états individuels des particules. Il peut y avoir plusieurs états  $|\alpha\rangle$  de même énergie  $\varepsilon_\alpha$  : on a une valeur d'énergie dégénérée, le degré de dégénérescence est  $g(s) = (2s + 1)$  où  $s$  est le spin des particules. Soit  $n_\alpha$  le nombre possible de particules dans un état donné d'énergie  $\varepsilon_\alpha$ . Si on a un système de fermions,  $n_\alpha$  sera limité à (0) ou (1), s'il s'agit de bosons,  $n_\alpha$  sera quelconque. La contribution de cet état microscopique à l'énergie totale du système  $E$  est  $n_\alpha\varepsilon_\alpha$ , donc on peut écrire :

$$E(\{n_\alpha\}) = \sum_\alpha n_\alpha\varepsilon_\alpha \quad (2.32)$$

le nombre total de particules est :

$$N = \sum_\alpha n_\alpha \quad (2.33)$$

La grande fonction de partition pour ce type de systèmes est :

$$\begin{aligned}
 Z_g &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_\alpha\} \\ \sum_\alpha n_\alpha = N}} e^{-\beta(E(\{n_\alpha\}) - \mu N)} = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu) n_\alpha} = \prod_\alpha \sum_{n_\alpha} e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu) n_\alpha} \quad (2.34) \\
 &= \begin{cases} \prod_\alpha \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}} \right) ; & \text{pour les bosons} \\ \prod_\alpha (1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}) ; & \text{pour les fermions} \end{cases}
 \end{aligned}$$

avec  $\prod_\alpha \sum_{n_\alpha}$ , dénote la somme multiple sur tous les nombres d'occupations (0 ou 1) pour les fermions ; (0, 1, 2, ...) pour les bosons.

Le grand potentiel est donné par :

$$\Phi = -k_B T \log Z_g = \begin{cases} +k_B T \sum_\alpha \log (1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}) ; & \text{pour les bosons} \\ -k_B T \sum_\alpha \log (1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}) ; & \text{pour les fermions} \end{cases} \quad (2.35)$$

La fonction  $\Phi$  nous permis d'obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques importantes. Pour le nombre moyen de particules du système, on trouve :

$$N = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_\beta = \sum_\alpha n(\varepsilon_\alpha) \quad (2.36)$$

avec

$$n(\varepsilon_\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1} ; & \text{pour les bosons} \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1} ; & \text{pour les fermions} \end{cases} \quad (2.37)$$

On peut montrer que  $n(\varepsilon_\alpha)$  est le nombre d'occupation moyen de l'état  $|\alpha\rangle$  :

$$\begin{aligned}
 \langle n_\alpha \rangle &= \bar{n}_\alpha = Tr(\rho_g n_\alpha) = \frac{\sum_{\{n_\beta\}} e^{-\beta \sum_\beta n_\beta (\varepsilon_\beta - \mu)} n_\alpha}{\sum_{\{n_\beta\}} e^{-\beta \sum_\beta n_\beta (\varepsilon_\beta - \mu)}} = \frac{\sum_{n_\alpha} e^{-\beta n_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu)} n_\alpha}{\sum_{n_\alpha} e^{-\beta n_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu)}} \quad (2.38) \\
 &= - \frac{\partial}{\partial x} \log \sum_n e^{-xn} \Big|_{x=\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} = n(\varepsilon_\alpha)
 \end{aligned}$$

Donc on a, le nombre moyen de particules dans un état d'énergie  $\varepsilon_\alpha$  :

$$\bar{n}_\alpha^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1} ; \quad \text{pour les bosons} \quad (2.39)$$

Cette expression est appelée la distribution de Bose.

$$\bar{n}_\alpha^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1} ; \quad \text{pour les fermions} \quad (2.40)$$

Cette expression est appelée la distribution de Fermi.

Dans le cas où  $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$ , les expressions précédentes ont la même limite, qui est donnée par :

$$\bar{n}_\alpha = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \quad (2.41)$$

Cette expression est appelée la distribution de Maxwell-Boltzmann, elle représente la limite des statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein quand les nombres moyens d'occupations des niveaux d'énergie  $\bar{n}_\alpha$  sont petits devant un.

# Chapitre 3 : Modèle de type Ising pour les molécules mononucléaires

Il y a deux types différents pour les approches des modèles de conversion de spin : approches thermodynamiques et approches à niveaux discrets.

Les modèles de l'approche thermodynamique se basent sur l'énergie libre de Gibbs d'un mélange non idéal des deux espèces ( $HS$ ) et ( $BS$ ). Ces modèles diffèrent dans la forme d'écriture du terme d'interaction. On cite à titre d'exemple, le modèle de Slichter et Drickamer [16], le modèle de Gütlich et *al.* [17]. Il y a d'autres modèles qui se basent sur cette approche et qui ont introduit des interactions élastiques [18].

Les modèles à niveaux discrets se basent sur l'effet que les complexes à transitions de spin présentent deux états discrets ( $HS$ ) et ( $BS$ ) avec des énergies différentes. Parmi ces modèles on a le modèle de Wajnflasz et Pick [19], le modèle de Bari et Sivardière [20]. Dans ces deux modèles l'hamiltonien du système est de type Ising traité dans le cadre de l'approximation du champ moyen. On a aussi les modèles qui prennent en compte la nature élastique des interactions entre molécules, parmi ceux, on a le modèle de couplage atome-phonon [21, 22, 23], les modèles de type Ising élastiques [24, 25, 26]. Dans ce chapitre nous concentrons nos efforts autour du modèle de type Ising de Wajnflasz et Pick, notons que ce modèle a été développé par A. Bousseksou et *al.* [27] pour décrire la conversion de spin à deux étapes, et on a introduit les vibrations moléculaires dans le modèle [28].

### 3-1-Modèle de type Ising simple (sans vibrations)

Pour un composé à conversion de spin mononucléaire, nous admettons que la molécule présente [19, 11] :

Une configuration fondamentale caractérisée par :

-Un état de spin ( $BS$ ) pour l'ion métallique, un rayon moyen  $R_{BS}$  associé aux positions moyennes des atomes qui constituent la molécule, et une fréquence de vibrations harmoniques intramoléculaires ( $w_{BS}$ ).

Une configuration excitée caractérisée par :

-Un état de spin ( $HS$ ) pour l'ion métallique, un rayon moyen  $R_{HS}$  différent de  $R_{BS}$  associé aux nouvelles positions moyennes des atomes de la molécule, et une fréquence de vibrations harmoniques intramoléculaires ( $w_{HS}, w_{HS} \langle w_{BS} \rangle$ ), l'introduction de ces fréquences de vibrations dans le modèle sera dans le paragraphe suivant.

On appelle  $\Delta$  la différence en énergie entre les énergies minimales des deux configurations, et on introduit un opérateur de spin fictif  $\hat{\sigma}$  qui a deux valeurs :  $-1$  associée à l'état ( $BS$ ) et  $+1$  associée à l'état ( $HS$ ), et puisque pour un spin  $S$  il existe  $(2S + 1)$  états, donc nous appellons  $g_{BS}$  et  $g_{HS}$  les dégénérescences des valeurs propres ( $-1$ ) et ( $+1$ ) respectivement ( $g_{BS} \langle g_{HS}$ ), avec ces notations l'hamiltonien de la molécule ( $i$ ) s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i + \sum_{j(j \neq i)} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \quad (3.1)$$

et l'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \quad (3.2)$$

où  $\sum_i \rightarrow$  la somme sur les molécules du système,  $\sum_{\langle i,j \rangle} \rightarrow$  la somme sur les paires de molécules, et  $J_{ij}$  est un paramètre d'interaction entre les molécules  $i$  et  $j$ .  $H$  ici est un hamiltonien de type Ising.

Dans l'approximation de champ moyen,  $H_i$  s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i + J \hat{\sigma}_i \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (3.3)$$

et

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i + \sum_i J \hat{\sigma}_i \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (3.4)$$

$H_i$  a comme valeurs propres :

$$\begin{cases} -\frac{\Delta}{2} - J \langle \hat{\sigma} \rangle \\ +\frac{\Delta}{2} + J \langle \hat{\sigma} \rangle \end{cases} \quad (3.5)$$

Ces deux valeurs propres sont dégénérées, leurs degrés de dégénérescences sont  $g_{BS}$  et  $g_{HS}$  respectivement.

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_l e^{-\beta E_l} = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (3.6)$$

où  $l$  représente tous les états possibles du système.

$$Z_i = g_{BS} e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2} - J \langle \hat{\sigma} \rangle)} + g_{HS} e^{-\beta(+\frac{\Delta}{2} + J \langle \hat{\sigma} \rangle)} \quad (3.7)$$

avec  $Z_i$  la fonction de partition de la molécule  $i$ , ici, on a considéré que le système contient  $N$  molécules identiques, d'où :

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = (Z_i)^N \quad (3.8)$$

La valeur moyenne  $\langle \hat{\sigma} \rangle$  "l'aimantation" est donnée par :

$$\langle \sigma \rangle = \text{Tr}(\rho \sigma) = \text{Tr} \frac{\sigma e^{-\beta H}}{Z} = \frac{\sum_l \sigma e^{-\beta E_l}}{Z} \quad (3.9)$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \frac{\left[ -g_{BS} e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2} - J(\hat{\sigma}))} + g_{HS} e^{-\beta(+\frac{\Delta}{2} + J(\hat{\sigma}))} \right] (Z_i)^{N-1}}{(Z_i)^N} \\ &= \frac{\left[ -g_{BS} e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2} - J(\hat{\sigma}))} + g_{HS} e^{-\beta(+\frac{\Delta}{2} + J(\hat{\sigma}))} \right]}{\left[ g_{BS} e^{-\beta(-\frac{\Delta}{2} - J(\hat{\sigma}))} + g_{HS} e^{-\beta(+\frac{\Delta}{2} + J(\hat{\sigma}))} \right]} \end{aligned} \quad (3.10)$$

donc

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = \frac{\left[ -1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J(\sigma))} \right]}{\left[ 1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} e^{-\beta(\Delta + 2J(\sigma))} \right]} \quad (3.11)$$

où

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (3.12)$$

est la matrice densité.

La fraction des molécules en état  $HS$ ,  $n_{HS}$  est par définition :

$$n_{HS} = \frac{1}{2} (1 + \langle \hat{\sigma} \rangle) \quad (3.13)$$

La température d'équilibre  $T_{\frac{1}{2}}$  est définie par :

$$\langle \hat{\sigma} (T_{\frac{1}{2}}) \rangle = 0 \quad (3.14)$$

d'où on obtient :

$$\Delta = k_B T_{\frac{1}{2}} \log \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) \quad (3.15)$$

C'est la formule qui donne la différence en énergie entre l'état ( $BS$ ) et ( $HS$ ) en fonction de la température d'équilibre.

### 3-2-Modèle de type Ising électrovibrationnel

L'hamiltonien d'une molécule mononucléaire avec vibrations représentées par ( $p$ ) oscillateurs harmoniques indépendants unidimensionnels, dans l'approximation de champ moyen, s'écrit [28] :

$$H_i = \frac{\Delta}{2}\sigma_i + J\sigma_i \langle \sigma \rangle + H_i^{vib} \quad (3.16)$$

Le terme  $H_i^{vib}$  représente les vibrations de la molécule, et qui vérifié l'équation aux valeurs propres :

$$\begin{aligned} H_i^{vib} |\sigma_i; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle &= \sum_{m=1}^p (n_m + 1/2) \hbar\omega_m |\sigma_i; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle \\ &= \begin{cases} \sum_{m=1}^p (n_m + 1/2) \hbar\omega_m^{BS} |-1; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle \\ \sum_{m=1}^p (n_m + 1/2) \hbar\omega_m^{HS} |+1; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle \end{cases} \end{aligned} \quad (3.17)$$

avec  $n_m = 0, 1, 2, \dots$  et  $m = 1, 2, \dots, p$

avec  $\sigma_i$  a comme valeurs propres :  $-1$  (pour le cas  $BS$ ) et  $+1$  (pour le cas  $HS$ ).

Les valeurs propres de  $H_i$  sont :

$$\begin{cases} E_i^{BS} = -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle + \sum_{m=1}^p (n_m + 1/2) \hbar\omega_m^{BS}; & \text{pour le cas } BS \\ E_i^{HS} = \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle + \sum_{m=1}^p (n_m + 1/2) \hbar\omega_m^{HS}; & \text{pour le cas } HS \end{cases} \quad (3.18)$$

Pour tous ce qui suit, nous prendrons :  $\omega_1^{BS} = \omega_2^{BS} = \dots = \omega_p^{BS} = \omega_{BS}$  et  $\omega_1^{HS} = \omega_2^{HS} = \dots = \omega_p^{HS} = \omega_{HS}$ , c'est-à-dire que tous les modes de vibrations ont les mêmes fréquences.

L'énergie de l'état fondamental du cas  $BS$  est :

$$E_0^{BS} = -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle + \frac{p}{2} \hbar\omega_{BS} \quad (3.19)$$

L'énergie de l'état fondamental du cas  $HS$  est :

$$E_0^{HS} = \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle + \frac{p}{2} \hbar \omega_{HS} \quad (3.20)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est :

$$Z(T) = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_l e^{-\beta E_l} = \prod_{i=1}^N Z_i(T) \quad (3.21)$$

avec  $H$  l'hamiltonien total du système :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\Delta}{2} \sigma_i + J \sigma_i \langle \sigma \rangle + H_i^{vib} \right) \quad (3.22)$$

et

$$Z_i(T) = \text{Tr} e^{-\beta H_i} = g_{BS} Z_{vib}^{BS}(T) e^{+\beta(\frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle)} + g_{HS} Z_{vib}^{HS}(T) e^{-\beta(\frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle)} \quad (3.23)$$

avec :

$$\begin{cases} Z_{vib}^{BS}(T) = \prod_{i=1}^p Z_{vib}(\omega_{BS}^i, T) = \prod_{i=1}^p \frac{\exp(-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega_{BS}^i)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{BS}^i)} \\ Z_{vib}^{HS}(T) = \prod_{i=1}^p Z_{vib}(\omega_{HS}^i, T) = \prod_{i=1}^p \frac{\exp(-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega_{HS}^i)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{HS}^i)} \end{cases} \quad (3.24)$$

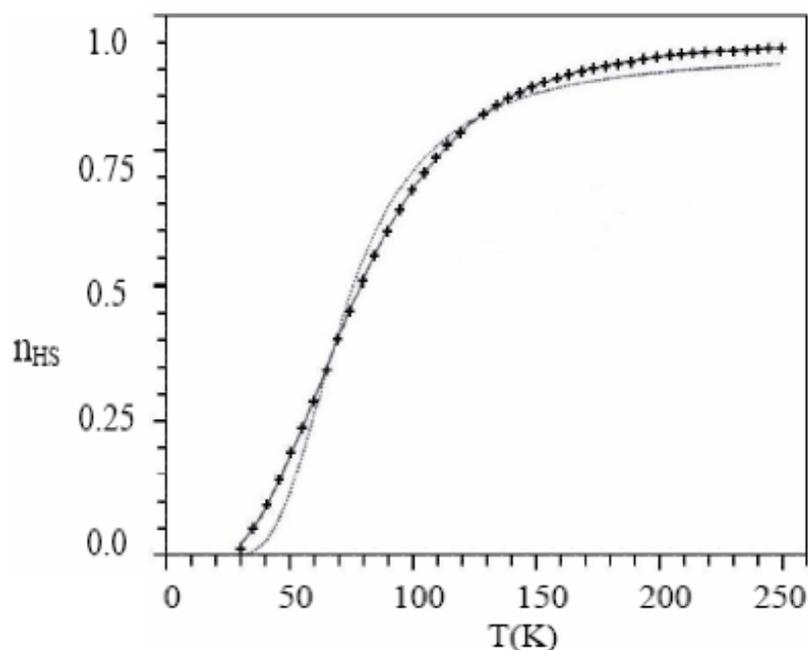
L'équation du champ moyen est :

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \text{Tr}(\rho \sigma) = \text{Tr} \frac{\sigma e^{-\beta H}}{Z} \quad (3.25) \\ &= \frac{\left[ -1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \prod_{i=1}^p \frac{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{BS}^i)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{HS}^i)} \exp \left[ -\beta \left( \Delta + 2J \langle \sigma \rangle - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BS}^i - \omega_{HS}^i) \right) \right] \right]}{\left[ 1 + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \prod_{i=1}^p \frac{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{BS}^i)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{HS}^i)} \exp \left[ -\beta \left( \Delta + 2J \langle \sigma \rangle - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BS}^i - \omega_{HS}^i) \right) \right] \right]} \end{aligned}$$

La fraction des molécules en état  $HS$  est :

$$n_{HS} = \frac{1}{2} (1 + \langle \sigma \rangle) \quad (3.26)$$

Ce modèle qui prend en compte les vibrations moléculaires donne des résultats en excellent accord avec les données expérimentales (figure 3.1).



**Figure 3.1** – Taux de la fraction en HS  $n_{HS}$  en fonction de la température. Données expérimentales du composé  $[Fe_{0.01}Zn_{0.99}(2-pic)_3]Cl_2.EtOH$  sont représentées par des croix [29]. La ligne discontinue représente une courbe calculée à partir du modèle à deux niveaux ( type Ising ) avec  $\Delta = 301K$  et  $g_{HS}/g_{LS} = 56.6$  [28]. La ligne pleine représente la courbe calculée à partir du modèle à deux niveaux avec les vibrations moléculaires, où  $\Delta = 977K$ ,  $\omega_{BS} = 366K$  et  $\omega_{BS}/\omega_{HS} = 1.43$  [28].

### 3-3-Applications : Détermination du changement de l'entropie accompagnant la conversion de spin

L'importance des vibrations moléculaires dans la conversion de spin a été reconnue pour la première fois par Sorai et Seki [30] sur la base des mesures calorimétriques. En effet, les modèles purement électroniques donnent des valeurs, au changement de l'entropie après

la conversion, très inférieures à celles mesurées. Cette différence notable a été attribuée aux effets de vibrations.

La partie de l'hamiltonien qui représente les vibrations dans le modèle de type Ising est :

$$H_i^{vib} = \sum_{j=1}^p \left( \frac{p_{xj}^2}{2m} + 1/2m\omega_j^2 x_j^2 \right) \quad (3.27)$$

La fonction de partition vibrationnelle de l'oscillateur ( $i$ ) est :

$$Z_{vib}(\omega^i, T) = \frac{\exp(-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega^i)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega^i)} \quad (3.28)$$

La contribution de l'oscillateur ( $i$ ) à l'entropie totale du système est donnée par la relation :

$$S_i = -\frac{\partial F_i}{\partial T} \quad (3.29)$$

où  $F_i$  est l'énergie libre de l'oscillateur ( $i$ ).

$$F_i = -k_B T \log Z_i \quad (3.30)$$

En utilisant la relation (3.8),  $F_i$  devient :

$$F_i = \frac{1}{2} \hbar \omega^i + k_B T \log \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega^i}{k_B T}\right) \right] \quad (3.31)$$

d'où :

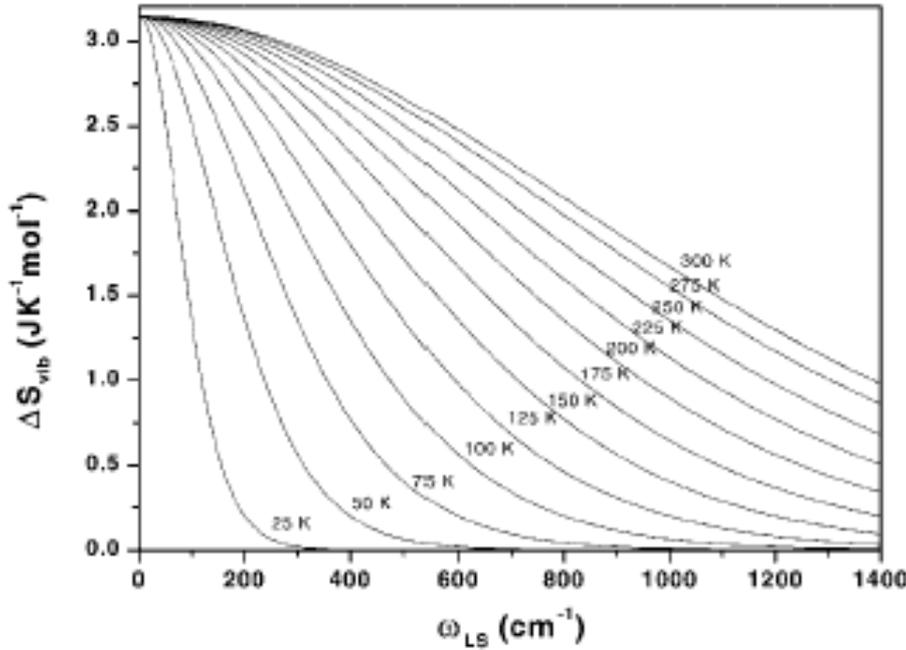
$$S_i(\omega^i, T) = -\frac{\partial F_i}{\partial T} = \frac{\hbar \omega^i}{2T} \frac{1}{\tanh\left(\frac{\hbar \omega^i}{2k_B T}\right)} - k_B \log \left[ 2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega^i}{2k_B T}\right) \right] \quad (3.32)$$

qui est l'expression de l'entropie de l'oscillateur harmonique ( $i$ ).

L'énergie totale du système sera obtenue en effectuant la somme de la contribution de toutes les modes de vibrations. Puisque les fréquences de vibrations de l'état  $HS$  sont inférieures à celles de l'état  $BS$ , la transition de  $BS \rightarrow HS$  résulte en une augmentation

de l'entropie (figure 3.2), qui s'écrit :

$$\Delta S(T) = S_{HS}(T) - S_{BS}(T) \quad (3.33)$$



**Figure 3.2** – *Changement de l'entropie vibrationnelle après la conversion de spin en fonction de la fréquence vibrationnelle. Les courbes sont calculées pour une mode de vibration unique avec  $\omega_{BS}/\omega_{HS} = 1.5$  pour des valeurs différentes de  $T_C$  entre 25 et 300K [31].*

Cette expression du changement de l'entropie se réfère, généralement, à la température d'équilibre [32]. Il est clair que la contribution à  $\Delta S$  dépend du changement des fréquences des vibrations lors la conversion de spin, dans l'approximation des basses fréquences, on a :

$$\Delta S_{LF} = R \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) + pR \ln \left( \frac{\omega_{BS}}{\omega_{HS}} \right) \quad (3.34)$$

avec  $R = \mathcal{N}k_B$ , la constante des gaz parfaits et  $\mathcal{N} = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , le nombre d'Avogadro.

Les valeurs expérimentales de  $\Delta S$  pour les complexes à conversion de spin octaédrique

du Fe(II) varient entre 35 et  $80 JK^{-1}mol^{-1}$  [32], qui sont très larges devant la contribution électronique  $\Delta S_{el}$  qui est donnée par :

$$\Delta S_{el} = R \ln(2S + 1) = 13,4 JK^{-1}mol^{-1} \quad (3.35)$$

Sur cette base, Sorai et Seki [30] concluent que le reste de  $\Delta S$  sera attribué à la contribution des vibrations, essentiellement, les modes de vibration métal-ligand.

### 3-4-Introduction d'un champ magnétique statique

L'hamiltonien  $H_i$  de type Ising pour une molécule mononucléaire dans un champ magnétique d'intensité  $B$  s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} \sigma_i + \sum_{j \neq i} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + g_L \mu_B B \left[ S_z^B \left( \frac{1 - \sigma_i}{2} \right) + S_z^H \left( \frac{1 + \sigma_i}{2} \right) \right] \quad (3.36)$$

Dans l'approximation de champ moyen,  $H_i$  prend la forme :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} \sigma_i + J \sigma_i \langle \sigma \rangle + g_L \mu_B B \left[ S_z^B \left( \frac{1 - \sigma_i}{2} \right) + S_z^H \left( \frac{1 + \sigma_i}{2} \right) \right] \quad (3.37)$$

avec  $g_L$  et  $\mu_B$  sont, respectivement, le facteur de Landé et le magnéton de Bohr respectivement.  $S_z^B$  et  $S_z^H$  sont les composantes de spin de la molécule selon l'axe  $OZ$  dans le cas  $BS$  et  $HS$ .

Les valeurs possibles de  $S_z^B$  et  $S_z^H$  sont :

$$\begin{aligned} S_z^B &\rightarrow -S_B, -(S_B - 1), \dots, +(S_B - 1), +S_B \\ S_z^H &\rightarrow -S_H, -(S_H - 1), \dots, +(S_H - 1), +S_H \end{aligned} \quad (3.38)$$

Le champ magnétique lève la dégénérescence électronique, donc la dégénérescence qui reste est de nature vibrationnelle, et a comme degré  $g_{BS}^{Vib}$  et  $g_{HS}^{Vib}$  dans le cas  $BS$  et  $HS$  respectivement.

L'hamiltonien d'un système de  $N$  molécules sous l'effet du champ magnétique  $\vec{B}$  est (dans l'approximation de champ moyen) :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\Delta}{2} \sigma_i + J \sigma_i \langle \sigma \rangle + g_L \mu_B B \left[ S_z^B \left( \frac{1 - \sigma_i}{2} \right) + S_z^H \left( \frac{1 + \sigma_i}{2} \right) \right] \right) \quad (3.39)$$

Les vecteurs propres de  $H_i$  sont :

$$|\sigma_i, S_z\rangle \text{ ou précisément } \left\{ \begin{array}{l} |-, S_z^B\rangle \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |-, -S_B\rangle \\ |-, -(S_B - 1)\rangle \\ \vdots \\ |-, +S_B\rangle \end{array} \right. \\ |+, S_z^H\rangle \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |+, -S_H\rangle \\ |+, -(S_H - 1)\rangle \\ \vdots \\ |+, +S_H\rangle \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (3.40)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est :

$$Z(T) = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_l e^{-\beta E_l} = \prod_{i=1}^N Z_i(T) \quad (3.41)$$

avec

$$\begin{aligned} Z_i(T) &= \sum_{S_z^B = -S_B}^{+S_B} g_{BS}^{Vib} \exp \left[ -\beta \left( -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle + g_L \mu_B B S_z^B \right) \right] + \quad (3.42) \\ &\quad \sum_{S_z^H = -S_H}^{+S_H} g_{HS}^{Vib} \exp \left[ -\beta \left( \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle + g_L \mu_B B S_z^H \right) \right] \\ &= g_{BS}^{Vib} \exp \left[ -\beta \left( -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle \right) \right] \sum_{S_z^B = -S_B}^{+S_B} \exp \left[ -\beta g_L \mu_B B S_z^B \right] + \\ &\quad g_{HS}^{Vib} \exp \left[ -\beta \left( \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle \right) \right] \sum_{S_z^H = -S_H}^{+S_H} \exp \left[ -\beta g_L \mu_B B S_z^H \right] \end{aligned}$$

Sachant que :

$$\begin{aligned}
 \sum_{S_z^B=-S_B}^{+S_B} \exp[-\beta g_L \mu_B B S_z^B] &= \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2S_B+1)g_L \mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L \mu_B B)\right)} \\
 \sum_{S_z^H=-S_H}^{+S_H} \exp[-\beta g_L \mu_B B S_z^H] &= \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2S_H+1)g_L \mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L \mu_B B)\right)}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

d'où on obtient l'expression finale de  $Z_i(T)$  :

$$\begin{aligned}
 Z_i(T) &= g_{BS}^{Vib} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2S_B+1)g_L \mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L \mu_B B)\right)} \exp\left[-\beta\left(-\frac{\Delta}{2} - J\langle\sigma\rangle\right)\right] + \\
 &g_{HS}^{Vib} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2S_H+1)g_L \mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L \mu_B B)\right)} \exp\left[-\beta\left(\frac{\Delta}{2} + J\langle\sigma\rangle\right)\right]
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Dans le cas de  $N$  molécules identiques :

$$Z(T) = (Z_i(T))^N \tag{3.45}$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique on a :

$$\langle\sigma\rangle = Tr(\rho\sigma) \tag{3.46}$$

où  $\rho$  est l'opérateur densité :

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \tag{3.47}$$

on obtient l'équation du champ moyen :

$$\begin{aligned}
 \langle\sigma\rangle &= Tr\left(\frac{\sigma e^{-\beta H}}{Z}\right) \\
 &= \frac{\left\{ \begin{aligned} &\sum_{S_z^B=-S_B}^{+S_B} -g_{BS}^{Vib} \exp\left[-\beta\left(-\frac{\Delta}{2} - J\langle\sigma\rangle + g_L \mu_B B S_z^B\right)\right] + \\ &\sum_{S_z^H=-S_H}^{+S_H} g_{HS}^{Vib} \exp\left[-\beta\left(\frac{\Delta}{2} + J\langle\sigma\rangle + g_L \mu_B B S_z^H\right)\right] \end{aligned} \right\}}{Z_i(T)}
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

et finalement :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-1 + r(B) \exp[-\beta(\Delta + 2J\langle \sigma \rangle)]}{1 + r(B) \exp[-\beta(\Delta + 2J\langle \sigma \rangle)]} \quad (3.49)$$

avec la fonction  $r(B)$  donnée par :

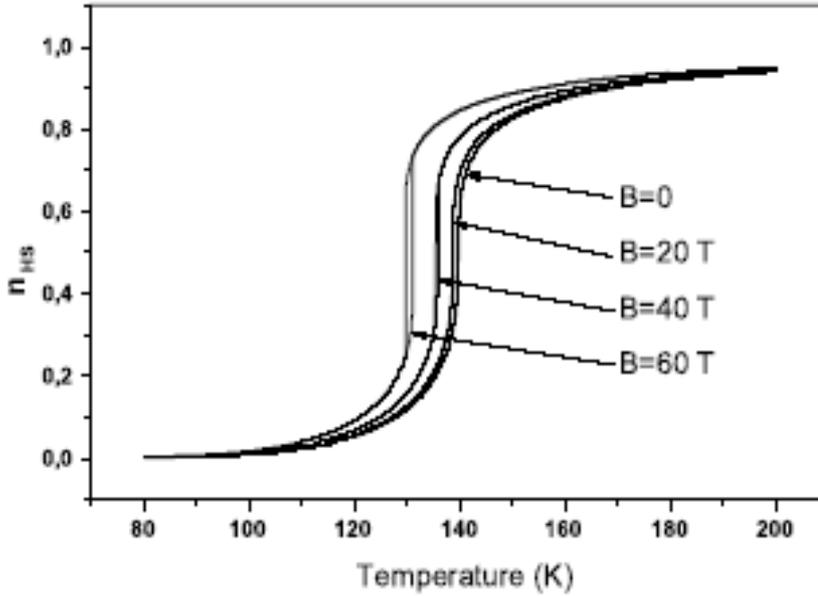
$$r(B) = \frac{g_{HS}^{Vib} \cdot g(B, S_{HS})}{g_{BS}^{Vib} \cdot g(B, S_{BS})} \quad (3.50)$$

où  $g(B, S)$  est donnée par l'expression :

$$g(B, S) = \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2S+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \quad (3.51)$$

La fraction des molécules en état  $HS$  est :

$$n_{HS}(B) = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma \rangle) = \frac{r(B) \exp[-\beta(\Delta + 2J\langle \sigma \rangle)]}{1 + r(B) \exp[-\beta(\Delta + 2J\langle \sigma \rangle)]} \quad (3.52)$$



**Figure 3.3** – Courbes de la transition de spin calculées pour différentes intensités du champ magnétique statique  $B$  avec  $S_{BS} = 0$  et  $S_{HS} = 2$ ,  $\Delta = 700K$ ,  $J = 139K$ ,  $\frac{g_{HS}^{Vib}}{g_{BS}^{Vib}} = 30$ , avec le modèle de type Ising est traité dans l'approximation de champ moyen [33, 34].

La température critique (  $n_{HS}(B) = n_{BS}(B) = \frac{1}{2}$  ) est donnée par :

$$T_{\frac{1}{2}}(B) = \frac{\Delta}{k_B \log \left( \frac{g_{HS}^{Vib} \cdot \sinh \left( \frac{((2S_H+1)g_L \mu_B B)}{2k_B T_C} \right)}{g_{BS}^{Vib} \cdot \sinh \left( \frac{((2S_B+1)g_L \mu_B B)}{2k_B T_C} \right)} \right)} \quad (3.53)$$

donc l'introduction d'un champ magnétique baisse la température critique (figure 3.3).

### 3-5-Introduction de la pression

L'hamiltonien  $H$  de type Ising dans l'approximation de champ moyen, pour un composé à conversion de spin qui contient ( $N$ ) molécules mononucléaires, s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{\Delta}{2} \sigma_i + \sum_i J \sigma_i \langle \sigma \rangle \quad (3.54)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, l'équation du champ moyen est donnée par l'expression :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{[-1 + r e^{-\beta(\Delta+2J\langle\sigma\rangle)}]}{[1 + r e^{-\beta(\Delta+2J\langle\sigma\rangle)}]} \quad (3.55)$$

avec

$$r = \frac{g_{HS}}{g_{BS}} = \frac{g_{HS}^e}{g_{BS}^e} \cdot \frac{g_{HS}^{Vib}}{g_{BS}^{Vib}} \quad (3.56)$$

où  $g_S^e$  et  $g_S^{Vib}$  sont les degrés des dégénérescences électroniques et vibrationnelles respectivement.

Lorsqu'en introduisant la pression, et si on néglige la dépendance des paramètres  $J$ ,  $g_{BS}$  et  $g_{HS}$  de la pression, l'effet de ce dernier dans le modèle s'introduit par le remplacement de [35] :

$$\Delta \rightarrow \Delta^0 + P \cdot \delta V \quad (3.57)$$

où  $\Delta^0$  est l'énergie qui sépare les deux états de la molécule mononucléaire  $HS$  et  $BS$  sous la pression atmosphérique,  $\delta V$  est le changement de volume pour chaque molécule.

Sous ces conditions l'hamiltonien de la molécule ( $i$ ) du composé s'écrit :

$$H_i = \frac{1}{2} (\Delta^0 + P.\delta V) \sigma_i + J\sigma_i \langle \sigma \rangle \quad (3.58)$$

L'énergie qui sépare l'état  $HS$  et  $BS$  pour une molécule isolé ( $J = 0$ ) sous la pression  $P$  où son volume subit un changement  $\delta V$  est :

$$(E_i^{HS} - E_i^{BS})_{isolé} = \Delta^0 + P.\delta V \quad (3.59)$$

L'hamiltonien total du système est :

$$H = \sum_i H_i = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} (\Delta^0 + P.\delta V) \sigma_i + J\sigma_i \langle \sigma \rangle \right] \quad (3.60)$$

L'équation du champ moyen  $\langle \sigma \rangle$  pour ce système dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= Tr(\rho\sigma) = Tr\left(\frac{\sigma e^{-\beta H}}{Z}\right) = \\ \langle \sigma \rangle &= \frac{[-1 + r e^{-\beta((\Delta^0 + P.\delta V) + 2J\langle \sigma \rangle)}]}{[1 + r e^{-\beta((\Delta^0 + P.\delta V) + 2J\langle \sigma \rangle)}]} \end{aligned} \quad (3.61)$$

et la température critique  $T_{\frac{1}{2}}$  ( $\langle \sigma \rangle(T_{\frac{1}{2}}) = 0$ ) est donnée par l'expression :

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta^0 + P.\delta V}{k_B \log r} = \frac{\Delta^0}{k_B \log r} + \frac{P.\delta V}{k_B \log r} = T_{\frac{1}{2}}^0 + \frac{P.\delta V}{k_B \log r} \quad (3.62)$$

Le changement de l'entropie  $\Delta S$  à la température d'équilibre (critique)  $T_{\frac{1}{2}}$  est donné par :

$$\Delta S(T_{\frac{1}{2}}) = R \log r = \mathcal{N} k_B \log r \quad (3.63)$$

Le changement en volume pour une mole des molécules du composé est :

$$\Delta V = \mathcal{N}\delta V \quad (3.64)$$

d'où on a :

$$\frac{\delta V}{k_B \log r} = \frac{\Delta V}{\Delta S(T_{\frac{1}{2}})} \quad (3.65)$$

Enfin, on obtient :

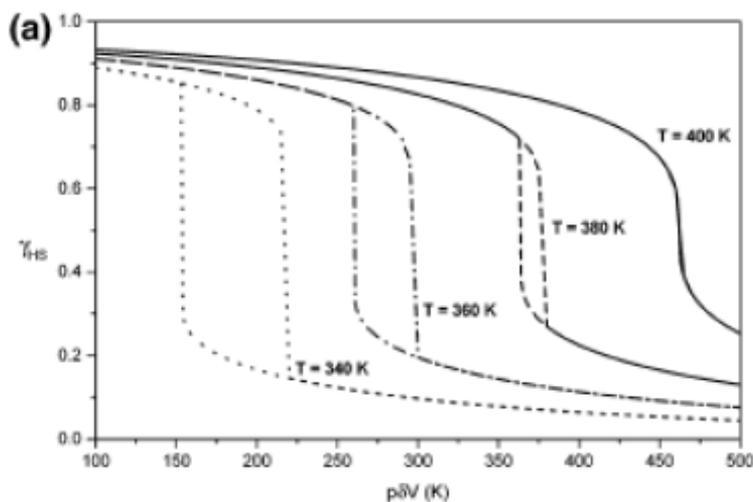
$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta^0}{k_B \log r} + P \cdot \frac{\Delta V}{\Delta S} = T_{\frac{1}{2}}^0 + P \cdot \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (3.66)$$

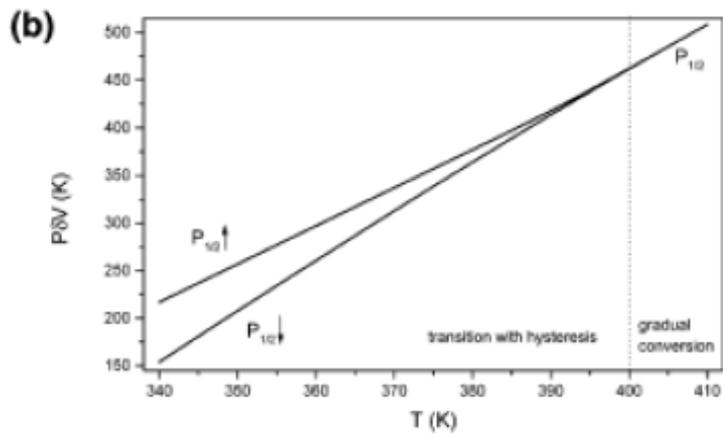
avec  $T_{\frac{1}{2}}^0$ , la température critique du composé à conversion de spin sous la pression atmosphérique.

La pression critique  $P_{\frac{1}{2}}$  à la température  $T$  est définie par  $\langle \sigma \rangle(T)_{P_{\frac{1}{2}}} = 0$ , d'où on obtient :

$$P_{\frac{1}{2}} = \left(T - T_{\frac{1}{2}}^0\right) \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (3.67)$$

Nous remarquons, que la pression augmente la température critique, donc il favorise l'état  $BS$ .





**Figure 3.4 (a)** – Courbes de la transition de spin, induites par la pression, calculées à des températures différentes avec ( $\frac{gHS}{gBS} = 100$ ,  $\Delta = 1380K$  et  $J = 400K$ ).

**(b)** – Variation de  $P_{\frac{1}{2}}$  comme fonction de  $T$  pour les mêmes valeurs des paramètres [35].

# Chapitre 4 : Modèle de type Ising pour les molécules binucléaires

Un composé à conversion de spin binucléaire est formé à base de molécules chacune d'entre elles contient deux centres métalliques entourés par les atomes qui formes le ligand. Ainsi, pour étudier les différents types d'interactions, nous avons utilisé le modèle de type Ising avec et sans vibrations.

## 4-1-Modèle de type Ising pour les molécules binucléaires (sans vibrations)

L'hamiltonien d'une molécule binucléaire symétrique avec leur centres métalliques appartiennent à deux sous réseaux différent ( $A$ ) et ( $B$ ) et lorsque les termes qui représentent les interactions intermoléculaires sont traités dans le cadre de l'approximation de champ moyen et le terme qui représente les interactions intramoléculaires est traité exactement, en omettant les vibrations s'écrit [36] :

$$H_i = \frac{\Delta}{2} (\sigma_A^i + \sigma_B^i) + J (\sigma_A^i \langle \sigma_A \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} \sigma_A^i \sigma_B^i + J' (\sigma_A^i \langle \sigma_B \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_A \rangle) \quad (4.1)$$

où  $J = J_{AA} = J_{BB} < 0$  : interactions intra sous-réseaux.

$J^{\wedge} = J_{AB}^{intermol} < 0$  : interactions inter sous-réseaux pour les centres métalliques appartenant aux molécules différentes.

$J_{AB} > 0$  : interactions intra-moléculaires.

Donc l'hamiltonien d'un système qui contient  $N$  molécules est :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (4.2)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est :

$$Z = Tr e^{-\beta H} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (4.3)$$

où  $r$  représente tous les états possibles du système. Dans notre cas, nous avons un système qui contient  $N$  molécules identiques d'où :

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = (Z_i)^N \quad (4.4)$$

avec

$$Z_i = \sum_{r_i} e^{-\beta E_{r_i}} \quad (4.5)$$

où  $Z_i$  est la fonction de partition de la molécules ( $i$ ) et  $r_i$  représente tous les états possibles de cette molécule. Dans ce cas, nous avons :

$$\begin{aligned} Z_i = & g_{BS}^2 \exp \{ -\beta [ -\Delta + J ( -\langle \sigma_A \rangle - \langle \sigma_B \rangle ) + J_{AB} + J^{\wedge} ( -\langle \sigma_B \rangle - \langle \sigma_A \rangle ) ] \} \\ & + g_{BS} g_{HS} \exp \{ -\beta [ J ( \langle \sigma_A \rangle - \langle \sigma_B \rangle ) - J_{AB} + J^{\wedge} ( \langle \sigma_B \rangle - \langle \sigma_A \rangle ) ] \} \\ & + g_{HS}^2 \exp \{ -\beta [ \Delta + J ( \langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle ) + J_{AB} + J^{\wedge} ( \langle \sigma_B \rangle + \langle \sigma_A \rangle ) ] \} \end{aligned} \quad (4.6)$$

avec  $g_{BS}$  et  $g_{HS}$  sont respectivement le degré de dégénérescence de l'état  $BS$  et  $HS$  de la molécule.

Dans le même cadre, les équations du champ moyen (l'aimantation) déduisent de

l'hamiltonien précédent, s'écrivent :

$$\langle \sigma_A \rangle = \frac{-\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] - 2r \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J - J')n) + r^2 \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + r^2 \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]} \quad (4.7)$$

$$\langle \sigma_B \rangle = \frac{-\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J - J')n) + r^2 \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + r^2 \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]} \quad (4.8)$$

où  $m = \langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle$  et  $n = \langle \sigma_A \rangle - \langle \sigma_B \rangle$  et  $r = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ .

Dans l'état haut spin ( $HS$ ), la fraction des molécules  $n_{HS}$  est :

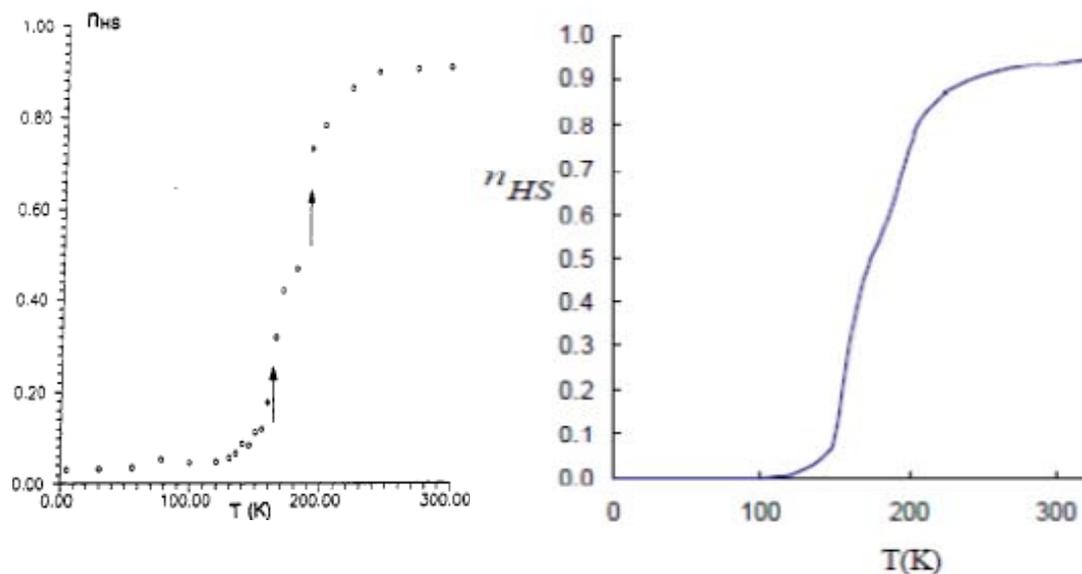
$$n_{HS} = \frac{1}{2} \left( n_{HS}^{(A)} + n_{HS}^{(B)} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) \right) \quad (4.9)$$

avec  $n_{HS}^{(A)}$  et  $n_{HS}^{(B)}$  sont respectivement les fractions des molécules en état  $HS$  dans les sous-réseaux ( $A$ ) et ( $B$ ).

A titre d'exemple, nous reprenons la molécule  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2$  *bpym*. L'ajustement du taux de fraction  $n_{HS}$  aux résultats expérimentaux, donne le tableau des valeurs ajustées suivant [11] (figure 4.1) :

$\Delta(K)$	$(J - J')(K)$	$J_{AB}(K)$	$r$
778	+283	+122	84

**Tableau 01** – Valeurs des paramètres utilisés dans l'ajustement [11].



**Figure 4.1** – Courbes de la fraction  $n_{HS}$  expérimentale et ajustée pour la molécule  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2 bpym$  [11].

La température d'équilibre  $T_{eq}$  est donnée par :

$$T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln r}. \quad (4.10)$$

## 4-2-Modèle de type Ising électrovibrationnel pour les molécules binucléaires

### 4-2-1-Hamiltonien du système

Si nous considérons que les vibrations de chaque molécule sont représentées par ( $p$ ) oscillateurs harmoniques indépendants unidimensionnels, l'hamiltonien d'une molécule ( $i$ ) peut s'écrire sous la forme :

$$H_i^{vib} = H_i + \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} \quad (4.11)$$

où  $\sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)}$  est l'hamiltonien représentant l'ensemble des vibrations intra-moléculaires

et  $\mathcal{H}_i^{(j)}$  est l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique ( $j$ ), de fréquences :

$$\begin{aligned}
 \omega_{HHS}^{(j)} &\longrightarrow \text{dans l'état } \longrightarrow |+, +\rangle : (HS - HS) \\
 \omega_{BHS}^{(j)} &\longrightarrow \text{dans l'état } \longrightarrow |\pm, \mp\rangle : \begin{cases} (HS - BS) \\ (BS - HS) \end{cases} \\
 \omega_{BBS}^{(j)} &\longrightarrow \text{dans l'état } \longrightarrow |-, -\rangle : (BS - BS)
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Après l'introduction des vibrations intra-moléculaires, chaque état de la molécule est représenté par un ket  $|\sigma_A^i, \sigma_B^i; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle$  tel que :

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} |+, +; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle &= \sum_{j=1}^p \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_{HHS}^{(j)} |+, +; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle \\
 \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} |\pm, \mp; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle &= \sum_{j=1}^p \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_{BHS}^{(j)} |\pm, \mp; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle \\
 \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} |-, -; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle &= \sum_{j=1}^p \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_{BBS}^{(j)} |-, -; n_1, n_2, \dots, n_p\rangle
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

L'hamiltonien total du système ( $N$  molécules) est :

$$H = \sum_{i=1}^N \left( H_i + \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} \right) = \sum_{i=1}^N H_i + N \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)} \tag{4.14}$$

du fait que toutes les molécules ont les mêmes modes de vibrations.

### 4-2-2-Fonction de partition du système

La fonction de partition dans la statistique de l'ensemble canonique, est donnée par :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_r e^{-\beta E_r} \tag{4.15}$$

où  $r$  représente tous les états possibles du système.

Dans notre cas, nous avons  $N$  molécules identiques, d'où :

$$Z = (Z_i)^N \quad (4.16)$$

avec

$$Z_i = \sum_{r_i} e^{-\beta E_{r_i}} \quad (4.17)$$

où  $Z_i$  est la fonction de partition de la molécule ( $i$ ) et  $r_i$  représente tous les états possibles de cette molécules.

Après une série de calculs, ont obtient :

$$Z_i = \exp(-\beta J_{AB}) \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{Z}_{vib}^{BBS} g_{BS}^2 \exp[\beta(\Delta + (J + J') m)] \\ + \mathbb{Z}_{vib}^{BHS} 2g_{BS} g_{HS} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J') n) \\ + \mathbb{Z}_{vib}^{HHS} g_{HS}^2 \exp[-\beta(\Delta + (J + J') m)] \end{array} \right\} \quad (4.18)$$

avec :  $m = \langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle$  et  $n = \langle \sigma_A \rangle - \langle \sigma_B \rangle$  et,

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}_{vib}^{BBS} &= \prod_{i=1}^p Z_{vib}(\omega_{BBS}^{(i)}, T), \text{ avec } Z_{vib}(\omega_{BBS}^{(i)}, T) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{BBS}^{(i)}\right)} \\ \mathbb{Z}_{vib}^{BHS} &= \prod_{i=1}^p Z_{vib}(\omega_{BHS}^{(i)}, T), \text{ avec } Z_{vib}(\omega_{BHS}^{(i)}, T) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{BHS}^{(i)}\right)} \\ \mathbb{Z}_{vib}^{HHS} &= \prod_{i=1}^p Z_{vib}(\omega_{HHS}^{(i)}, T), \text{ avec } Z_{vib}(\omega_{HHS}^{(i)}, T) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{HHS}^{(i)}\right)} \end{aligned} \quad (4.19)$$

qui sont les contributions des vibrations d'états  $BBS$ ,  $BHS$  et  $HHS$  respectivement dans la fonction de partition du système.

### 4-2-3-Equations de champs moyens

Toujours dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, le champ moyen de spin ou "l'aimantation" est donné par :

$$\langle \sigma \rangle = Tr(\rho \sigma) = \frac{Tr(e^{-\beta H} \sigma)}{Z} \quad (4.20)$$

où  $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$  est la matrice densité.

Les équations de champs moyens sont, donc :

$$\langle \sigma_A \rangle = \frac{-\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] - 2r \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{BHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J - J')n) + r^2 \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{HHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{BHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + r^2 \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{HHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]} \quad (4.21)$$

$$\langle \sigma_B \rangle = \frac{-\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{BHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J - J')n) + r^2 \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{HHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2r \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{BHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + r^2 \frac{\mathbb{Z}_{vib}^{HHS}}{\mathbb{Z}_{vib}^{BBS}} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]} \quad (4.22)$$

avec  $r = \frac{g_{HS}}{g_{BS}}$ .

D'où la fraction des molécules en état  $HS$  :

$$\begin{aligned} n_{HS} &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) \right) \quad (4.23) \\ &= \frac{g_{BS} g_{HS} \mathbb{Z}_{vib}^{BHS} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + g_{HS}^2 \mathbb{Z}_{vib}^{HHS} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{g_{BS}^2 \mathbb{Z}_{vib}^{BBS} \exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + 2g_{BS} g_{HS} \mathbb{Z}_{vib}^{BHS} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + g_{HS}^2 \mathbb{Z}_{vib}^{HHS} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]} \end{aligned}$$

### 4-2-4-Effet sur la température d'équilibre dû aux vibrations intramoléculaires

On peut déterminer la température d'équilibre  $T_{eq}$  à partir de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  (sans contraintes imposées sur  $J, J'$  et  $J_{AB}$ ) :

$$K_{eq} = \frac{n_{HS}}{n_{BS}} = \frac{n_{HS}}{1 - n_{HS}} \quad (4.24)$$

On obtient :

$$K_{eq} = \frac{\frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{Z_{vib}^{BHS}}{Z_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{Z_{vib}^{HHS}}{Z_{vib}^{BBS}} \exp[-\beta(\Delta + (J + J')m)]}{\exp[\beta(\Delta + (J + J')m)] + \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{Z_{vib}^{BHS}}{Z_{vib}^{BBS}} \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J - J')n)} \quad (4.25)$$

Par définition  $T_{eq} = T(K_{eq} = 1) = T(n_{HS} = \frac{1}{2})$ ,

d'où, on obtient :

$$T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{Z_{vib}^{HHS}}{Z_{vib}^{BBS}}} \right)} \quad (4.26)$$

Dans l'approximation de haute température-basses fréquences,  $k_B T_{eq} \gg \hbar \omega_{BBS}^{(i)}$ , nous avons :

$$T_{eq} = \frac{\Delta}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \prod_{i=1}^p \sqrt{\frac{\omega_{BBS}^{(i)}}{\omega_{HHS}^{(i)}}} \right)} \quad (4.27)$$

Nous remarquons que :

$-T_{eq}$  est fonction de  $\sqrt{\frac{\omega_{BBS}}{\omega_{HHS}}}$  ce qui est différent du cas des molécules mononucléaires où  $T_{eq}$  est fonction de  $\frac{\omega_{BS}}{\omega_{HS}}$ .

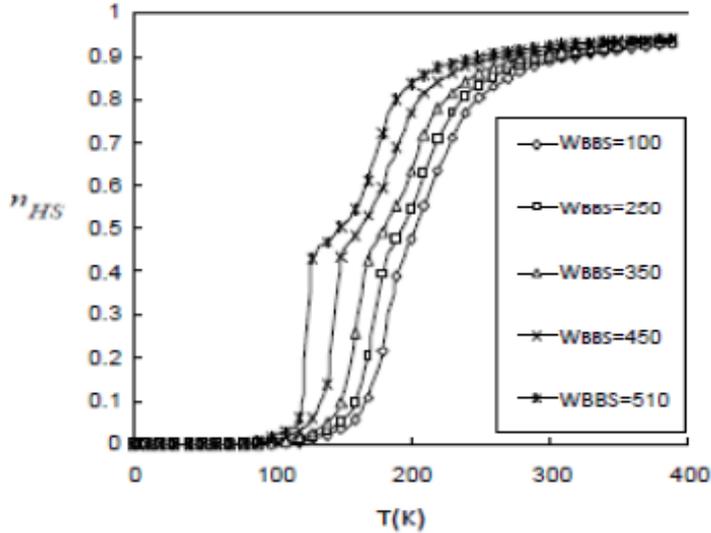
$-T_{eq}$  ne dépend pas de la fréquence des états intermédiaires ( $BS - HS$  ou  $HS - BS$ )  $\omega_{BHS}$ , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par J. A. Real et *al.* dans le modèle inspiré du modèle de Slichter et Drickamer [8].

### 4-2-5-Discussion des résultats

Dans toute la suite, nous avons fixé les paramètres  $J, J'$  et  $J_{AB}$  aux valeurs obtenues pour la molécule binucléaire  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2 bpy m$  en ajustant la courbe  $n_{HS}$  calculée à l'expérimentale et qui sont [11] :  $\Delta J = (J - J') = +283K, J_{AB} = 122K$ . En plus, nous prendrons  $g_{BS} = 1, g_{HS} = 5$  et ce pour les molécules qui ont le Fer comme centre métallique. Nous prendrons aussi  $\omega_{BBS}^{(1)} = \omega_{BBS}^{(2)} = \dots = \omega_{BBS}^{(p)} = \omega_{BBS}$  ;  $\omega_{BHS}^{(1)} = \omega_{BHS}^{(2)} = \dots = \omega_{BHS}^{(p)} = \omega_{BHS}$  ;  $\omega_{HHS}^{(1)} = \omega_{HHS}^{(2)} = \dots = \omega_{HHS}^{(p)} = \omega_{HHS}$ , c'est-à-dire que tous les modes de vibrations ont les mêmes fréquences.

Nous avons donc fait varier les paramètres (les fréquences)  $\omega_{BBS}, \frac{\omega_{BBS}}{\omega_{BHS}}$  et  $\frac{\omega_{BBS}}{\omega_{HHS}}$  dans l'intervalle de température ]0, 400].

Sur la figure 4.2, nous avons tracé le taux  $n_{HS}$  en fonction de la température  $T$  pour plusieurs valeurs de  $\omega_{BBS}$ . Nous constatons que pour les grandes valeurs de  $\omega_{BBS}$  le palier à deux étapes pour la transition de spin manifeste clairement, alors que pour des valeurs moindres la courbe devient abrupte et la température d'équilibre  $T_{eq}$  se déplace vers les hautes températures.

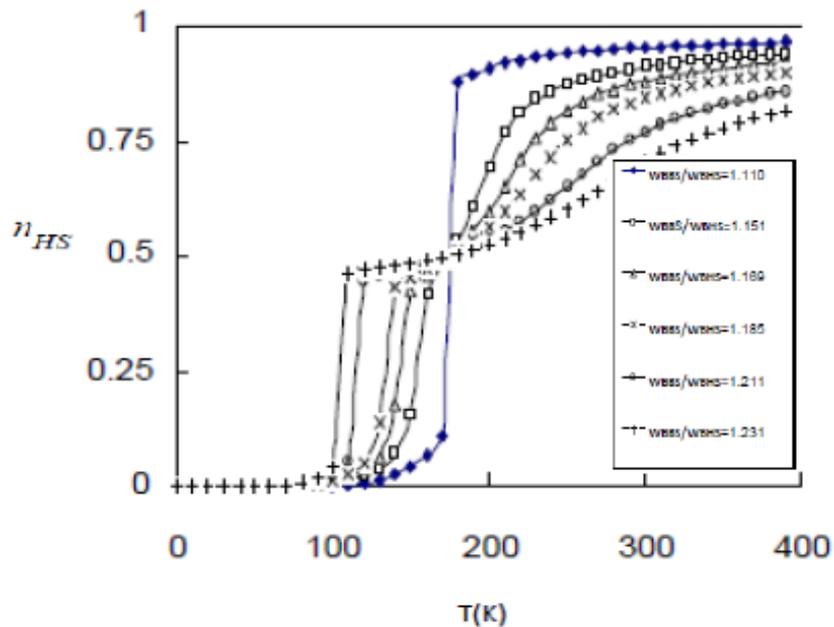


**Figure 4.2** – Evolution de la fraction en HS,  $n_{HS}$  calculée en fonction de la température pour :  $\omega_{BBS} = 100, 250, 350, 450, 510 (K)$  avec  $\omega_{HHS}$  et  $\omega_{BHS}$  sont fixes

$$(\omega_{HHS} < \omega_{BHS} < \omega_{BBS}).$$

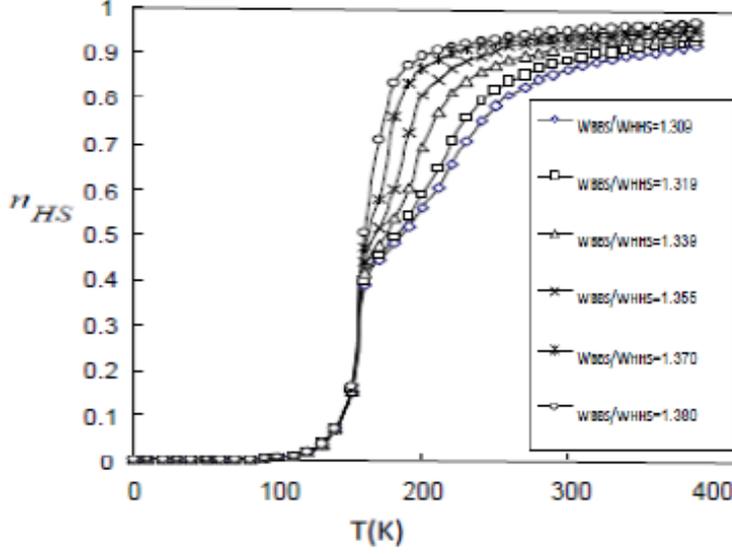
Sur la figure 4.3, nous avons fait varier  $\omega_{BHS}$  pour la fraction  $n_{HS}$ . Nous remarquons que la température d'équilibre est indépendante de  $\omega_{BHS}$ . Ceci, puisque toutes les courbes  $n_{HS}(T)$  pour plusieurs valeurs de  $\omega_{BHS}$  s'interceptent au point  $T_{eq}$  ( $T_{eq} = 175.5K$ ).

Pour la première étape ( $T < T_{eq}$ ), on remarque que la courbe  $n_{HS}(T)$  est abrupte alors que pour la seconde étape ( $T > T_{eq}$ ),  $n_{HS}(T)$  augmente lentement pour les petites valeurs de  $\omega_{BHS}$ . Lorsque  $\omega_{BHS}$  augmente jusqu'à une valeur limite, nous constatons la disparition de la seconde étape.



**Figure 4.3** – Evolution de la fraction en HS,  $n_{HS}$  calculée en fonction de la température pour :  $\frac{\omega_{BBS}}{\omega_{BHS}} = 1.110, 1.151, 1.160, 1.185, 1.211, 1.231$  avec  $\omega_{HHS}$  fixe ( $\omega_{HHS} < \omega_{BHS} < \omega_{BBS}$ ).

Sur la figure 4.4, nous avons tracé  $n_{HS}$  pour plusieurs valeurs de  $\omega_{HHS}$ . Nous constatons que l'effet de celui-ci joue uniquement sur la seconde étape.



**Figure 4.4** – Evolution de la fraction en HS,  $n_{HS}$  calculée en fonction de la température pour :  $\frac{\omega_{BBS}}{\omega_{HHS}} = 1.309, 1.319, 1.339, 1.355, 1.370, 1.380$  avec  $\omega_{BHS}$  fixe ( $\omega_{HHS} < \omega_{BHS} < \omega_{BBS}$ ).

### 4-3-Introduction d'un champ magnétique statique

L'hamiltonien, d'une molécule binucléaire symétrique soumis à un champ magnétique statique d'intensité  $B$  et orienté selon l'axe  $Oz$ , est donné par :

$$\begin{aligned}
 H_i &= \frac{\Delta}{2} (\sigma_A^i + \sigma_B^i) + J (\sigma_A^i \langle \sigma_A \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} \sigma_A^i \sigma_B^i \\
 &\quad + J' (\sigma_A^i \langle \sigma_B \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_A \rangle) + g_L \mu_B (S_{zA}^i + S_{zB}^i) B \\
 &= \frac{\Delta}{2} (\sigma_A^i + \sigma_B^i) + J (\sigma_A^i \langle \sigma_A \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} \sigma_A^i \sigma_B^i + J' (\sigma_A^i \langle \sigma_B \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_A \rangle) \\
 &\quad + g_L \mu_B \left( S_{zA}^B \left( \frac{1 - \sigma_A^i}{2} \right) + S_{zA}^H \left( \frac{1 + \sigma_A^i}{2} \right) + S_{zB}^B \left( \frac{1 - \sigma_B^i}{2} \right) + S_{zB}^H \left( \frac{1 + \sigma_B^i}{2} \right) \right) B
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

avec  $S_{zA}^B, S_{zA}^H, S_{zB}^B$  et  $S_{zB}^H$  prennent les séries des valeurs suivantes :

$$\begin{cases} S_{zA}^B = -s_A^B, -s_A^B + 1, \dots, s_A^B - 1, s_A^B \\ S_{zA}^H = -s_A^H, -s_A^H + 1, \dots, s_A^H - 1, s_A^H \end{cases} \tag{4.29}$$

$$\begin{cases} S_{zB}^B = -s_B^B, -s_B^B + 1, \dots, s_B^B - 1, s_B^B \\ S_{zB}^H = -s_B^H, -s_B^H + 1, \dots, s_B^H - 1, s_B^H \end{cases} \quad (4.30)$$

avec  $s_A^B, s_A^H, s_B^B$  et  $s_B^H$  sont, respectivement, les spins des centres métalliques  $A$  et  $B$  aux états  $BS$  et  $HS$ .

L'hamiltonien total d'un système qui contient  $N$  molécules et qui est soumis au champ  $\vec{B}$  est :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (4.31)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est :

$$Z = Tr (e^{-\beta H}) = (Z_i)^N \quad (4.32)$$

avec

$$Z_i = Tr (e^{-\beta H_i}) \quad (4.33)$$

Du fait de la symétrie des molécules binucléaires utilisées, les nombres quantiques de spin sont tels que :  $s_A^B = s_B^B = s^B$  et  $s_A^H = s_B^H = s^H$ ,  $Z_i$  devient :

$$Z_i = \exp(-\beta J_{AB}) \left\{ \begin{array}{l} g_{BBS}^{Vib} \frac{\sinh^2(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B))}{\sinh^2(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B))} \exp[\beta(\Delta + (J+J')m)] \\ + 2g_{BHS}^{Vib} \frac{\sinh(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B))}{\sinh(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B))} \frac{\sinh(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B))}{\sinh(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B))} \\ \times \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J-J')n) \\ + g_{HHS}^{Vib} \frac{\sinh^2(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B))}{\sinh^2(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B))} \exp[-\beta(\Delta + (J+J')m)] \end{array} \right\} \quad (4.34)$$

avec  $g_L$  le facteur de Landé ;  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ;  $g_{BBS}^{Vib}$ ,  $g_{BHS}^{Vib}$  et  $g_{HHS}^{Vib}$  sont les dégénérescences vibrationnelles des états  $BBS$ ,  $BHS$  et  $HHS$  respectivement.

Les équations de champs moyens déduisent de l'hamiltonien du système sont :

$$\langle \sigma_A \rangle = \exp(-\beta J_{AB}) \left\{ \begin{array}{l} -g_{BBS}^{Vib} \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \exp[\beta(\Delta + (J+J')m)] \\ -2g_{BHS}^{Vib} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \\ \times \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J-J')n) \\ +g_{HHS}^{Vib} \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \exp[-\beta(\Delta + (J+J')m)] \end{array} \right\} / Z_i \quad (4.35)$$

$$\langle \sigma_B \rangle = \exp(-\beta J_{AB}) \left\{ \begin{array}{l} -g_{BBS}^{Vib} \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \exp[\beta(\Delta + (J+J')m)] \\ +2g_{BHS}^{Vib} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \\ \times \exp(2\beta J_{AB}) \sinh(\beta(J-J')n) \\ +g_{HHS}^{Vib} \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \exp[-\beta(\Delta + (J+J')m)] \end{array} \right\} / Z_i \quad (4.36)$$

La température d'équilibre  $T_{eq}$  du système que l'on peut déduire à partir de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  qui est donnée par :

$$K_{eq} = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \frac{g_{BHS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]}{g_{BBS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]} \times \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J-J')n) \\ + \frac{g_{HHS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]}{g_{BBS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]} \times \exp[-\beta(\Delta + (J+J')m)] \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \exp[\beta(\Delta + (J+J')m)] + \frac{g_{BHS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]}{g_{BBS}^{Vib} \left[ \frac{\sinh\left(\frac{\beta}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}{\sinh\left(\frac{\beta}{2}(g_L\mu_B B)\right)} \right]} \\ \times \exp(2\beta J_{AB}) \cosh(\beta(J-J')n) \end{array} \right\}} \quad (4.37)$$

est :

$$T_{eq}(B) = \Delta / \left\{ k_B \ln \left( \sqrt{\frac{g_{HHS}^{Vib} \sinh\left(\frac{\beta_c}{2}((2s^H+1)g_L\mu_B B)\right)}{g_{BBS}^{Vib} \sinh\left(\frac{\beta_c}{2}((2s^B+1)g_L\mu_B B)\right)}} \right) \right\} \quad (4.38)$$

Nous remarquons que  $T_{eq}$  ne dépend pas des dégénérescences électroniques, ni des dégénérescences des états intermédiaires  $g_{BHS}^{Vib}$ . Puisque le champ magnétique lève ce type de dégénérescences.

Nous remarquons aussi que le champ magnétique baisse la température d'équilibre,

donc il favorise l'état  $HS$ .

## 4-4-Introduction de la pression

L'hamiltonien d'une molécule binucléaire symétrique ( $i$ ) soumit à l'effet d'une pression  $p$ , et si son volume subit un changement  $\delta V$  et si on néglige la dépendance des paramètres  $J$ ,  $J'$ ,  $J_{AB}$  et les dégénérescences électroniques et vibrationnelles de la pression, s'écrit :

$$H_i = \frac{1}{2} \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) \right) (\sigma_A^i + \sigma_B^i) + J (\sigma_A^i \langle \sigma_A \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} \sigma_A^i \sigma_B^i + J' (\sigma_A^i \langle \sigma_B \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_A \rangle) \quad (4.39)$$

avec  $(2\Delta^0)$  est l'énergie qui sépare les deux états ( $HHS$ ) et ( $BBS$ ) de la molécule binucléaire.

L'hamiltonien total d'un système qui contient  $N$  molécules sous cette pression  $p$  est :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (4.40)$$

Dans le cadre de la statistique de l'ensemble canonique, la fonction de partition du système est donnée par :

$$Z = (Z_i)^N \quad (4.41)$$

avec

$$Z_i = \exp(-\beta J_{AB}) \left\{ \begin{array}{l} g_{BS}^2 g_{BBS}^{vib} \exp \{ \beta [ \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m ] \} \\ + 2g_{BS} g_{HS} g_{BHS}^{vib} \exp (2\beta J_{AB}) \cosh [ \beta (J - J') n ] \\ + g_{HS}^2 g_{HHS}^{vib} \exp \{ -\beta [ \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m ] \} \end{array} \right\} \quad (4.42)$$

Dans le même cadre, les équations de champs moyens de spin où "l'aimantation"  $\langle \sigma_A \rangle$

et  $\langle \sigma_B \rangle$  sont données par :

$$\langle \sigma_A \rangle = \frac{\left\{ \begin{array}{l} -\exp \left[ \beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] - 2 \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \\ \times \sinh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \exp \left[ \beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] + 2 \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \\ \times \cosh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}} \quad (4.43)$$

$$\langle \sigma_B \rangle = \frac{\left\{ \begin{array}{l} -\exp \left[ \beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] + 2 \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \\ \times \sinh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \exp \left[ \beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] + 2 \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \\ \times \cosh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}} \quad (4.44)$$

et la fraction des molécules en état  $HS$ ,  $n_{HS}$  est :

$$n_{HS} = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \cosh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \\ \times \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \exp \left[ \beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] + 2 \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \frac{g_{BHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp (2\beta J_{AB}) \\ \times \cosh (\beta (J - J') n) + \frac{g_{HS}^2}{g_{BS}^2} \frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}} \exp \left[ -\beta \left( \Delta^0 + p \left( \frac{1}{2} \delta V \right) + (J + J') m \right) \right] \end{array} \right\}} \quad (4.45)$$

La température d'équilibre  $T_{eq}$  et la pression de transition (où critique)  $p_{\frac{1}{2}}$  sont définient respectivement par :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{HS} (T_{eq}, p) = \frac{1}{2} \\ n_{HS} \left( T, p_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad (4.46)$$

d'où on obtient :

$$T_{eq} = \frac{\Delta^0}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}}} \right)} + \frac{\frac{1}{2} p \cdot \delta V}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}}} \right)} = T_{eq}^0 + \frac{\frac{1}{2} p \cdot \delta V}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}}} \right)} \quad (4.47)$$

$$P_{\frac{1}{2}} = T \cdot \frac{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}}} \right)}{\frac{1}{2} \delta V} - \frac{\Delta^0}{\frac{1}{2} \delta V} = (T - T_{eq}^0) \frac{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \sqrt{\frac{g_{HHS}^{vib}}{g_{BBS}^{vib}}} \right)}{\frac{1}{2} \delta V} \quad (4.48)$$

avec  $T_{eq}^0$  est la température d'équilibre sous pression atmosphérique.

Puisque les dégénérescences électroniques et vibrationnelles de l'état  $HS$  sont toujours supérieurs à celles de l'état  $BS$ , donc la pression augmente la température d'équilibre, c'est-à-dire il favorise l'état  $BS$ .

# Chapitre 5 : Transition de spin thermique gouvernée par les vibrations moléculaires

L'étude expérimentale de la conversion de spin dans le complexe  $[Fe^{II}(TRIM)_2]F_2$  et l'analyse des résultats obtenus via le modèle de type Ising électrovibrationnel montrent clairement que la conversion de l'état de spin, dans ce complexe, est entièrement gouvernée par les vibrations moléculaires [28].

## 5-1-Cas équi-énergie de molécules mononucléaires

Le cas équi-énergie est réalisé lorsque les énergies des états fondamentaux des phases  $BS$  et  $HS$  de la molécule à conversion de spin sont très proches. Nous avons vu, dans le cadre du modèle de type Ising, que l'hamiltonien d'une molécule mononucléaire avec vibrations intramoléculaires représentées par ( $p$ ) oscillateurs harmoniques indépendants et unidimensionnels, dans l'approximation de champ moyen, s'écrit :

$$H_i = \frac{\Delta}{2}\sigma_i + J\sigma_i \langle \sigma \rangle + H_i^{vib} \quad (5.1)$$

$H_i^{vib}$  représente les vibrations de la molécule.

Les valeurs propres de  $H_i$  sont :

Dans le cas  $BS$  :

$$E_i^{BS} = -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle + \sum_{j=1}^p \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{BS}^{(j)} ; \quad n_j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

Dans le cas  $HS$  :

$$E_i^{HS} = \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle + \sum_{j=1}^p \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{HS}^{(j)} ; \quad n_j = 0, 1, 2, \dots \quad (5.3)$$

avec  $\omega_{BS}$  et  $\omega_{HS}$  sont les fréquences des vibrations intramoléculaires dans les états  $BS$  et  $HS$  respectivement.

Si on considère que tous les modes de vibrations ont les mêmes fréquences, l'énergie de l'état fondamental du cas  $BS$  est donc :

$$E_0^{BS} = -\frac{\Delta}{2} - J \langle \sigma \rangle + \frac{p}{2} \hbar \omega_{BS} \quad (5.4)$$

et celle du cas  $HS$  est :

$$E_0^{HS} = \frac{\Delta}{2} + J \langle \sigma \rangle + \frac{p}{2} \hbar \omega_{HS} \quad (5.5)$$

Le cas équi-énergie est réalisé lorsque les énergies  $E_0^{BS}$  et  $E_0^{HS}$  sont très proches :

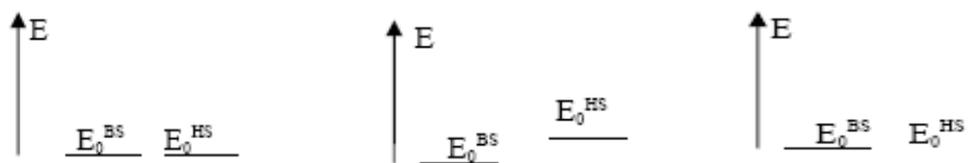
$$E_0^{BS} \approx E_0^{HS} \quad (5.6)$$

De (5.2) et (5.3), en tenant compte de cette approximation, on tire :

$$\Delta + 2J \langle \sigma \rangle - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BS} - \omega_{HS}) \approx 0 \quad (5.7)$$

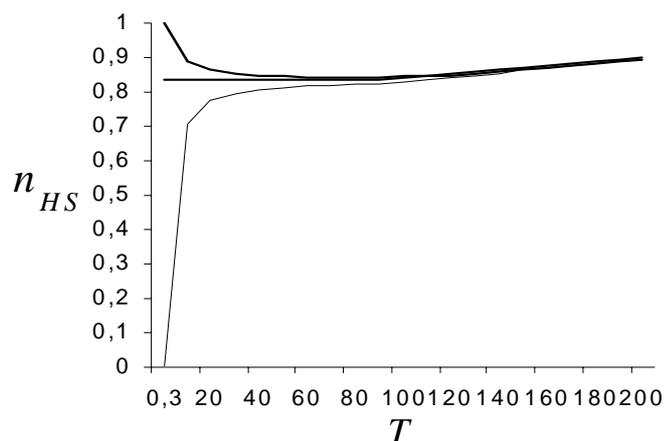
Ce qui conduit à trois cas différents :

$$\begin{aligned}
 1^{er} \text{ cas} & : E_0^{BS} = E_0^{HS} & (5.8) \\
 2^{ème} \text{ cas} & : E_0^{BS} < E_0^{HS} \\
 3^{ème} \text{ cas} & : E_0^{BS} > E_0^{HS}
 \end{aligned}$$



**Figure 5.1** – Schéma de la position des niveaux d'énergie dans le cas équi-énergie de molécules mononucléaires.

L'allure de courbe de la fraction  $n_{HS}$ , dans ces trois cas, est illustré sur la figure 5.2 ci-dessous :



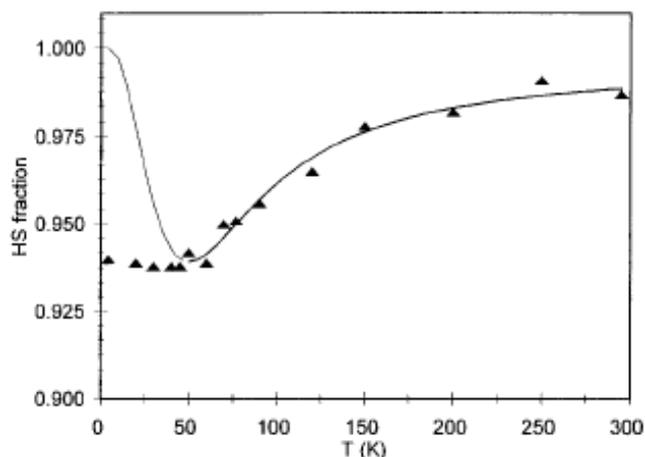
**Figure 5.2** – Allure de la courbe de la fraction  $n_{HS}(T)$  dans le cas équi-énergie de molécules mononucléaires, les valeurs des paramètres du modèle de type Ising sont :

$$\Delta = 990K, J = 0K, \frac{\omega_{BS}}{\omega_{HS}} = 1.25, g_{HS} = 5, g_{BS} = 1 \text{ et } p = 15.$$

Les vibrations moléculaires jouent donc un rôle décisif, à basse température, dans le phénomène de conversion de spin lorsque les énergies des états fondamentaux des

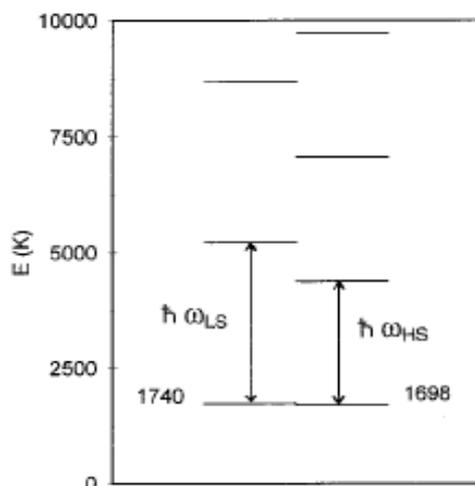
cas  $BS$  et  $HS$ ,  $E_0^{BS}$  et  $E_0^{HS}$ , sont très proches (cas équi-énergie), puisque les vibrations moléculaires peuvent rendre l'état  $HS$  l'état fondamental, c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie, ce qui inverse l'allure de la courbe de la fraction en état  $HS$ . En effet  $n_{HS}(T)$  dépend à basse température de la position relative des énergies  $E_0^{BS}$  et  $E_0^{HS}$ .

Le complexe  $[Fe^{II}(TRIM)_2]F_2$  est le premier exemple de conversion de spin gouvernée par les vibrations moléculaires [28], la figure 5.3 montre l'ajustement des courbes expérimentales et celui calculées via le modèle de type Ising électrovibrationnel pour ce composé.



**Figure 5.3** – Courbes expérimentales et calculées de la fraction  $n_{HS}(T)$  du composé  $[Fe^{II}(TRIM)_2]F_2$  [28, 37].

Le schéma des niveaux d'énergie du composé (Figure 5.4) [37, 32], montre que le niveau d'énergie de l'état fondamental  $HS$  se trouve sous celui de l'état fondamental du cas  $BS$  à une énergie  $\sim 43K$  ( $30cm^{-1}$ ).



**Figure 5.4** – Schéma des niveaux d'énergie du composé  $[Fe^{II}(TRIM)_2]F_2$  [37, 32].

Un peu plus tard, un second exemple des complexes à conversion de spin gouvernée par les vibrations moléculaires a été annoncé [38], c'est le composé  $[Fe^{II}(3 - MeO, 5 - NO_2 - Sal - N(1, 10)NMe(4, 7))]$ .

## 5-2-Cas équi-énergie de molécules binucléaires

L'hamiltonien d'une molécule binucléaire symétrique dans le modèle de type Ising électrovibrationnel à deux sous-réseaux s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_i^{vib} = & \frac{\Delta}{2} (\sigma_A^i + \sigma_B^i) + J (\sigma_A^i \langle \sigma_A \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} \sigma_A^i \sigma_B^i \\
 & + J' (\sigma_A^i \langle \sigma_B \rangle + \sigma_B^i \langle \sigma_A \rangle) + \sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)}
 \end{aligned} \quad (5.9)$$

$\sum_{j=1}^p \mathcal{H}_i^{(j)}$  est le terme qui représente les vibrations intramoléculaires de la molécule ( $i$ ).

Les énergies des états fondamentaux des cas  $BBS$ ,  $BHS$  et  $HHS$  sont données par

les expressions :

$$\begin{aligned}
 E_0^{BBS} &= -\Delta - (J + J') (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} + \frac{p}{2} \hbar \omega_{BBS} \\
 E_0^{BHS, HBS} &= \mp (J - J') (\langle \sigma_A \rangle - \langle \sigma_B \rangle) - J_{AB} + \frac{p}{2} \hbar \omega_{BHS} \\
 E_0^{HHS} &= \Delta + (J + J') (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) + J_{AB} + \frac{p}{2} \hbar \omega_{HHS}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Le cas équi-énergie est réalisé dans ce type de molécules lorsque les énergies  $E_0^{BBS}$ ,  $E_0^{BHS}$  et  $E_0^{HHS}$  sont très proches, soient lorsque  $J = J'$  :

-Pour  $E_0^{BBS} \approx E_0^{BHS}$ , nous avons :

$$\Delta + 2J (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) - 2J_{AB} - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BBS} - \omega_{BHS}) \approx 0 \tag{5.11}$$

-Pour  $E_0^{BBS} \approx E_0^{HHS}$ , nous avons :

$$2\Delta + 4J (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BBS} - \omega_{HHS}) \approx 0 \tag{5.12}$$

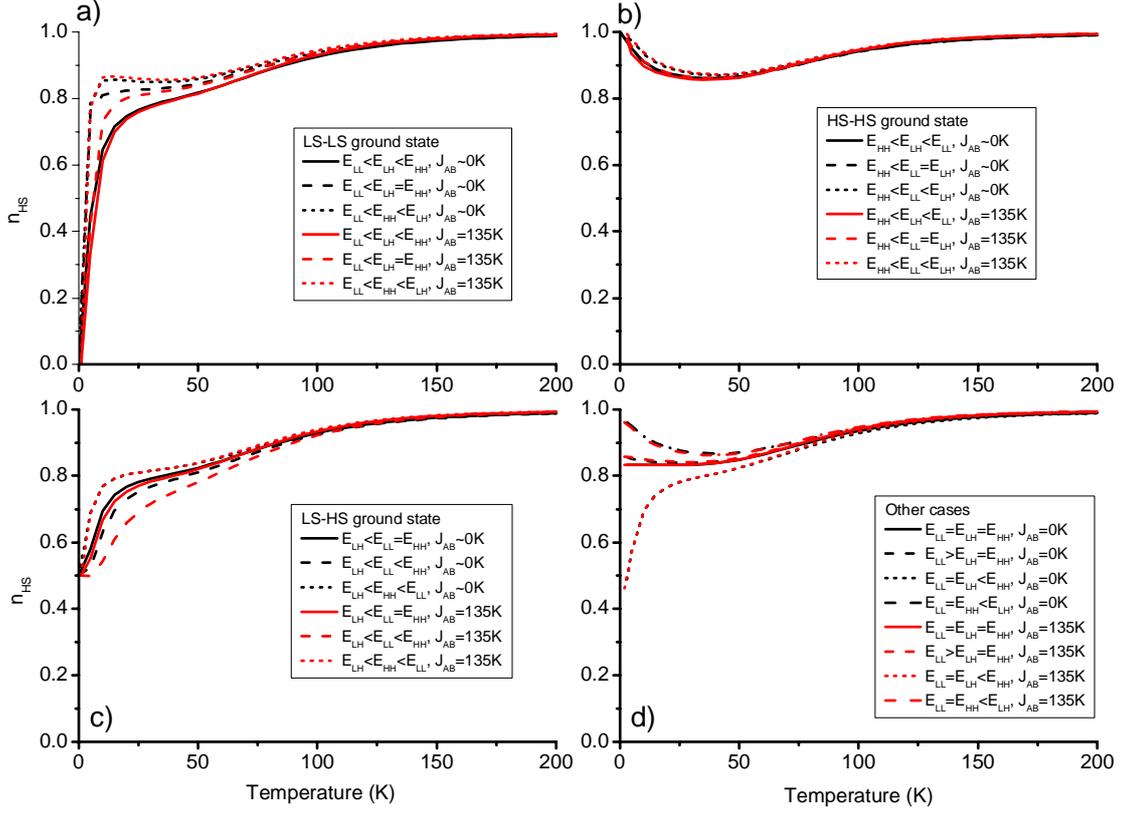
-Pour  $E_0^{HHS} \approx E_0^{BHS}$ , nous avons :

$$\Delta + 2J (\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle) + 2J_{AB} - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BHS} - \omega_{HHS}) \approx 0 \tag{5.13}$$

Dans le cas particulier  $J = J' = 0$ , les relations ci-dessus deviennent :

$$\begin{aligned}
 \Delta - 2J_{AB} - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BBS} - \omega_{BHS}) &\approx 0 \\
 2\Delta - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BBS} - \omega_{HHS}) &\approx 0 \\
 \Delta + 2J_{AB} - \frac{p}{2} \hbar (\omega_{BHS} - \omega_{HHS}) &\approx 0
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

La comparaison des énergies  $E_0^{BBS}$ ,  $E_0^{BHS}$  et  $E_0^{HHS}$  donne 13 cas possibles où les courbes de conversion de spin de chaque cas sont illustrées dans la figure(5.5) pour  $J = J' = 0$ .

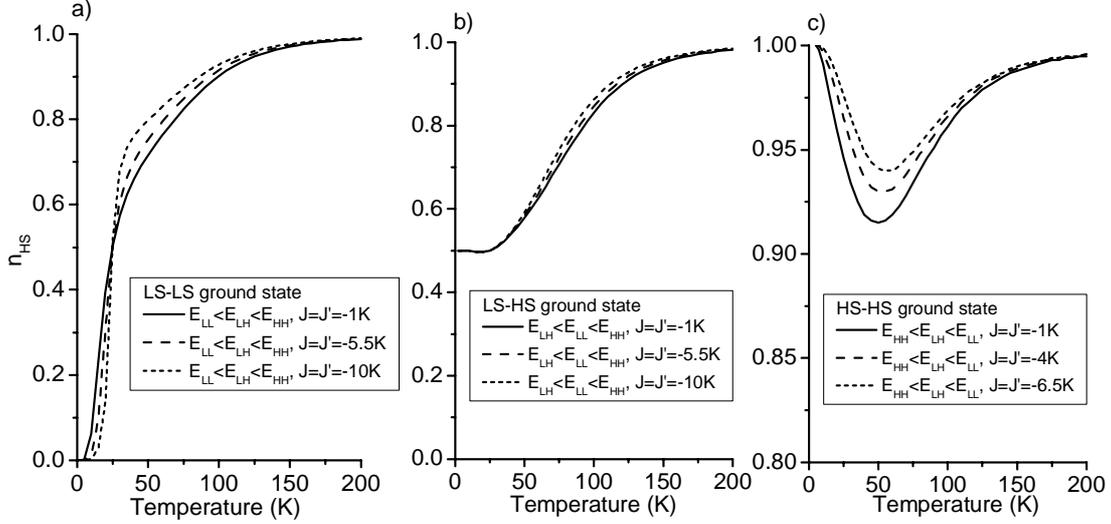


**Figure 5.5** – Courbes de la fraction  $n_{HS}(T)$ , de cas équi-énergie, déterminées à partir des paramètres :

$$\begin{aligned} \Delta &= 1000K, J = J' = 0K, J_{AB} = 0K, g_{HS} = 5, g_{BS} = 1, \omega_{BBS} = 500K, \\ \omega_{BHS} &\approx 367K, \omega_{HHS} \approx 233K \text{ et } p = 15 \text{ (courbes en noir)} \text{ et } \Delta = 1000K, \\ J = J' &= 0K, J_{AB} = 135K, g_{HS} = 5, g_{BS} = 1, \omega_{BBS} = 500K, \omega_{BHS} \approx 403K, \\ \omega_{HHS} &\approx 233K \text{ et } p = 15 \text{ (courbes en rouge)}. \end{aligned}$$

Pour  $J = J' \neq 0$ , nous avons tracé les courbes de conversion qui sont déterminées par des inégalités entre les énergies  $E_0^{BBS}$ ,  $E_0^{BHS}$  et  $E_0^{HHS}$  seulement (les cas déterminés par les égalités sont exclus) puisque ces énergies dépendent de la somme  $(\langle \sigma_A \rangle + \langle \sigma_B \rangle)$  qui évolue avec la température, de ce fait nous ne pouvons assurer, pendant l'évolution du système avec la température, que les inégalités entre les énergies. Les résultats sont illustrés dans la figure(5.6). Les paramètres fixes de ces figures sont  $\Delta = 1000K$ ,  $g_{HS} = 5$ ,  $g_{BS} = 1$  et  $p = 15$  qui est le nombre d'oscillateurs harmoniques représentant les

vibrations intramoléculaires. Ce même nombre coïncide avec le nombre de modes de vibrations d'une structure octaédrique.



**Figure 5.6** – Courbes de la fraction  $n_{HS}$ , obtenues pour plusieurs valeurs  $J = J' \neq 0$ .

a) Les paramètres du calcul sont :  $\Delta = 1000K$ ,  $J_{AB} = 135K$ ,

$g_{HS} = 5$ ,  $g_{BS} = 1$ ,  $\omega_{BBS} = 500K$ ,  $\omega_{BHS} \approx 408K$ ,  $\omega_{HHS} \approx 244K$  et  $p = 15$ .

b) Les paramètres du calcul sont :  $\Delta = 1000K$ ,  $J_{AB} = 135K$ ,

$g_{HS} = 5$ ,  $g_{BS} = 1$ ,  $\omega_{BBS} = 500K$ ,  $\omega_{BHS} \approx 397K$ ,  $\omega_{HHS} \approx 244K$  et  $p = 15$ .

c) Les paramètres du calcul sont :  $\Delta = 1000K$ ,  $J_{AB} = 135K$ ,

$g_{HS} = 5$ ,  $g_{BS} = 1$ ,  $\omega_{BBS} = 500K$ ,  $\omega_{BHS} \approx 399K$ ,  $\omega_{HHS} \approx 226K$  et  $p = 15$ .

### 5-3-Discussion des résultats

Nous discutons dans ce paragraphe les résultats obtenus pour les molécules binucléaires.

Les figure(5.5) montrent des situations différentes autour du cas équi-énergie  $E_0^{BBS} = E_0^{BHS} = E_0^{HHS}$  à partir d'états vibrationnels fondamentaux différents à la température  $T = 0$ , en absence d'interactions intermoléculaires ( $J = J' = 0$ ) [39].

Nous remarquons que  $J_{AB}$  n'a pas d'effets notables sur l'évolution de la fraction  $n_{HS}$  avec la température, puisque nous observons des allures presque similaires que ceux obtenues avec les paramètres  $J_{AB} = 0K$  et  $J_{AB} = 135K$ . A la température  $T = 0K$ ,

l'état fondamental est le seul état de spin peuplé. En plus, à partir d'un état fondamental  $BS - BS$  à la température  $T = 0$  (figure 5.5-a), la plus part des molécules à conversion de spin qui sont chauffées à la température  $T = 25K$  se convertent à l'état  $HS - HS$  puisque à cette intervalle de températures c'est l'énergie interne qui modulera la transition de spin.

Lorsque le système est mit en contact avec un bain thermique, ce sont l'énergie et le terme de l'entropie qui moduleront le phénomène de conversion de spin. De ce fait, à basse température le niveau d'énergie le moins désordonné statistiquement est favorisé, par contre à haute température, le processus sera dominé par l'entropie et donc le niveau d'énergie le plus dégénéré sera le plus stable. L'augmentation en plus de la température mène à une transition complète à  $T = 200K$ . A partir de l'état fondamental  $HS - HS$  et au dessous de  $T = 50K$  (figure 5.5-b), la population progressive du premier niveau excité qui est un niveau  $BS$  conduit à la diminution de la fraction en  $HS$ . Ce régime initial s'arrête lorsque les deux premiers niveaux seront presque équi-peuplés.

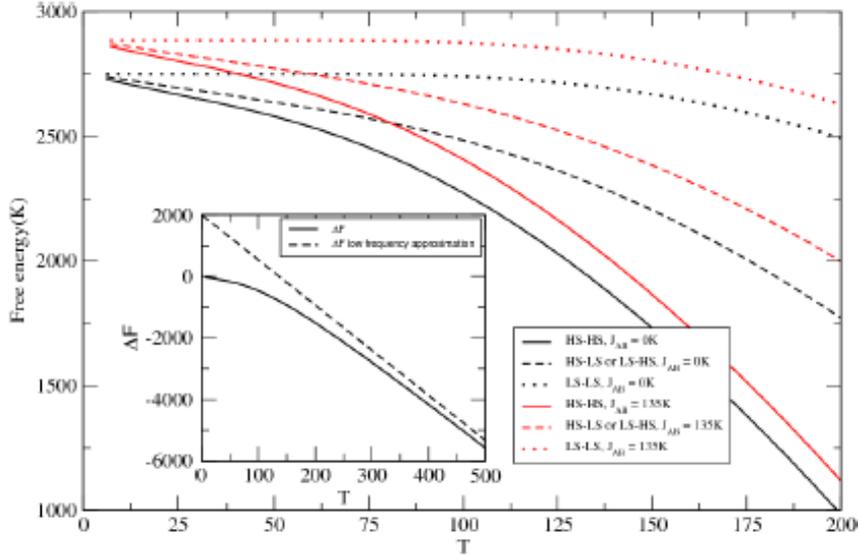
L'augmentation en plus de la température mène au peuplement des états vibrationnels excités qui conduit à l'augmentation de la fraction en  $HS$  dû à la densité élevée des états  $HS$  vibrationnels. Cependant, à partir d'un état fondamental  $BS - HS$  où  $HS - BS$ , l'augmentation de la température mène à un peuplement continu de l'état  $HS - HS$  d'où la fraction en  $HS$  augmente régulièrement (figure 5.5-c).

Il est très important d'analyser la dépendance de l'énergie libre par site des états  $HS - HS$ ,  $HS - BS$  et  $BS - BS$  noté respectivement par  $F_{HHS}$ ,  $F_{HBS}$  et  $F_{BBS}$  dans le cas équi-énergie en absence des interactions intermoléculaires ( $J = J' = 0K$ ) :

$$\begin{aligned}
 F_{HHS} &= \Delta + J_{AB} - k_B T \ln [r^2 \times Z_{vib}^{HHS}] \\
 F_{HBS} &= -J_{AB} - k_B T \ln [2r \times Z_{vib}^{HBS}] \\
 F_{BBS} &= -\Delta + J_{AB} - k_B T \ln [Z_{vib}^{BBS}]
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Les effets des vibrations intramoléculaires sont visibles principalement au dessous de

$T = 50K$  (figure 5.7), où les états  $HS - HS$ ,  $HS - BS$  et  $BS - BS$  sont quasi-dégénérés.



**Figure 5.7** – Evolution thermique de l'énergie libre des trois états différents de spin sans (courbes en noir) et avec (courbes en rouge) interactions intramoléculaires dans le cas  $E_0^{BBS} = E_0^{BHS} = E_0^{HHS}$ . L'insert représente la dépendance thermique de la différence d'énergie libre  $\Delta F$  entre les états de spin  $HS - HS$  et  $BS - BS$  sans interactions intermoléculaires ( $J = J' = 0K$ ). (traitement exact : ligne pleine ; approximation de basse fréquence : ligne discret) [39].

L'augmentation de la température rend la phase  $HS - HS$  plus stable et l'énergie libre du modèle de type Ising vibrationnel tend vers celle du modèle de type Ising standard où les dégénérescences d'origine vibrationnelles sont considérées comme un facteur constant (figure 5.7 insert), approximation de basse fréquences  $\hbar\omega \ll k_B T$ ).

Nous avons mentionné le faible effet de  $J_{AB}$  sur la fraction en  $HS$  qui est contraire à ce qui est observé au cours de la transition de spin thermique des complexes binucléaires au cas où la transition n'est pas gouvernée par les vibrations. Particulièrement, les transitions en deux étapes n'ont pas lieu, où le palier est centré autour de  $n_{HS} = 0,5$  lorsqu'on chauffe des molécules initialement à l'état  $BS - BS$  à  $T = 0K$ , en plus le changement de  $J$  et  $J'$  ( $J = J'$ ) n'affecte pas fortement le comportement de la conversion de spin thermique (figure 5.6). La fraction en  $HS$  suit, qualitativement, la même

évolution thermique que dans le cas où les interactions  $J = J^{\wedge}$  sont absents. Notons, que nous ne pouvons pas introduire des grandes valeurs pour  $J$  et  $J^{\wedge}$  et ce pour assure la convergence du calcul dans le modèle ; et pour que les équations du cas équi-énergie soient vérifiées. Les grandes valeurs de  $J$  et  $J^{\wedge}$  correspondent aux matériaux à forte coopérativité où la transition de spin apparait dans une intervalle de température très réduite. A ce niveau, il faut modifie le modèle électrovibrationnel par l'addition du couplage entre vibrations moléculaires et interactions intermoléculaires [27].

Notons que jusqu'à présent aucun composé binucléaire à conversion de spin gouvernée par les vibrations n'a été annoncé.

# Chapitre 6 : Transition de spin photoinduite et modèle de type Ising dynamique

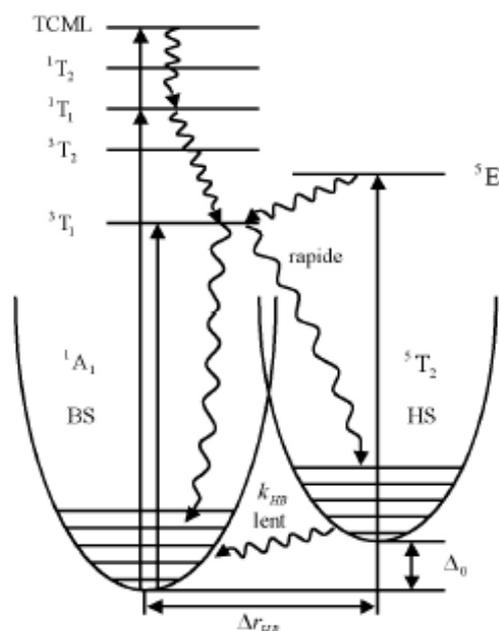
La photoinduction est la technique d'excitation la plus prometteuse des composés à transition de spin, en raison, notamment des applications potentielles dans plusieurs domaines, en particulier celui du stockage de l'information. En effet, la découverte de l'effet LIESST (chap.1) a ouvert l'horizon sur la possibilité de la conception de dispositifs à forte densité de stockage d'information (mémoires).

## 6-1-Transition de spin photoinduite et relaxation

En 1984 Decurtins et *al.* [13] ont mis en évidence la possibilité d'obtenir une transition de l'état  $BS$  vers l'état  $HS$  dans le composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  à l'aide d'une irradiation lumineuse (un laser d'une longueur d'onde  $\lambda = 514nm$ ). Ils observent que la durée de vie de l'état metastable  $HS$  est plus longue à basse température, cette conversion de l'état  $BS$  à un état  $HS$  photoexcité est connue sous le nom de l'effet LIESST.

Le mécanisme de cette conversion s'explique de la façon suivante [40] : lorsqu'en irradiant le composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  dans l'état  $BS$  avec la lumière, les niveaux  $^1T_1$  et  $TCML$  (transfert de charge metal-ligand) se trouvent peuplés. Ces niveaux ont des temps de vie très courts et relaxent rapidement vers l'état fondamental  $^1A_1(BS)$ . Cependant,

comme l'état  $^3T_1$  du champ de ligand a une énergie plus basse que le niveau  $^1T_1$ , un autre chemin de relaxation peut avoir lieu, qui conduit au peuplement de cet état de spin triplet. Des transitions interdites ont également eu lieu, lorsque l'état triplet relaxe, soit vers l'état fondamental  $^1A_1$  soit vers l'état excité  $^5T_2(HS)$  du champ de ligand. Tant que la température est gardée suffisamment basse et que la barrière d'énergie entre les minima des potentiels  $HS$  et  $BS$  n'est pas thermiquement franchie, la relaxation entre les niveaux  $^5T_2$  et  $^1A_1$  s'établit uniquement par l'effet tunnel. La relaxation est alors très lente et la molécule reste piégée pendant longtemps dans l'état  $HS$  (figure 6.1).



**Figure 6.1** – Diagramme simplifié pour l'effet LIESST et reverse-LIESST dans les composés à transition de spin du Fe(II). Les flèches rectilignes indiquent les excitations électroniques et les flèches ondulées montrent les processus de relaxation non émissifs [41].

## 6-2-Modèle de type Ising dynamique

Le premier modèle dynamique pour la conversion de spin est développé par Boukheddaden et *al.* [42], à partir du modèle dynamique d'Ising de Glauber [43], ils trouvent, sur la base des considérations expérimentales, que le choix dynamique de type Arrhenius

est plus approprié que celui de Glauber pour la conversion de spin dans les solides. En premier lieu, le modèle est utilisé dans l'approximation de champ moyen, et il est en bon accord avec les équations dynamiques phénoménologiques notamment l'expression phénoménologique proposée par Hauser et *al.* [44] pour interpréter les courbes de la relaxation des systèmes à transition de spin après une photoexcitation. Il est aussi appliqué aux systèmes sous effets lumineux permanents [45] et à ceux de la conversion à deux étapes [46, 47]. La comparaison des courbes expérimentales et calculées du processus de relaxation des états photo-induits, dans le cas des systèmes à transition de spin fortement coopératifs, montre la limitation de l'approximation de champ moyen et l'importance des effets de corrélation des spins dans les phénomènes de relaxation [47 – 49].

### 6-2-1-Relaxation des états photo-induits d'une molécule mononucléaire et modèle de type Ising dynamique

L'étude de processus hors de l'équilibre de la conversion de spin, à titre d'exemple la photoexcitation, nécessite la formulation d'une équation d'évolution temporelle pour les probabilités des configurations du système. L'approche de Glauber, qui aboutit au modèle dynamique d'Ising de Glauber, est le formalisme le plus souvent utilisé dans les phénomènes de conversion de spin hors d'équilibre, où l'évolution temporelle des probabilités des configurations du système est donnée par une équation maîtresse qui s'écrit sous la forme [42] :

$$\begin{aligned} \frac{dp(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N; t)}{dt} = & - \sum_{i=1}^N W_i(\sigma_i) p(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N; t) \\ & + \sum_{i=1}^N W_i(-\sigma_i) p(\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N; t) \end{aligned} \quad (6.1)$$

avec  $W_i(\sigma_i)$  est la probabilité par unité de temps de transition (taux de transition) de la configuration  $\{\sigma\}$  vers  $\{\sigma'\}$  par le changement de spin  $\sigma_i$  à  $-\sigma_i$ .

A l'équilibre thermodynamique, où la dérivée de  $p(\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N; t)$  est nulle, la

condition de la balance détaillée donne :

$$\frac{W_i(\sigma_i)}{W_i(-\sigma_i)} = \frac{\exp(-\beta E_i \sigma_i)}{\exp(\beta E_i \sigma_i)} \quad (6.2)$$

avec

$$E_i = \Delta - (k_B T/2) \ln g - \sum_j J \sigma_j \quad (6.3)$$

qui est l'énergie de la molécule ( $i$ ) à l'état  $HS$  ( $\sigma_i = +1$ ) obtenue à partir de l'hamiltonien du modèle de type Ising pour un système de ( $N$ ) molécules mononucléaires, qui est donné par :

$$H = \sum_i (\Delta - (k_B T/2) \ln g) \sigma_i - \sum_{\langle i,j \rangle} J \sigma_i \sigma_j \quad (6.4)$$

$g$  est le rapport entre les dégénérescences de l'état  $HS$  et l'état  $BS$ .

L'équation de  $W_i(\sigma_i)$  ne permet que de déterminer un rapport des taux de transitions, donc il faut proposer des expressions séparées pour  $W_i(\sigma_i)$  et  $W_i(-\sigma_i)$  qui vérifient l'expression du rapport entre eux. Ceci se fait par un choix dynamique de type Arrhenius au lieu de celui de Glauber, puisque les résultats expérimentaux sont en bon accord avec le premier choix dynamique, qui donne l'expression suivante :

$$W_i(\sigma_i) = \frac{1}{2\tau} \exp(-\beta E_i \sigma_i) = \frac{1}{2\tau} (\cosh \beta E_i - \sigma_i \sinh \beta E_i) \quad (6.5)$$

où  $\frac{1}{2\tau}$  est la fréquence intramoléculaire associée à "la reverse de spin spontanée" et qui donne l'ordre du temps de la dynamique, et qui dépend de la température dûe au processus de l'activation thermique selon la formule [42] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-\beta E_a^{(0)}) \quad (6.6)$$

Ici  $\tau_0$  est une fréquence intrinsèque, qui peut être associée à la fréquence de vibration des sites indépendants en état fondamental et  $E_a^{(0)}$  est une énergie.

L'évolution de la "magnétisation" par site  $m = \langle \sigma_i \rangle$  est donnée par :

$$\frac{d \langle \sigma_i \rangle}{dt} = -2 \langle \sigma_i W_i(\sigma_i) \rangle \quad (6.7)$$

Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, en supposons l'invariance du réseau par translation, l'équation précédente prend la forme :

$$\begin{aligned} \tau_0 \exp(\beta E_a^{(0)}) \frac{dm}{dt} &= \sinh \beta \left( \frac{k_B T}{2} \ln g - \Delta + qJm \right) \\ &\quad - m \cosh \beta \left( \frac{k_B T}{2} \ln g - \Delta + qJm \right) \end{aligned} \quad (6.8)$$

$q$  est le nombre de proches voisins pour chaque site. En termes du taux de la fraction  $HS$ ,  $n_{HS} = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma \rangle)$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\tau_0}{2} \frac{dn_{HS}}{dt} &= (1 - n_{HS}) \exp \left( -\beta \left( E_a^{(0)} + \Delta + qJ - \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right) \exp(2\beta qJn_{HS}) \\ &\quad - n_{HS} \exp \left( -\beta \left( E_a^{(0)} - \Delta - qJ + \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right) \exp(-2\beta qJn_{HS}) \end{aligned} \quad (6.9)$$

A basses températures elle prend la forme :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -\frac{2}{\tau_0} \exp \left( -\beta \left( E_a^{(0)} - \Delta - qJ + \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right) n_{HS} \exp(-2\beta qJn_{HS}) \quad (6.10)$$

Cette expression de l'évolution de  $n_{HS}$ , dans le cas de basses températures, est similaire à l'expression phénoménologique de relaxation après une transition de spin photoinduite proposée par Hauser et *al.* [44] :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -k_{HL}^0(T) n_{HS} \exp(a(T) n_{HS}) \quad (6.11)$$

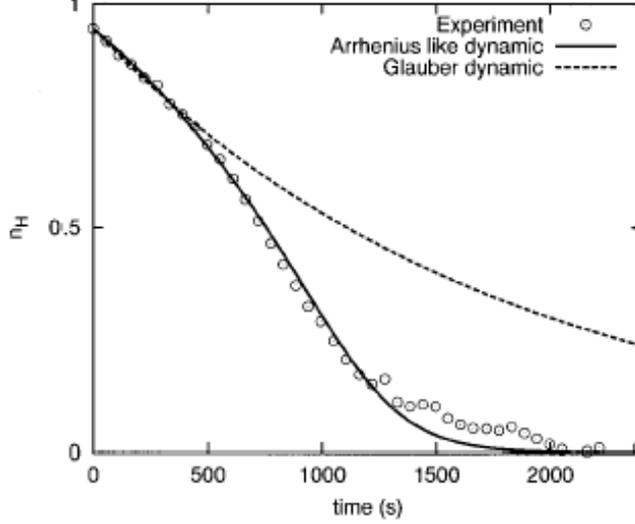
L'identification donne :

$$k_{HL}^0(T) = \frac{2}{\tau_0} \exp \left( -\beta \left( E_a^{(0)} - \Delta - qJ + \frac{k_B T}{2} \ln g \right) \right) \quad (6.12)$$

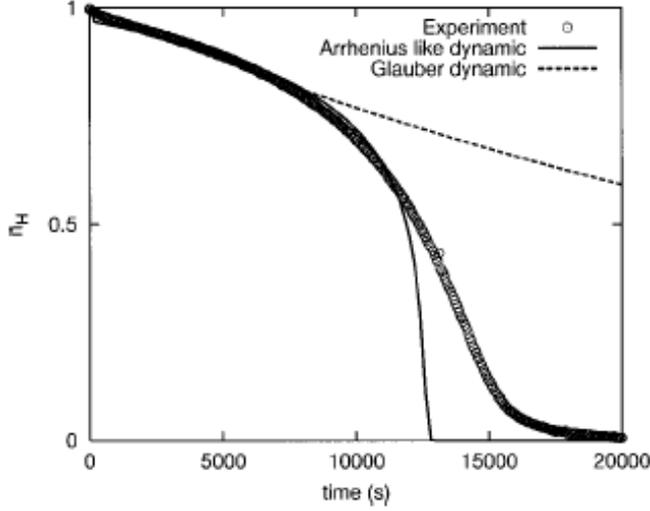
et

$$a(T) = -2\beta qJ \quad (6.13)$$

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de l'évolution de la relaxation du taux  $n_{HS}$  après photoexcitation, à basses températures, dans le cas du composé  $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  est présentée dans les figures 6.2 et 6.3 ci-dessous.



**Figure 6.2** –Relaxation thermique de la fraction HS  $n_{HS}$  en fonction du temps : la courbe de relaxation expérimentale pour le composé  $[Fe_{0.3}Co_{0.7}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  à  $T = 55K$  et les courbes théoriques ajustées avec des choix dynamiques différents. L'ajustement des courbes expérimentale et théorique est plus meilleure dans le cas du choix dynamique de type Arrhenius. Les valeurs des paramètres dans l'équation d'évolution de la fraction HS  $n_{HS}$  qui donne les courbes ajustées sont :  $qJ = 75K$ ,  $\frac{1}{\tau_0} = 550s^{-1}$  (Arrhenius), et  $E_a^{(0)} = 350K$ ,  $\frac{1}{\tau_0} = 1.5s^{-1}$  (Glauber) [42].



**Figure 6.3** –Relaxation thermique de la fraction HS  $n_{HS}$  en fonction du temps : la courbe de relaxation expérimentale pour le composé  $[Fe_{0.5}Co_{0.5}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  à  $T = 45K$  et les courbes théoriques ajustées avec des choix dynamiques différents. Les valeurs des paramètres dans l'équation d'évolution de la fraction HS  $n_{HS}$  qui donne les courbes ajustées sont :  $qJ = 175K, \frac{1}{\tau_0} = 240s^{-1}$  (Arrhenius), et  $E_a^{(0)} = 350K, \frac{1}{\tau_0} = 8s^{-1}$  (Glauber) [42].

L'éloignement progressif de la courbe ajustée du choix dynamique de type Arrhenius est plus important sur cette dernière figure que celui de la figure précédente, cette différence est attribuée à l'importance des effets de corrélations dans les matériaux les plus coopératifs.

### 6-2-2-Relaxation des états photo-induits d'une molécule binucléaire et modèle de type Ising dynamique

L'hamiltonien du modèle de type Ising pour les molécules binucléaires qui reproduit la conversion de spin à deux étapes dans ces molécules est donné par [35, 47] :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i \frac{\Delta_A}{2} \sigma_A^i + \sum_i \frac{\Delta_B}{2} \sigma_B^i + J_1 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_A^i \sigma_A^j + J_1 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_B^j \sigma_B^i + J_2 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_A^i \sigma_B^j \\
 & + J_2 \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sigma_A^j \sigma_B^i + J_{local} \sum_i \sigma_A^i \sigma_B^i
 \end{aligned} \quad (6.14)$$

$J_1, J_2$  représentent les interactions intersites et  $J_{local}$  représente les interactions intrasites. Notons que l'hamiltonien des molécules binucléaires symétriques est obtenus à partir de cet hamiltonien en posant  $\Delta_A = \Delta_B$ .

Dans l'approximation de champ moyen on a :

$$H = \sum_i \left( -E_A \sigma_A^i - E_B \sigma_B^i + J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i - \frac{zJ_1}{2} (m_A^2 + m_B^2) - zJ_2 m_A m_B \right) \quad (6.15)$$

avec

$$\begin{aligned} E_A &= - \left( zJ_1 m_A + z' J_2 m_B + \Delta_A^{eff} \right) \\ E_B &= - \left( z' J_2 m_A + zJ_1 m_B + \Delta_B^{eff} \right) \end{aligned} \quad (6.16)$$

$m_A = \langle \sigma_A^i \rangle$  et  $m_B = \langle \sigma_B^i \rangle$  sont les moyennes des deux spins fictifs ;  $z$  et  $z'$ , les nombres des plus proches voisins,  $\Delta_A^{eff} = \frac{\Delta_A}{2} - (k_B T/2) \ln g_A$  et  $\Delta_B^{eff} = \frac{\Delta_B}{2} - (k_B T/2) \ln g_B$  avec  $g_A$  et  $g_B$  sont les rapports des dégénérescences des états  $HS$  et  $BS$ .

L'équation maîtresse qui donne l'évolution de la probabilité  $p(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t)$ , pour que le système se trouve à la configuration  $(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N)$  à l'instant  $t$ , lorsque chaque site individuel soumis en interaction avec un bain thermique, son état de spin se change spontanément de  $\sigma^i \rightarrow -\sigma^i$  est [47] :

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} p(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t) \\ &= - \sum_{i=1}^N W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \rightarrow -\sigma_A^i, \sigma_B^i) p(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t) \\ & \quad - \sum_{i=1}^N W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \rightarrow \sigma_A^i, -\sigma_B^i) p(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t) \\ & \quad + \sum_{i=1}^N W(-\sigma_A^i, \sigma_B^i \rightarrow \sigma_A^i, \sigma_B^i) p(\sigma_A^1, \dots, -\sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, \sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t) \\ & \quad + \sum_{i=1}^N W(\sigma_A^i, -\sigma_B^i \rightarrow \sigma_A^i, \sigma_B^i) p(\sigma_A^1, \dots, \sigma_A^i, \dots, \sigma_A^N, \sigma_B^1, \dots, -\sigma_B^i, \dots, \sigma_B^N; t) \end{aligned} \quad (6.17)$$

De la condition de la balance détaillée on obtient :

$$\frac{W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow -\sigma_A^i, \sigma_B^i)}{W(-\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, \sigma_B^i)} = \frac{p_e(-\sigma_A^i, \sigma_B^i)}{p_e(\sigma_A^i, \sigma_B^i)} = \frac{\exp(-\beta E_A \sigma_A^i) \exp(\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i)}{\exp(\beta E_A \sigma_A^i) \exp(-\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i)} \quad (6.18)$$

$$\frac{W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, -\sigma_B^i)}{W(\sigma_A^i, -\sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, \sigma_B^i)} = \frac{p_e(\sigma_A^i, -\sigma_B^i)}{p_e(\sigma_A^i, \sigma_B^i)} = \frac{\exp(-\beta E_B \sigma_B^i) \exp(\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i)}{\exp(\beta E_B \sigma_B^i) \exp(-\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i)} \quad (6.19)$$

L'évolution de la "magnétisation" par site  $m_A$ ,  $m_B$  et la fonction de corrélation intrasite  $C(t) = \langle \sigma_A^i \cdot \sigma_B^i \rangle$  sont données par :

$$\frac{d}{dt} m_A(t) = -2 \langle \sigma_A^i W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow -\sigma_A^i, \sigma_B^i) \rangle \quad (6.20)$$

$$\frac{d}{dt} m_B(t) = -2 \langle \sigma_B^i W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, -\sigma_B^i) \rangle \quad (6.21)$$

et

$$\frac{d}{dt} C(t) = -2 \langle \sigma_A^i \sigma_B^i W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow -\sigma_A^i, \sigma_B^i) \rangle - 2 \langle \sigma_A^i \sigma_B^i W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, -\sigma_B^i) \rangle \quad (6.22)$$

Pour résoudre ces équations il faut fixer une expression pour le taux de transition  $W$ , à partir d'un choix dynamique.

Le choix dynamique de type Arrhenius donne :

$$W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow -\sigma_A^i, \sigma_B^i) = k_A [\cosh(\beta E_A) \{1 - \sigma_A^i \tanh(\beta E_A)\}] \exp(\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i) \quad (6.23)$$

$$W(\sigma_A^i, \sigma_B^i \longrightarrow \sigma_A^i, -\sigma_B^i) = k_B [\cosh(\beta E_B) \{1 - \sigma_B^i \tanh(\beta E_B)\}] \exp(\beta J_{local} \sigma_A^i \sigma_B^i) \quad (6.24)$$

Avec  $k_A$  et  $k_B$  sont les taux de réaction qui sont donnés par :  $k_A = \frac{1}{2\tau_0^A} \exp(-\beta E_{act}^{(0)A})$  et  $k_B = \frac{1}{2\tau_0^B} \exp(-\beta E_{act}^{(0)B})$ ,  $E_{act}^{(0)A}$  est la barrière d'énergie intramoléculaire et  $\tau_0$  une fréquence intrinsèque.

Ces dernières expressions nous permis d'écrire :

$$\frac{d}{dt}m_A(t) = k_A \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta J_{local}) \{ \sinh(\beta E_A) - m_A \cosh(\beta E_A) \} \\ + \sinh(\beta J_{local}) \{ C(t) \sinh(\beta E_A) - m_B \cosh(\beta E_A) \} \end{array} \right] \quad (6.25)$$

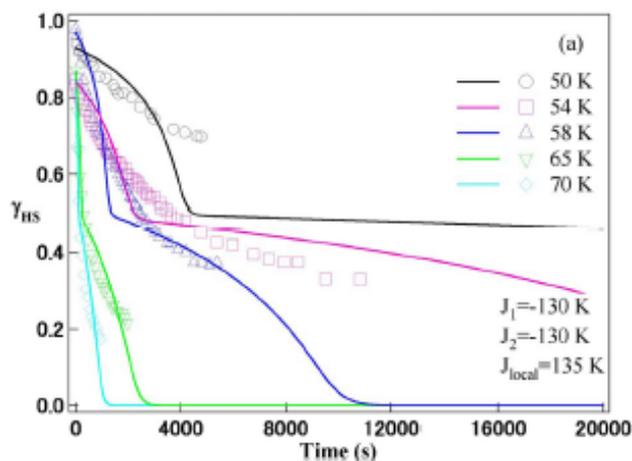
$$\frac{d}{dt}m_B(t) = k_B \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta J_{local}) \{ \sinh(\beta E_B) - m_B \cosh(\beta E_B) \} \\ + \sinh(\beta J_{local}) \{ C(t) \sinh(\beta E_B) - m_A \cosh(\beta E_B) \} \end{array} \right] \quad (6.26)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}C(t) = & k_A \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta J_{local}) \{ m_A \sinh(\beta E_A) - \cosh(\beta E_A) \} \\ + \sinh(\beta J_{local}) \{ m_B \sinh(\beta E_A) - C(t) \cosh(\beta E_A) \} \end{array} \right] \\ & + k_B \left[ \begin{array}{l} \cosh(\beta J_{local}) \{ m_B \sinh(\beta E_B) - \cosh(\beta E_B) \} \\ + \sinh(\beta J_{local}) \{ m_A \sinh(\beta E_B) - C(t) \cosh(\beta E_B) \} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (6.27)$$

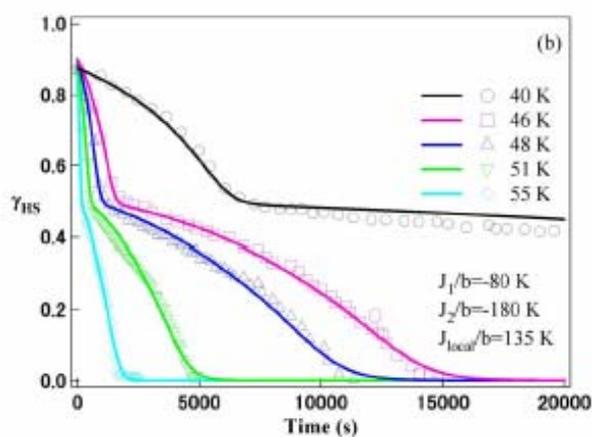
Ces trois équations décrivent les processus de relaxation dans le cas du choix dynamique de type Arrhenius. L'évolution de la fraction en  $HS$ ,  $n_{HS} = \frac{1}{2} + \frac{m_A + m_B}{4}$  et celle des paires en  $HS - BS$ ,  $n_{HB} = \frac{1 - C(t)}{2}$  nous permis d'évaluer l'effet des interactions intra et intermoléculaires dans le processus de relaxation.

Les courbes expérimentales et calculées de la fraction en  $HS$ ,  $n_{HS}$  du processus de relaxation des états photo-induits  $HS - HS$  et  $HS$  dans le cas du composé binucléaire  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2 bpy m$  et de celui de  $Fe(pmd)[Ag(CN)_2][Ag_2(CN)_3]$  et qui ont des transitions en deux étapes, sont montrés ci-dessous.



**Figure 6.4** – Relaxation thermique de la fraction HS en fonction du temps du composé  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2bpym$  : les courbes de relaxation expérimentales obtenues par mesures optiques (cercles) et calculées ajustées avec un choix dynamique de type Arrhenius pour des états initiaux à des températures  $T = 70, 65, 58, 54$  et  $50K$  [47].

Les valeurs des paramètres qui donnent les courbes ajustées dans cette figure sont :  $J_1 = -130K$ ,  $J_2 = -130K$ ,  $J_{local} = 135K$ ,  $\Delta_A = 1014K$ ,  $g_A = 130$ ,  $\frac{1}{\tau_0^A} = 3.3 \times 10^{-4}s^{-1}$ ,  $\Delta_B = 710K$ ,  $g_B = 130$ ,  $\frac{1}{\tau_0^B} = 3.3 \times 10^{-4}s^{-1}$ , et  $E_{act}^{(0)A} = E_{act}^{(0)B} = 1205K$ .



**Figure 6.5** – Relaxation thermique de la fraction HS en fonction du temps du composé  $Fe(pmd)[Ag(CN)_2][Ag_2(CN)_3]$  : les courbes de relaxation expérimentales obtenues par mesures optiques (cercles) et calculées ajustées avec un choix dynamique de type Arrhenius pour des états initiaux à des températures  $T = 55, 51, 48, 46$  et  $40K$  [47].

Les valeurs des paramètres qui donnent les courbes ajustées de la figure précédente sont :  $J_1 = -80K$ ,  $J_2 = -185K$ ,  $J_{local} = 135K$ ,  $\Delta_A = 870K$ ,  $g_A = 100$ ,  $\frac{1}{\tau_0^A} = 1.8 \times 10^{-4}s^{-1}$ ,  $\Delta_B = 1160K$ ,  $g_B = 3160$ ,  $\frac{1}{\tau_0^B} = 8 \times 10^{-4}s^{-1}$ , et  $E_{act}^{(0)A} = 1162K$ ,  $E_{act}^{(0)B} = 999K$ .

# Chapitre 7 : Modèles microscopiques élastiques pour la conversion de spin

Dans les modèles standards de type Ising pour la conversion de spin, le terme, dans l'hamiltonien, qui représente les interactions d'échanges, est un terme phénoménologique, par contre, dans les modèles qui prennent en compte le changement des propriétés élastique du cristal lors de la conversion de spin, ce terme tient ses origines des forces élastiques cristallines qui dépendent de l'état électronique des molécules, parmi ceux, on a le modèle de couplage atome-phonon [21 – 23] où l'interaction entre deux molécules voisines est de type harmonique, avec les valeurs des constantes des forces élastiques dépendant de l'état électronique des deux molécules. Nous avons aussi les modèles élastiques : se sont des modèles qui prennent en considération le changement spatial dans le cristal qu'accompagne la conversion de spin [24]. Il y a aussi des modèles élastiques où les interactions dans l'unité de spin sont représentées par des potentiels intra et intermoléculaires avec des structures qui reflètent l'origine élastique des interactions [25, 26]. Dans ce chapitre nous allons voir en détail le modèle élastique anharmonique, qui est le plus important parmi ces modèles.

## 7-1-Modèle anharmonique bidimensionnel (2D)

W. Nicolazzi et *al.* [24, 50] ont construit un modèle pour la conversion de spin qui prend en compte l'origine élastique des forces coopératives, où l'interaction entre une paire de

molécules voisines dans le cristal qui dépend de leurs états de spin et de la distance qui les sépare, est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones dépendant de spin, ce qui conduit explicitement à des variations locales des interactions associées aux effets locaux induites par les molécules qui changent leur état de spin. Ce modèle, qui utilise deux degrés de liberté couplés, qui sont, le spin et la distance entre sites, est distingué aux autres modèles, par sa capacité de donner une interprétation du mécanisme de la transition du premier ordre via le phénomène de la nucléation et l'agrandissement des domaines de spin (LSD). Ce phénomène est confirmé par des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons.

L'hamiltonien d'un système qui contient un nombre infini de  $N$  molécules à conversion de spin et qui sont assimilées à des sites sur un réseau bidimensionnel, où le système est caractérisé par  $3N$  variables  $(\sigma_1, x_1, y_1, \dots, \sigma_i, x_i, y_i, \dots, \sigma_N, x_N, y_N)$ , dans le modèle anharmonique est donné par [50] :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i + \sum_{\langle i,j \rangle}^N A(\sigma_i, \sigma_j) V_{elast} \left( r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} \right) \quad (7.1)$$

Le premier terme de  $H$  représente le champ de ligand effectif tandis que le deuxième terme représente l'énergie d'interactions. La somme dans l'hamiltonien est restreinte aux paires de premiers voisins  $\langle i, j \rangle$ ,  $r_{\langle i,j \rangle} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$  et  $r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} = \left\| \vec{r}_j^{(0)} - \vec{r}_i^{(0)} \right\|$  sont la distance intersite instantanée et à l'équilibre respectivement pour une paire de sites voisins. La distance d'équilibre du réseau non déformé  $r_{\langle i,j \rangle}^{(0)}$  et le couplage élastique  $A(\sigma_i, \sigma_j)$  entre deux paires de molécules premières voisines sont dépendant de l'état de spin :

$$r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} = \begin{cases} r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} = r_{HS} & ; \text{ si } \sigma_i = \sigma_j = +1 \\ r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} = r_{HB} & ; \text{ si } \sigma_i = -\sigma_j \\ r_{\langle i,j \rangle}^{(0)} = r_{BS} & ; \text{ si } \sigma_i = \sigma_j = -1 \end{cases} \quad (7.2)$$

$$A(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} A_{HS} & ; \text{si } \sigma_i = \sigma_j = +1 \\ A_{HB} & ; \text{si } \sigma_i = -\sigma_j \\ A_{BS} & ; \text{si } \sigma_i = \sigma_j = -1 \end{cases} \quad (7.3)$$

$A(\sigma_i, \sigma_j)$  peut se réécrire sous la forme :

$$A(\sigma_i, \sigma_j) = J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j \quad (7.4)$$

avec

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{(A_{HS} + 2A_{HB} + A_{BS})}{4} \\ J_1 &= \frac{(A_{HS} - A_{BS})}{4} \\ J_2 &= \frac{(A_{HS} - 2A_{HB} + A_{BS})}{4} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Le potentiel d'interaction anharmonique  $V_{elast}$  est de type Lennard-Jones en (6-3) qui est d'une portée finie :

$$V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^{(0)}) = \begin{cases} \left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^{(0)}}{r_{\langle i,j \rangle}}\right)^6 - 2\left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^{(0)}}{r_{\langle i,j \rangle}}\right)^3 & \text{si } r_{\langle i,j \rangle} \leq r_{\max} \\ 0 & \text{si } r_{\langle i,j \rangle} > r_{\max} \end{cases} \quad (7.6)$$

L'introduction du potentiel de Lennard-Jones pour chaque paire de spin conduit à des paramètres de couplages qui sont définis localement, en plus, la dépendance de ces paramètres des degrés de liberté du réseau permet à ces paramètres de fluctuer lorsque le système entre en contact avec un bain thermique.

L'étude de ce système par simulations Monte Carlo se concentre autour de la détermination de l'évolution thermique des moyennes de l'aimantation par site  $\langle \sigma \rangle$  et la distance intersite moyenne  $\langle r \rangle$  qui sont données par :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{N} \right\} \int \prod_{k=1}^N d\vec{r}_k \exp(-\beta H) \quad (7.7)$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \int \prod_{R, k=1}^N d\vec{r}_k \left\{ \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{r_{\langle i,j \rangle}}{M} \right\} \exp(-\beta H) \quad (7.8)$$

La somme, ici, est sur toutes les configurations possibles de spin tandis que l'intégrale est sur tous les vecteurs positions accessibles pour le système.  $Z$  est la fonction de partition ;  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ;  $N$  et  $M$  sont les nombres de sites et de liaisons intersite respectivement.

Les résultats en détails sont dans les références [24, 50], et qui montrent que ce modèle a la particularité d'interpréter le mécanisme de la transition du premier ordre via le phénomène de la nucléation et l'agrandissement des domaines de spin (LSD) qui accompagne la séparation des phases cristallographiques, autrement dit, l'agrandissement des clusters moléculaires.

## 7-2-Modèle anharmonique pour un ensemble de chaînes de spins linéaires (1D)

Soit un système qui contient un nombre infini  $N$  de spins fictifs, et qui sont réparties sur plusieurs chaînes linéaires. Supposant que le potentiel qui représente les interactions entre spins dans une chaîne (interactions intrachaines) est de type Lennard-Jones. En plus, chaque chaîne interagit avec le reste des chaînes du système, ces interactions interchaines nous les traitons dans le cadre de l'approximation de champ moyen, donc elles sont représentées par la moyenne d'un potentiel que nous supposons de type Lennard-Jones. Donc l'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i + A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) V_{elast}(r_i, r_i^{(0)}) \right] + \sum_{(j,k)} B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left\langle V_{elast}(r_j^k, r_j^{k(0)}) \right\rangle \quad (7.9)$$

La somme dans le troisième terme de  $H$  indique qu'on somme sur une paire d'indices  $(j, k)$ , qui désigne un site  $(k)$  qui appartient à la chaîne  $(j)$ .

Le terme  $A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) V_{elast}(r_i, r_i^{(0)})$  représente les interactions intrachaines, entre pre-

miers voisins ( $i$ ) et ( $i + 1$ ), où :

$$A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \begin{cases} A_{HS} & ; r_i^{(0)} = r_{HS} \text{ si } \sigma_i = \sigma_{i+1} = +1 \\ A_{HB} & ; r_i^{(0)} = r_{HB} \text{ si } \sigma_i = -\sigma_{i+1} \\ A_{BS} & ; r_i^{(0)} = r_{BS} \text{ si } \sigma_i = \sigma_{i+1} = -1 \end{cases} \quad (7.10)$$

qu'on peut le réécrire :

$$A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_{i+1}) + J_2\sigma_i\sigma_{i+1} \quad (7.11)$$

Le potentiel  $V_{elast}$  est de type Lennard-Jones :

$$V_{elast}(r_i, r_i^{(0)}) = \begin{cases} \left(\frac{r_i^{(0)}}{r_i}\right)^6 - 2\left(\frac{r_i^{(0)}}{r_i}\right)^3 & \text{si } r_i \leq r_{\max} \\ 0 & \text{si } r_i > r_{\max} \end{cases} \quad (7.12)$$

qu'on peut réécrire :

$$V_{elast}(r_i, r_i^{(0)}) = \left(1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}}\right)^{-6} - 2\left(1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}}\right)^{-3} \quad (7.13)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_i = x_{i+1} - x_i = r_i^{(0)} + q_i \\ r_i^{(0)} = x_{i+1}^{(0)} - x_i^{(0)} \\ q_i = u_{i+1} - u_i \\ u_i = x_i - x_i^{(0)} \\ u_{i+1} = x_{i+1} - x_{i+1}^{(0)} \end{array} \right. \quad (7.14)$$

où  $r_i$  et  $r_i^{(0)}$  sont la distance instantanée et la distance d'équilibre entre les sites ( $i$ ) et ( $i + 1$ ) ;  $x_i$  et  $x_i^{(0)}$  sont la position instantanée et la position d'équilibre du site ( $i$ ) ;  $q_i$  est la variable de distorsion ;  $u_i = x_i - x_i^{(0)}$  est le déplacement du site ( $i$ ) par rapport à la position d'équilibre.

Le terme  $B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \langle V_{elast}(r_j^k, r_j^{k(0)}) \rangle$  représente les interactions interchaines :

$$B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) = \begin{cases} B_{HS} & ; r_j^{k(0)} = r_{HS} \text{ si } \sigma_j^k = \sigma_{j+1}^k = +1 \\ B_{HB} & ; r_j^{k(0)} = r_{HB} \text{ si } \sigma_j^k = -\sigma_{j+1}^k \\ B_{BS} & ; r_j^{k(0)} = r_{BS} \text{ si } \sigma_j^k = \sigma_{j+1}^k = -1 \end{cases} \quad (7.15)$$

qu'on peut le réécrire :

$$B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) = J'_0 + J'_1(\sigma_j^k + \sigma_{j+1}^k) + J'_2 \sigma_j^k \langle \sigma \rangle \quad (7.16)$$

$\langle V_{elast} \rangle$  est la moyenne d'un potentiel de type Lennard-Jones :

$$\langle V_{elast}(r_j^k, r_j^{k(0)}) \rangle = \begin{cases} \left\langle \left( \frac{r_j^{k(0)}}{r_j^k} \right)^6 - 2 \left( \frac{r_j^{k(0)}}{r_j^k} \right)^3 \right\rangle & \text{si } r_j^k \leq r_{\max} \\ 0 & \text{si } r_j^k > r_{\max} \end{cases} \quad (7.17)$$

que l'on peut réécrire :

$$\langle V_{elast}(r_j^k, r_j^{k(0)}) \rangle = \left\langle \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-6} - 2 \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-3} \right\rangle \quad (7.18)$$

avec :

$$\begin{cases} r_j^k = x_{j+1}^k - x_j^k = r_j^{k(0)} + q_j^k \\ r_j^{k(0)} = x_{j+1}^{k(0)} - x_j^{k(0)} \\ q_j^k = u_{j+1}^k - u_j^k \\ u_j^k = x_j^k - x_j^{k(0)} \\ u_{j+1}^k = x_{j+1}^k - x_{j+1}^{k(0)} \end{cases} \quad (7.19)$$

$r_j^k$  et  $r_j^{k(0)}$  sont la distance instantanée et la distance d'équilibre entre deux sites premiers voisins repérés par les paires d'indices  $(j, k)$  et  $(j+1, k)$  et qui appartiennent aux deux chaînes voisines  $(j)$  et  $(j+1)$  respectivement ;  $x_j^k$  et  $x_j^{k(0)}$  sont la position instantanée et la position d'équilibre du site repéré par la paire d'indices  $(j, k)$  ;  $q_j^k$  est la variable de distorsion ;  $u_j^k = x_j^k - x_j^{k(0)}$  est le déplacement du site repéré par la paire d'indices  $(j, k)$  par rapport à la position d'équilibre.

Donc  $H$  prend la forme :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i + A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \left[ \left( 1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^{-6} - 2 \left( 1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^{-3} \right] \right\} \\
 & + \sum_{(j,k)} B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left[ \left\langle \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-6} - 2 \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-3} \right\rangle \right]
 \end{aligned} \quad (7.20)$$

Si on mis le système en contact avec un bain thermique, à l'équilibre thermodynamique, la fonction de partition totale du système s'écrit :

$$\begin{aligned}
 Z^{Tot}(\beta) = & \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i \right\} \\
 & \times \int \prod_{i=1}^N dq_i \exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \left[ \left( 1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^{-6} - 2 \left( 1 + \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^{-3} \right] \right\} \\
 & \times \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left[ \left\langle \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-6} - 2 \left( 1 + \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^{-3} \right\rangle \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (7.21)$$

Dans les milieux condensés et, en particulier dans le cas de matériaux à transition de spin, les distortions élastiques  $q_i$  et  $q_j^k$  apparaissant lors de la transition de spin ou lors de processus hors équilibres sont toujours plus faibles que les distances d'équilibre  $r_i^{(0)}$  et  $r_j^{k(0)}$  [50], d'où on a :  $q_i \ll r_i^{(0)}$  et  $q_j^k \ll r_j^{k(0)}$ , donc on obtient, sous la forme de développement de Taylor :

$$V_{elast} \left( \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right) \simeq -1 + 9 \left( \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^2 - 36 \left( \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^3 + 96 \left( \frac{q_i}{r_i^{(0)}} \right)^4 + O(q_i^5) \quad (7.22)$$

$$\begin{aligned}
 \left\langle V_{elast} \left( \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right) \right\rangle \simeq & -1 + 9 \left\langle \left( \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^2 \right\rangle - 36 \left\langle \left( \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^3 \right\rangle \\
 & + 96 \left\langle \left( \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}} \right)^4 \right\rangle + O(\langle q_j^{k5} \rangle)
 \end{aligned} \quad (7.23)$$

La fonction de partition de ce système s'écrit (posons  $X_i = \frac{q_i}{r_i^{(0)}}$  et  $X_j^k = \frac{q_j^k}{r_j^{k(0)}}$ ) :

$$\begin{aligned}
 Z^{Tot}(\beta) &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i \right\} \\
 &\times \prod_{i=1}^N r_i^{(0)} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dX_i \exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) [-1 + 9X_i^2 - 36X_i^3 + 96X_i^4] \right\} \\
 &\times \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) [-1 + 9 \langle (X_j^k)^2 \rangle - 36 \langle (X_j^k)^3 \rangle + 96 \langle (X_j^k)^4 \rangle] \right\} \\
 &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta \left[ \begin{array}{l} \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \\ + B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left[ \begin{array}{l} -1 + 9 \langle (X_j^k)^2 \rangle - 36 \langle (X_j^k)^3 \rangle + \\ 96 \langle (X_j^k)^4 \rangle \end{array} \right] \end{array} \right] \right\} \\
 &\times \prod_{i=1}^N Z_I(\sigma_i, \beta)
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

avec  $Z_I(\sigma_i, \beta)$  correspond à la partie intégrale de la fonction de partition :

$$\begin{aligned}
 Z_I(\sigma_i, \beta) &= r_i^{(0)} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dX_i \exp \left\{ -\beta 9A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_i^2 \right\} \\
 &\times \exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (-36X_i^3 + 96X_i^4) \right\}
 \end{aligned} \tag{7.25}$$

On effectue un second développement limité de  $\exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (-36X_i^3 + 96X_i^4) \right\}$ , donc :

$$\begin{aligned}
 &\exp \left\{ -\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (-36X_i^3 + 96X_i^4) \right\} \\
 &\simeq 1 - \left( \beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3) \right) + \frac{1}{2} \left( \beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3) \right)^2
 \end{aligned} \tag{7.26}$$

On a alors :

$$\begin{aligned}
 Z_I(\sigma_i, \beta) &= r_i^{(0)} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dX_i \exp \{ -\beta 9A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_i^2 \} \\
 &\times \left\{ 1 - (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3)) + \frac{1}{2} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3))^2 \right\} \\
 &= r_i^{(0)} \left( \frac{\pi}{9\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1})} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{7}{9} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}))^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}))^{-2} \right\}
 \end{aligned} \tag{7.27}$$

La fonction  $Z_I(\sigma_i, \beta)$  peut être réécrite sous la forme :

$$Z_I(\sigma_i, \beta) = I_0 \exp \{ K(T) \sigma_i \sigma_{i+1} + L(T) (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \} \tag{7.28}$$

avec  $I_0$ ,  $K(T)$  et  $L(T)$  sont données par [50] :

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \left( r_{HS}^{(0)} \times r_{BS}^{(0)} \times (r_{HB}^{(0)})^2 \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{9\beta}} (A_{HS} \times A_{BS} \times A_{HB}^2)^{-\frac{1}{8}} \\
 &\times \left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right] \\
 &\times \left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2
 \end{aligned} \tag{7.29}$$

$$\begin{aligned}
 K(T) &= \frac{1}{4} \ln \left( \frac{r_{HS}^{(0)} r_{BS}^{(0)}}{(r_{HB}^{(0)})^2} \right) + \frac{1}{8} \ln \left( \frac{A_{HB}^2}{A_{HS} A_{BS}} \right) \\
 &+ \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]}{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{7.30}$$

et

$$L(T) = \frac{1}{4} \ln \left( \frac{r_{HS}^{(0)}}{r_{BS}^{(0)}} \right) + \frac{1}{8} \ln \left( \frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) + \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right]}{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]} \right\} \tag{7.31}$$

on a donc :

$$\begin{aligned}
 Z^{Tot}(\beta) &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \right] \right\} \\
 &\quad \times I_0 \exp \{ K(T) \sigma_i \sigma_{i+1} + L(T) (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \} \\
 &\quad \times \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta \left[ B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left( -1 + 9 \langle (X_j^k)^2 \rangle - 36 \langle (X_j^k)^3 \rangle + 96 \langle (X_j^k)^4 \rangle \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.32}$$

Supposons que :

$$\langle (X_1^1)^s \rangle = \langle (X_1^2)^s \rangle = \dots = \langle (X_2^1)^s \rangle = \dots = \langle (X_m^l)^s \rangle \tag{7.33}$$

C'est-à-dire que les moyennes des variables de distorsions interchaines (entre des sites premiers voisins qui appartiennent à deux chaines différentes) sont égales. En tenant compte des conditions périodiques dans lesquelles la première et la dernière chaines sont des chaines voisines :

$$\begin{aligned}
 &\prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \left[ -1 + 9 \langle (X_j^k)^2 \rangle - 36 \langle (X_j^k)^3 \rangle + 96 \langle (X_j^k)^4 \rangle \right] \right\} \\
 &= \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta \left[ (J'_0 + J'_1 (\sigma_j^k + \sigma_{j+1}^k) + J'_2 \sigma_j^k \langle \sigma \rangle) \left( \begin{array}{c} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle \\ + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{array} \right) \right] \right\} \\
 &= \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[ (J'_0 + J'_1 (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + J'_2 \sigma_i \langle \sigma \rangle) \left( \begin{array}{c} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle \\ + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{array} \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.34}$$

Puisque chaque site repéré par une paire d'indices  $(j, k)$  dans le système, si nous omettons à quelle chaine il appartient, on peut le repéré par une seule indice  $(i)$ .

La fonction de partition du système s'écrit, alors :

$$\begin{aligned}
 Z^{Tot}(\beta) &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \right] \right\} \\
 &\quad \times I_0 \exp \{ K(T) \sigma_i \sigma_{i+1} + L(T) (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \} \\
 &\quad \times \exp \left\{ -\beta \left[ B(\sigma_i, \langle \sigma \rangle) \left( -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \right) \right] \right\} \\
 &= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[ \begin{array}{c} \left( \frac{\Delta_{eff}(T)}{4} - J_1 - \frac{L(T)}{\beta} \right) \\ + \left( J_1' + \frac{J_2'}{2} \langle \sigma \rangle \right) \begin{pmatrix} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle \\ -36 \langle (X_m^l)^3 \rangle \\ +96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{pmatrix} \\ + \left( -J_2 - \frac{K(T)}{\beta} \right) \sigma_i \sigma_{i+1} \end{array} \right] (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \\
 &\quad \times I_0 \exp \left\{ -\beta \left[ -J_0 + J_0' \left( -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.35}$$

Enfin on obtient :

$$\begin{aligned}
 Z^{Tot}(\beta) &= I_0^N \exp \left\{ -\beta N \left[ -J_0 + J_0' \begin{pmatrix} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle \\ -36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{pmatrix} \right] \right\} \\
 &\quad \times \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ +\beta \left[ \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \right\} \\
 &= \tilde{I}_0 \times \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ +\beta \left[ \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.36}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \tilde{h} &= -\frac{\Delta_{eff}(T)}{2} + 2J_1 + 2\frac{L(T)}{\beta} \\
 &\quad - (2J_1' + J_2' \langle \sigma \rangle) \left( -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \right) \\
 \tilde{J} &= J_2 + \frac{K(T)}{\beta} \\
 \tilde{I}_0 &= I_0^N \exp \left\{ -\beta N \left[ -J_0 + J_0' \left( -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.37}$$

Pour calculer  $Z^{Tot}(\beta)$ , on utilise la méthode de la matrice de transfert :

$$Z^{Tot}(\beta) = \tilde{I}_0 Tr(V^N) \quad (7.38)$$

où la matrice  $V$  est donnée par :

$$V = \begin{pmatrix} e^{+\beta(\tilde{h}+\tilde{J})} & e^{-\beta\tilde{J}} \\ e^{-\beta\tilde{J}} & e^{+\beta(\tilde{J}-\tilde{h})} \end{pmatrix} \quad (7.39)$$

$V$  représente l'opérateur :

$$\tilde{V} = e^{+\frac{\beta}{2}\tilde{h}\sigma} e^{+\beta\tilde{J}\sigma\sigma'} e^{+\frac{\beta}{2}\tilde{h}\sigma'} ; \sigma, \sigma' = \pm 1 \quad (7.40)$$

La diagonalisation de  $V$  nous permet de trouver ses valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$\lambda_{1,2} = e^{+\beta\tilde{J}} \left[ \cosh(\beta\tilde{h}) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta\tilde{h}) + e^{-4\beta\tilde{J}}} \right] \quad (7.41)$$

Dans la limite thermodynamique, pour  $N \rightarrow \infty$ , seule la contribution de la plus grande valeur propre est importante :

$$\begin{aligned} Z^{Tot}(\beta) &= \tilde{I}_0 (\lambda_1^N + \lambda_2^N) \underset{N \rightarrow \infty}{\simeq} \tilde{I}_0 \lambda_1^N \\ &= \tilde{I}_0 e^{+\beta N \tilde{J}} \left[ \cosh(\beta\tilde{h}) + \sqrt{\sinh^2(\beta\tilde{h}) + e^{-4\beta\tilde{J}}} \right]^N \end{aligned} \quad (7.42)$$

La densité de l'énergie libre est donnée par :

$$\begin{aligned} f(\beta) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{-1}{\beta N} \ln Z^{Tot}(\beta) \right) \\ &= \frac{-1}{\beta N} \ln \tilde{I}_0 - \tilde{J} - \frac{1}{\beta} \ln \left[ \cosh(\beta\tilde{h}) + \sqrt{\sinh^2(\beta\tilde{h}) + e^{-4\beta\tilde{J}}} \right] \end{aligned} \quad (7.43)$$

avec  $F$  est l'énergie libre du système.

A partir de l'expression de  $f(\beta)$ , on peut en déduire l'aimantation du système :

$$m = \langle \sigma \rangle = -\frac{\partial f(\beta)}{\partial \tilde{h}} = \frac{\sinh(\beta \tilde{h})}{\sqrt{\sinh^2(\beta \tilde{h}) + e^{-4\beta \tilde{J}}}} \quad (7.44)$$

Donc, la fonction de partition du système est :

$$Z^{Tot}(\beta) = \tilde{I}_0 \times \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ +\beta \left[ \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \right\} \quad (7.45)$$

$$Z^{Tot}(\beta) = \tilde{I}_0 e^{+\beta N \tilde{J}} \left[ \cosh(\beta \tilde{h}) + \sqrt{\sinh^2(\beta \tilde{h}) + e^{-4\beta \tilde{J}}} \right]^N \quad (7.46)$$

La densité de l'énergie libre devient :

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = \frac{-1}{\beta N} \ln \tilde{I}_0 - \tilde{J} - \frac{1}{\beta} \ln \left[ \cosh(\beta \tilde{h}) + \sqrt{\sinh^2(\beta \tilde{h}) + e^{-4\beta \tilde{J}}} \right] \quad (7.47)$$

L'aimantation du système est donnée par :

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{\sinh(\beta \tilde{h})}{\sqrt{\sinh^2(\beta \tilde{h}) + e^{-4\beta \tilde{J}}}} \quad (7.48)$$

Avec les expressions détaillées de  $\tilde{h}$ ,  $\tilde{J}$  et  $\tilde{I}_0$ , d'après le calcul de l'annexe A, sont :

$$\begin{aligned} \tilde{h} &= -\frac{\Delta_{eff}(T)}{2} + 2J_1 + 2\frac{L(T)}{\beta} \\ &\quad - (2J'_1 + J'_2 \langle \sigma \rangle) \left( -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \right) \\ &= -\frac{\Delta_{eff}(T)}{2} + 2J_1 + 2\frac{L(T)}{\beta} \\ &\quad - (2J'_1 + J'_2 \langle \sigma \rangle) (-1 + J''_0 + 2J''_1 \langle \sigma \rangle + J''_2 C) \end{aligned} \quad (7.49)$$

$$\tilde{J} = J_2 + \frac{K(T)}{\beta} \quad (7.50)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_0 &= I_0^N \exp \left\{ -\beta N \left[ -J_0 + J'_0 \left( \begin{array}{c} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle - 36 \langle (X_m^l)^3 \rangle \\ + 96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{array} \right) \right] \right\} \\ &= I_0^N \exp \{ -\beta N [-J_0 + J'_0 (-1 + J''_0 + 2J''_1 \langle \sigma \rangle + J''_2 C)] \} \end{aligned} \quad (7.51)$$

### 7-3-Discussion des résultats

A partir de la fonction de partition totale, on déduit l'hamiltonien de type Ising du système à l'équilibre thermodynamique :

$$H = -\frac{\tilde{h}(T)}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) - \tilde{J}(T) \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + E_0(T) \quad (7.52)$$

où  $\tilde{h}(T)$  et  $\tilde{J}(T)$  sont respectivement le champ de ligand effectif et le couplage effectif, leurs expressions sont données précédemment ;  $E_0(T)$  est une constante (énergie) :

$$E_0(T) = \frac{-N}{\beta} [\ln I_0 - \beta (-J_0 + J'_0 (-1 + J''_0 + 2J''_1 \langle \sigma \rangle + J''_2 \langle \sigma_l \sigma_{l+1} \rangle))] \quad (7.53)$$

On peut réécrire  $\tilde{J}(T)$  et  $\tilde{h}(T)$  chacun, en une somme de plusieurs contributions, partie shape, harmonique, anharmonique,..., qui résultent de la dépendance du forme du potentiel des distances d'équilibres inter-sites, de la partie harmonique et de la partie anharmonique du potentiel respectivement.

#### a) Couplage effectif $\tilde{J}(T)$

Le couplage effectif  $\tilde{J}(T)$  se réécrit :

$$\tilde{J}(T) = J_{shape} + J_{harmo} + J_{anharmo} + J_2 \quad (7.54)$$

avec :

$$J_{shape} = \frac{1}{4} \ln \left( \frac{r_{HS}^{(0)} r_{BS}^{(0)}}{(r_{HB}^{(0)})^2} \right) \times \frac{1}{\beta} \quad (7.55)$$

$$J_{harmo} = \frac{1}{8} \ln \left( \frac{A_{HB}^2}{A_{HS} A_{BS}} \right) \times \frac{1}{\beta} \quad (7.56)$$

$$J_{anharmo} = \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right] \times \left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]}{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} \right]^2} \right\} \times \frac{1}{\beta} \quad (7.57)$$

$\tilde{J}$  est le même que celui du modèle anharmonique à 1D pour une chaîne de spin linéaire, l'étude du changement de  $\tilde{J}$  avec la température est déjà effectuée [50].

### b) Champ de ligand effectif $\tilde{h}(T)$

$\tilde{h}(T)$  est réécrit sous la forme :

$$\tilde{h}(T) = h_{shape} + h_{harmo} + h_{anharmo} + h_{inter} + 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \quad (7.58)$$

$$h_{shape} = \frac{1}{4} \ln \left( \frac{r_{HS}^{(0)}}{r_{BS}^{(0)}} \right) \times \frac{2}{\beta} \quad (7.59)$$

$$h_{harmo} = \frac{1}{8} \ln \left( \frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) \times \frac{2}{\beta} \quad (7.60)$$

$$h_{anharmo} = \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} \right]}{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} \right]} \right\} \times \frac{2}{\beta} \quad (7.61)$$

$$h_{inter} = - (2J'_1 + J'_2 \langle \sigma \rangle) (-1 + J''_0 + 2J''_1 \langle \sigma \rangle + J''_2 \langle \sigma_l \sigma_{l+1} \rangle) \quad (7.62)$$

La tenue en compte des interactions interchaînes, qui sont représentées par la moyenne d'un potentiel de type Lennard-Jones, conduit à l'apparition de la partie  $h_{inter}$  du champ de ligand effectif, ceci rend le comportement du champ de ligand effectif plus compliqué

avec la température, ce qui ne conduit pas toujours au renforcement de la densité d'état des phonons intermoléculaires du réseau  $HS$ , mais, pour certaines valeurs de la température, c'est celle du réseau  $BS$  qui sera renforcée, par d'autres mots, on a pas toujours une augmentation du rapport des dégénérescences totales. De ce fait, la température d'équilibre  $T_{equ}$  dans ce modèle serait, pour les mêmes valeurs des paramètres, au dessous comme au dessus de celle du modèle anharmonique à 1D (pour une chaîne de spin linéaire), cette température d'équilibre est déterminée en résolvant l'équation :

$$\begin{aligned}
 \tilde{h}(T_{equ}, \langle \sigma \rangle = 0) &= \frac{1}{4} \ln \left( \frac{r_{HS}^{(0)}}{r_{BS}^{(0)}} \right) \times \frac{2}{\beta_{equ}} + \frac{1}{8} \ln \left( \frac{A_{BS}}{A_{HS}} \right) \times \frac{2}{\beta_{equ}} \\
 &+ \frac{1}{4} \ln \left\{ \frac{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta_{equ} A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta_{equ} A_{HS})^{-2} \right]}{\left[ 1 + \frac{7}{9} (\beta_{equ} A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta_{equ} A_{BS})^{-2} \right]} \right\} \times \frac{2}{\beta_{equ}} \\
 &- 2J'_1 \left( -1 + J''_0 + J''_2 \left( 1 - \frac{2}{\left( 1 + e^{+2\beta_{equ} \tilde{J}(T_{equ})} \right)} \right) \right) \\
 &+ 2J_1 - \frac{\Delta_{eff}(T_{equ})}{2} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{7.63}$$

La résolution de cette équation n'est possible que numériquement. Nous remarquons que  $T_{equ}$  dépend de la constante élastique intermédiaire  $A_{HB}$  et de la distance d'équilibre  $r_{HB}^{(0)}$  via  $\tilde{J}(T_{equ})$ . Cette dépendance de  $T_{equ}$  en  $A_{HB}$  et  $r_{HB}^{(0)}$  est raisonnable, puisque le calcul (numérique) dans le cas d'un potentiel anharmonique à 2D, montre que ces deux paramètres influencent la valeur de  $T_{equ}$  [50].

## 7-4-Cas d'une chaine de spins linéaire (1D)

L'hamiltonien du modèle anharmonique pour un système formé d'une seule chaine de spin linéaire est donné par :

$$H^{1D} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sigma_i + A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) V_{elast}(r_i, r_i^{(0)}) \right] \quad (7.64)$$

où

$$A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \begin{cases} A_{HS} & ; r_i^{(0)} = r_{HS} \text{ si } \sigma_i = \sigma_{i+1} = +1 \\ A_{HB} & ; r_i^{(0)} = r_{HB} \text{ si } \sigma_i = -\sigma_{i+1} \\ A_{BS} & ; r_i^{(0)} = r_{BS} \text{ si } \sigma_i = \sigma_{i+1} = -1 \end{cases} \quad (7.65)$$

qui est formé du premier et du deuxième terme de l'hamiltonien d'un ensemble de chaines de spins linéaires que nous avons vu dans le paragraphe précédent. Ce cas a été étudié en détail dans la référence [50], et qui est un cas particulier du modèle anharmonique. Les résultats de ce cas se déduisent aisément de ceux du modèle précédent (ensemble de chaine de spins linéaires).

La fonction de partition, dans ce cas, est :

$$\begin{aligned} Z^{1D}(\beta) &= I_0^N \exp\{\beta N J_0\} \\ &\times \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ +\beta \left[ \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \right\} \\ &= \tilde{I}_0 \times \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ +\beta \left[ \frac{\tilde{h}}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + \tilde{J} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.66)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{I}_0 &= I_0^N \exp\{\beta N J_0\} \\ \tilde{h} &= -\frac{\Delta_{eff}(T)}{2} + 2J_1 + 2\frac{L(T)}{\beta} \\ \tilde{J} &= J_2 + \frac{K(T)}{\beta} \end{aligned} \quad (7.67)$$

où  $I_0$ ,  $L(T)$  et  $K(T)$  sont définies dans le paragraphe précédent.

L'aimantation par site  $m = \langle \sigma \rangle$  et la fonction de corrélation  $C = \langle \sigma_l \sigma_{l+1} \rangle$  sont :

$$m = \frac{\sinh(\beta \tilde{h})}{\sqrt{\sinh^2(\beta \tilde{h}) + e^{-4\beta \tilde{J}}}} \quad (7.68)$$

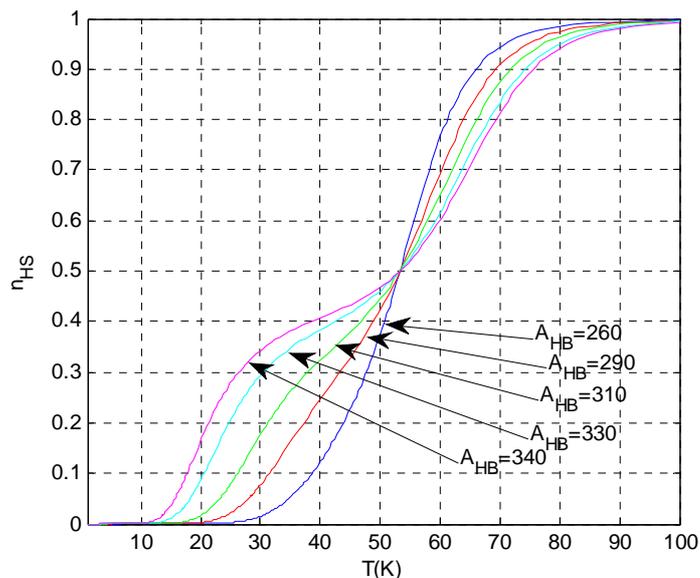
$$C = 1 + \frac{2(m^2 - 1)}{1 + \sqrt{m^2 + (1 - m^2) e^{4\beta \tilde{J}}}} \quad (7.69)$$

La fraction en état  $HS$   $n_{HS}$  et la fraction de paires en états  $HS - BS$   $n_{HB}$  sont, par définition :

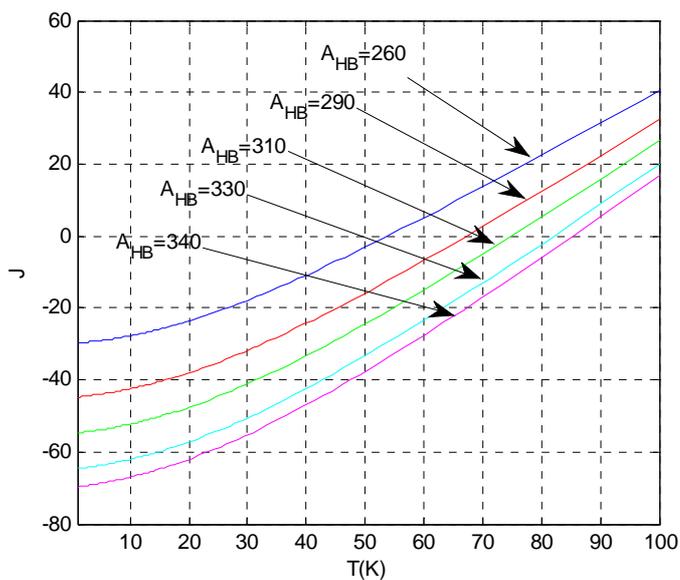
$$n_{HS} = \frac{1}{2} (1 + \langle \sigma \rangle) \quad (7.70)$$

$$n_{HB} = \frac{1}{4} (1 - C) \quad (7.71)$$

Notons que, ce cas simple du modèle anharmonique est capable de généré une transition à deux étapes, en plus le couplage  $J$  (ici  $\tilde{J}$ ), que nous obtenons à partir de l'hamiltonien de type Ising à l'équilibre thermodynamique, peut changer sa nature de "ferromagnétique" en "antiferromagnétique" ou l'inverse avec la température (figures ci-dessous), c'est cette propriété du couplage  $J$  qui permet d'obtenir la transition à deux étapes dans ce cas du modèle anharmonique.



**Figure 7.1** – Evolution de la fraction HS  $n_{HS}$  avec la température pour  $A_{HB} = 260, 290, 310, 330, 340K$ , les autres valeurs des paramètres sont :  $\Delta = 100K$ ,  $A_B = 350K$ ,  $A_H = 50K$ ,  $g = 100$ .



**Figure 7.2** – Evolution du couplage effectif  $\tilde{J}(T)$  avec la température pour  $A_{HB} = 260, 290, 310, 330, 340K$ , les autres valeurs des paramètres sont :  $\Delta = 100K$ ,  $A_B = 350K$ ,  $A_H = 50K$ ,  $g = 100$ .

# Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail qui s'intéresse aux composés à conversion de spin, nous avons revu et continué le développement de plusieurs modèles de transition de spin qui appartiennent aux approches à niveaux discrets, nous avons constaté qu'il y a deux types différents pour les approches de ces modèles, approches thermodynamiques et approches à niveaux discrets. Parmi ces modèles, celui du type Ising couvre une grande partie de cette thèse, vu sa simplicité et sa capacité de s'adapter aux différents types de conversion de spin.

Nous avons introduit les vibrations moléculaires dans le modèle de type Ising binucléaire qui reproduit la conversion à deux étapes, et nous avons montré l'effet de ces vibrations sur le processus de conversion. En plus, il y a un cas particulier dans lequel la transition de spin est complètement gouvernée par les vibrations moléculaires, c'est le cas équi-énergie : c'est un cas dans lequel les énergies de l'état  $BS$  et  $HS$  sont quasi-égales, expérimentalement on a quelques molécules mononucléaires qui ont ce comportement. Nous avons traité ce cas particulier dans les molécules mononucléaires et aussi binucléaires : il y a trois cas équi-énergie possibles dans le premier type de molécules et treize cas dans le deuxième type. Les résultats que nous avons obtenus montrent que les allures des courbes de conversion sont similaires dans les deux types de molécules, dans ce cas particulier, la conversion à deux étapes n'a pas eu lieu, sauf que pour ces derniers on a plus de variétés des allures qui résultent de l'état de spin intermédiaire  $BS - HS$ .

Parmi les modèles élastiques de la conversion de spin celui dit "anharmonique" est le plus important. Nous avons continué le développement de ce modèle, où on a traité analytiquement le cas d'un ensemble de chaînes de spins linéaires, les résultats que nous

avons obtenus confirment et clarifient quelques propriétés des systèmes à conversion de spin qu'indique le calcul numérique du modèle anharmonique à 2D. Nous espérons, dans l'avenir, compléter ce traitement analytique par un calcul numérique, pour dévoiler d'autres propriétés. Notons que la transition de spin à deux étapes a été reproduite dans le cas d'une chaîne de spins linéaire qui est un cas plus simple du modèle que celui de notre cas (cas d'un ensemble de chaînes de spins linéaires).

Nous visons aussi dans l'avenir de se pencher sur les propriétés spatio-temporelles de la transition de spin à cause de l'importance et de la nécessité, dans les domaines des applications des matériaux à conversion de spin, de comprendre la façon par laquelle les différentes phases de spin se propagent.

# Annexe A

Dans cette annexe, nous montrons les différentes étapes à suivre dans le calcul de quelques valeurs moyennes qui apparaissent dans l'expression de la fonction de partition du modèle anharmonique développé dans le chapitre 7.

## 1-Calcul de $\langle (X_m^l)^s \rangle$

Nous avons vu que l'expression explicite de la fonction de partition du système contient les valeurs moyennes  $\langle (X_m^l)^2 \rangle$ ,  $\langle (X_m^l)^3 \rangle$  et  $\langle (X_m^l)^4 \rangle$ , donc pour déterminer la formule finale de  $Z^{Tot}(\beta)$ , il faut calculer ces valeurs moyennes. Pour ce but, nous acceptons que  $\langle (X_m^l)^s \rangle = \langle (X_l)^s \rangle = \overline{Q_l^s}$ .

La valeur moyenne  $\overline{(X_l)^s}$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \overline{(X_l)^s} &= \overline{Q_l^s} \\ &= \left\{ \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \prod_{i=1}^N \prod_{(j,k)} \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} \right) - A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \right. \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + B(\sigma_j^k, \langle \sigma \rangle) \begin{pmatrix} -1 + 9 \langle (X_m^l)^2 \rangle \\ -36 \langle (X_m^l)^3 \rangle \\ +96 \langle (X_m^l)^4 \rangle \end{pmatrix} \right] \right\} \right\} \\ &\quad \times Z_I(\beta) / Z^{Tot}(\beta) \end{aligned} \quad (A.1)$$

Avec

$$\begin{aligned}
Z_I(\beta) &= \times r_l^{(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dX_l (X_l)^s \exp \{-\beta 9A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_l^2\} \\
&\times \left\{ 1 - (\beta A(\sigma_l, \sigma_{l+1}) (96X_l^4 - 36X_l^3)) + \frac{1}{2} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_l^4 - 36X_l^3))^2 \right\} \\
&\times \prod_{i \neq l}^N r_i^{(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dX_i \exp \{-\beta 9A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) X_i^2\} \\
&\times \left\{ \begin{array}{l} 1 - (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3)) \\ + \frac{1}{2} (\beta A(\sigma_i, \sigma_{i+1}) (96X_i^4 - 36X_i^3))^2 \end{array} \right\}
\end{aligned} \tag{A.2}$$

## 2-Calcul de $\overline{Q_l^2}$ , $\overline{Q_l^3}$ et $\overline{Q_l^4}$

Pour  $s = 2, 3, 4$ , la formule précédente et l'intégrale :

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}; \quad n \text{ entier} \tag{A.3}$$

nous permettent de calculer  $\overline{Q_l^2}$ ,  $\overline{Q_l^3}$  et  $\overline{Q_l^4}$  :

$$\overline{Q_l^2} = \left\langle \frac{1}{(9\beta A(\sigma_l))} \left[ \frac{\frac{1}{2} + \frac{65}{2} (9\beta A(\sigma_l))^{-1} + 21 \times 16 \times 5 (9\beta A(\sigma_l))^{-2}}{1 + 7 (9\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{1120}{3} (9\beta A(\sigma_l))^{-2}} \right] \right\rangle \tag{A.4}$$

$$\overline{Q_l^3} = \left\langle \frac{1}{(9\beta A(\sigma_l))} \left[ \frac{\frac{15}{2} (9\beta A(\sigma_l))^{-1} - 12 \times 15 \times 7 (9\beta A(\sigma_l))^{-2}}{1 + 7 (9\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{1120}{3} (9\beta A(\sigma_l))^{-2}} \right] \right\rangle \tag{A.5}$$

$$\overline{Q_l^4} = \left\langle \frac{1}{(9\beta A(\sigma_l))} \left[ \frac{\frac{3}{4} (9\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{665}{4} (9\beta A(\sigma_l))^{-2} + 56 \times 15 \times 11 (9\beta A(\sigma_l))^{-3}}{1 + 7 (9\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{1120}{3} (9\beta A(\sigma_l))^{-2}} \right] \right\rangle \tag{A.6}$$

D'où, on a :

$$9\overline{Q_l^2} - 36\overline{Q_l^3} + 96\overline{Q_l^4} \quad (A.7)$$

$$= \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A(\sigma_l))} \left[ \frac{1 + 3 \times \frac{7}{9} (\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A(\sigma_l))^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A(\sigma_l))^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A(\sigma_l))^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A(\sigma_l))^{-2}} \right] \right\rangle$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$9\overline{Q_l^2} - 36\overline{Q_l^3} + 96\overline{Q_l^4} = \langle (J_0'' + J_1''(\sigma_l + \sigma_{l+1}) + J_2''\sigma_l\sigma_{l+1}) \rangle \quad (A.8)$$

$$= J_0'' + 2J_1''\langle\sigma\rangle + J_2''\langle\sigma_l\sigma_{l+1}\rangle$$

Par identification, on obtient :

$$J_0'' = \frac{1}{4} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{HS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2}} \right] \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{BS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2}} \right] \\ & + \frac{1}{(\beta A_{HB})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (A.9)$$

$$J_1'' = \frac{1}{4} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{HS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2}} \right] \\ & - \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{BS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (A.10)$$

$$J_2'' = \frac{1}{4} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{HS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HS})^{-2}} \right] \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta A_{BS})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{BS})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{BS})^{-2}} \right] \\ & - \frac{1}{(\beta A_{HB})} \left[ \frac{1+3 \times \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{37}{4} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2} + \frac{176}{3} \times \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-3}}{1 + \frac{7}{9} (\beta A_{HB})^{-1} + \frac{1120}{243} (\beta A_{HB})^{-2}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (A.11)$$

Donc, on a

$$9\overline{Q_l^2} - 36\overline{Q_l^3} + 96\overline{Q_l^4} = J_0'' + 2J_1''\langle\sigma\rangle + J_2''\langle\sigma_l\sigma_{l+1}\rangle \quad (A.12)$$

$$= J_0'' + 2J_1''m + J_2''C$$

avec  $m = \langle \sigma \rangle$ , l'aimantation du système et  $C = \langle \sigma_l \sigma_{l+1} \rangle$ , la fonction de corrélation.

La fonction de corrélation dans le modèle de type Ising à 1D est donnée par ( K. Boukheddaden et *al.* 2000 et 2007) :

$$C = 1 + \frac{2(m^2 - 1)}{1 + \sqrt{m^2 + (1 - m^2) e^{+4\beta\tilde{J}}}} \quad (\text{A.13})$$

Avec l'aimantation :

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{\sinh(\beta\tilde{h})}{\sqrt{\sinh^2(\beta\tilde{h}) + e^{-4\beta\tilde{J}}}} \quad (\text{A.14})$$

Enfin, on a :

$$9\overline{Q}_l^2 - 36\overline{Q}_l^3 + 96\overline{Q}_l^4 = J_0'' + 2J_1''m + J_2'' \left( 1 + \frac{2(m^2 - 1)}{1 + \sqrt{m^2 + (1 - m^2) e^{+4\beta\tilde{J}}}} \right) \quad (\text{A.15})$$

# Bibliographie

- [1]- L. Cambi, and L. Szegő, Ber. Deutsch Chem. Ges. 64, 167 (1931).
- [2]- L. Cambi, and A. Gagnasso, Atti. Accad. Naz. Linei. 13, 809 (1931).
- [3]- E. König, and K. Madeja, Chem. Commun. 61 (1966).
- [4]- P. Adler, H. Spiering, and P. Gütlich, Inorg. Chem. 1987, 26, 3840-3845.
- [5]- A. Hauser, A. Vef, and P. Adler, J. Chem. Phys. 95 (12), 15 December 1991, 8710-8717.
- [6]- A. Bousseksou et *al.*, Phy. Rev. B. 2002, Vol. 65, 172412.
- [7]- A. Bousseksou et *al.*, Eur. Phys. J. B 13, 451-456 (2000).
- [8]- J.-A. Real et *al.*, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 4650-4658.
- [9]- D. Boinnart et *al.*, Inor. Chem. 1994, 33, 271-281.
- [10]- C. Janot, Pure&App. Chem. vol 48 pp 53-64 (1976).
- [11]- A. Bousseksou, thèse de doctorat, 1992, Université de Paris VI.
- [12]- G. S. Matouzenko et *al.*, Inorg. Chem. 43, 227 (2004).
- [13]- S. Decurtins et *al.*, Chem. Phys. Letters 105 (1984) 1-4.
- [14]- S. Vaclair, Eléments de Physique Statistique, InterEditions (1993).
- [15]- F. Schwabl, Statistical Mechanics, second edition, Springer (2006).
- [16]- C. P. Slichter, and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2142.
- [17]- P. Gütlich et *al.*, J. Chem. Phys. 70 (8) (1979) 3977-3983.
- [18]- H. Spiering et *al.*, Chemical Physics 68 (1982) 65-71.
- [19]- J. Wajnflassz, and R. Pick, J. Physique. 32 (1971).
- [20]- R. A. Bari, and J. Sivardière, Phys. Rev. B 5, 11 (1972).

- [21]- J. Nasser, Eur. Phys. J. B 21, 3-10 (2001).
- [22]- J. Nasser, K. Boukheddaden, and J. Linares, Eur. Phys. J. B 39, 219-227 (2004).
- [23]- K. Boukheddaden, S. Miyashita, and M. Nishino, Phys. Rev. B 75, 094112 (2007).
- [24]- W. Nicolazzi, S. Pillet, and C. Lecomte, Phys. Rev. B 78, 174401 (2008).
- [25]- M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, Phys. Rev. Lett. 98, 247203 (2007).
- [26]- K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita, Phys. Rev. Lett 100, 177206 (2008).
- [27]- A. Bousseksou et al., J. Phys. I France 2 (1992) 1381-1403.
- [28]- A. Bousseksou et al., J. Phys. I France 5 (1995) 747-760.
- [29]- R. Jakobi, H. Spiering, and P. Gütlich, J. Phys. Chem. Solids 53 (1992) 267.
- [30]- M. Sorai, and S. Seki, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 555.
- [31]- G. Molnar et al., J. Phys. Chem. B. Vol. 106, No. 38, 2002.
- [32]- J.-F. Tuchagues et al., Top Curr. Chem. (2004) 235 : 85-103.
- [33]- C. Conséjo et al., Polyhedron 22 (2003) 2441-2446.
- [34]- A. Bousseksou et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 4353-4369.
- [35]- G. Molnar et al., J. Phys. Chem. B. Vol. 107, No. 14, 2003.
- [36]- A. Bousseksou et al., J. Phys. I France 3 (1993).
- [37]- A. Bousseksou et al., Inorg Chem 35 (1996) : 110.
- [38]- A. Bousseksou et al., Chemical Physics Letters 282 (1998) 209-214.
- [39]- A. Metatla, H. Latelli, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, Eur. Phys. J. B (2012) 85 : 205.
- [40]- V. Legrand, Thèse de doctorat, (2005), Université de Nancy-I.
- [41]- P. Gütlich, A. Hauser, and H. Spiering, Angw. Chem., Int. Ed. Engl. 1994 (33), 2024.
- [42]- K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, Phys. Rev. B 62, 14796 (2000).

- [43]- R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4, 294 (1963).
- [44]- A. Hauser, P. Gütlich, and H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25, 4345 (1986).
- [45]- K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, *Phys. Rev. B* 62, 14806 (2000).
- [46]- M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, and F. Varret, *Phys. Rev. B* 68, 224402 (2003).
- [47]- S. Mouri, K. Tanaka, S. Bonhommeau, N. O. Moussa, G. Molnar, and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B* 78, 174308 (2008).
- [48]- K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, and F. Varret, *Eur. Phys. J. B* 15, 317-326 (2000).
- [49]- B. Hôo, K. Boukheddaden, and F. Varret, *Eur. Phys. J. B* 17, 449-457 (2000).
- [50]- W. Nicolazzi, Thèse de doctorat, (2008), Université de Nancy-I.

## ملخص

إن ظاهرة الانتقال السبيني، في الجزيئات التي تحتوي أيونات مغناطيسية (مركبات الانتقال السبيني)، عرفت في السنوات الأخيرة اهتماما كبيرا من طرف الباحثين في مجال المواد الوظيفية، سواء على الصعيد التجريبي أم النظري. هذه المواد هي مرشحة بقوة للعب دور أساسي في الالكترونك المستقبلية الذي هو الالكترونك الجزيئي، إضافة إلى هذا، و لكون هذه المواد هي ثنائية الاستقرار الجزيئي، فهي واعدة جدا في تطبيقات مستقبلية في مجال تخزين المعلومات عالي الكثافة. كل هذه التطبيقات الممكنة لهذه المواد كونت السبب الذي من أجله اخترنا معالجة هذه المركبات من خلال هذه الأطروحة، أين درسنا خواصها أساسا بواسطة نموذج ازينج.

## Résumé

Le phénomène de la transition de spin, dans les molécules qui contiennent des ions magnétiques (composés à transition de spin), a connu ces dernières années une grande importance de la part des chercheurs dans le domaine des matériaux fonctionnels, et ce soit, dans le coté expérimental ou dans le coté théorique. Ces matériaux sont les candidats potentiels pour jouer un rôle de base dans l'électronique du future qui est l'électronique moléculaire, en plus, puisque ces matériaux sont des bistables moléculaires, ils sont très prometteurs pour de futures applications dans le stockage d'information de forte densité. Toutes ces applications possibles de ces matériaux constituent la raison pour laquelle nous avons choisi de traiter ces composés au cours de cette thèse, où nous avons étudié leurs propriétés via essentiellement le modèle de type-Ising.