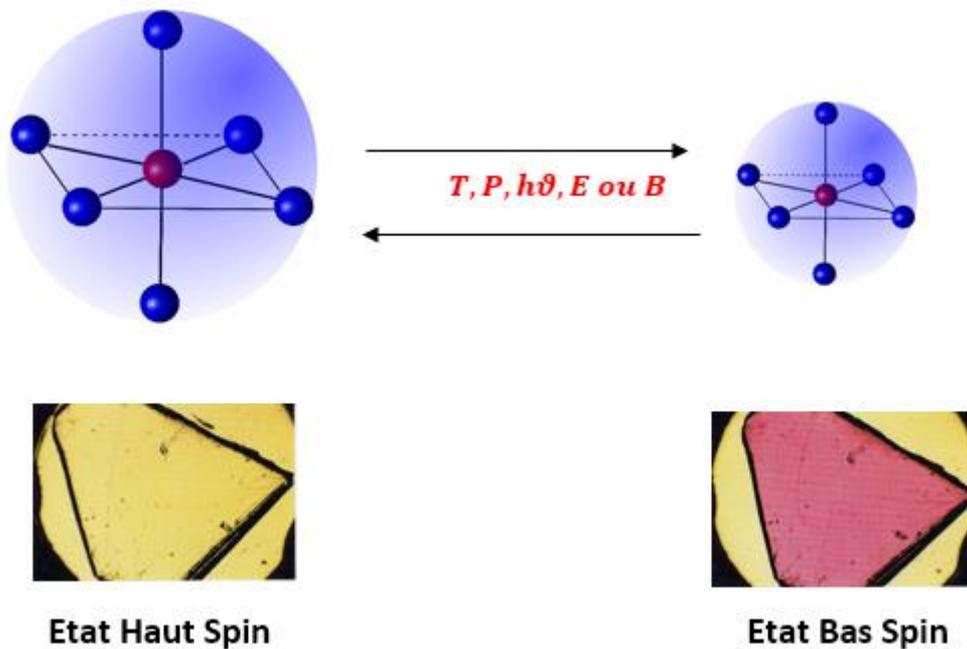


# Modélisation des transitions de phase dans les matériaux moléculaires

Les matériaux à transition de spins sont étudiés maintenant depuis de très nombreuses années pour leurs fascinantes propriétés physiques. Il s'agit de l'une des familles les plus représentatives et les plus travaillées parmi les matériaux bistables. La spécificité des matériaux à transition de spin et leur double bistabilité ; à la fois à l'échelle moléculaire et à l'échelle macroscopique. Cette caractéristique est naturellement due au caractère moléculaire de ces matériaux qui leur confère à la fois des propriétés entre celles de la physique moléculaire et celles de la physique du solide. Cette synergie des propriétés physiques, combinée aux interactions entre molécules (on y reviendra) est à l'origine de la bistabilité macroscopique de ces matériaux impliquant plusieurs à la fois les propriétés magnétiques, structurales, mécaniques et optiques. Cette richesse comportementale fait de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications comme dispositifs de stockage de l'information à haute densité, comme capteurs de pression, afficheurs thermiques, commutateurs optiques etc.

De manière plus précise, les matériaux moléculaires à transition de spins sont des complexes de métaux de transition constitués d'un métal central, de configuration électronique comprise entre  $3d^4$  et  $3d^7$  (*Cr, Mn, Fe, Co*), entourés de ligands (atomes d'azote), le tout dans une symétrie octaédrique (le plus souvent).



Ce phénomène est observé sous l'effet de la température, mais aussi de la lumière, la pression, d'un champ électrique ou magnétique, ...) au travers du changement de l'état de spin de l'ion métallique entre les états de haut spin (HS) paramagnétique, de configuration électronique,  $e_g^2 t_{2g}^4$ , et de spin total  $S = 2$ , dans le cas du Fe(II)) et l'état de bas spin (BS), diamagnétique ( $e_g^0 t_{2g}^6, S = 0$ ). Cette transition est accompagnée par un important changement de longueur des liaisons Fer-Azote (contraction de 10%) ce qui conduit à une contraction d'environ 30% du volume moléculaire. Cette variation des distances intramoléculaires s'explique par le caractère non-liant des de l'orbitale  $e_g$  qui s'en trouve peuplée dans l'état HS, ce qui abaisse la force de la liaison Fe-N, conduisant de fait à son allongement. Il faut noter cependant que le changement de volume au niveau de la maille cristalline est d'à peine 3%-5% car une grande partie du changement moléculaire est absorbé par le réseau cristallin par suite d'une réorganisation structurale au niveau moléculaire (réorientation et ou distorsion des ligands) permettant ainsi de minimiser les contraintes élastiques générées par ce violent gonflement (ou contraction) du système. Le phénomène de la transition de spin est révélé par de nombreuses techniques instrumentales en raison du nombre impressionnant de propriétés physiques qui sont impactées. Cela va de la spectrométrie Mössbauer, à la spectroscopie Raman, en passant par le magnétisme, l'absorption optique, l'ellipsométrie, la microscopie optique etc. Cette dernière a d'ailleurs permis les premières visualisations spatiotemporelles de ce phénomène qui ont permis de révéler sa profonde nature élastique et l'intrication entre les propriétés électroniques (optiques, notamment) et structurales de la transition de spin, exaltant ainsi toute sa nature vibronique. Une section est consacrée à cette partie dans ce site web.

Ainsi à l'état solide, les propriétés thermiques des matériaux à transition de spin offrent une riche variété de comportements allant d'une transition de spin graduelle, correspondant à un simple peuplement de Boltzmann de deux niveaux dégénérés, des transitions de spin du 1<sup>er</sup> ordre accompagnées de cycles d'hystérésis, des transitions incomplètes avec la présence de fractions résiduelles HS à basse température, à des transitions de spin à deux ou à plusieurs étapes, caractérisées par la présence d'un ou plusieurs plateaux intermédiaires macroscopiques, etc. Cette « jungle » de comportement appelle nécessairement une modélisation une description théorique adéquate afin de comprendre les mécanismes sous-jacents à ces différents comportements.

Ainsi, du point de vue théorique, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire les différents comportements des solides à transition de spins. Tous ces modèles ont mis l'accent sur l'importance des interactions entre molécules dans la reproduction du comportement global du système. Une rétrospective globale de ces modèles montre que cela va de descriptions très simples en terme de solutions régulières jusqu'à des modèles élastiques complexes faisant intervenir l'interaction entre l'état de spin et le changement de volume moléculaire, en passant par des modèles de type Ising, qui bien que phénoménologiques ; ont contribué de manière significative à une meilleure compréhension du phénomène.

Ici sont présentés quelques-uns des modèles développés dans l'équipe P2MC. Il s'agit notamment de modèles spatiotemporels basés sur :

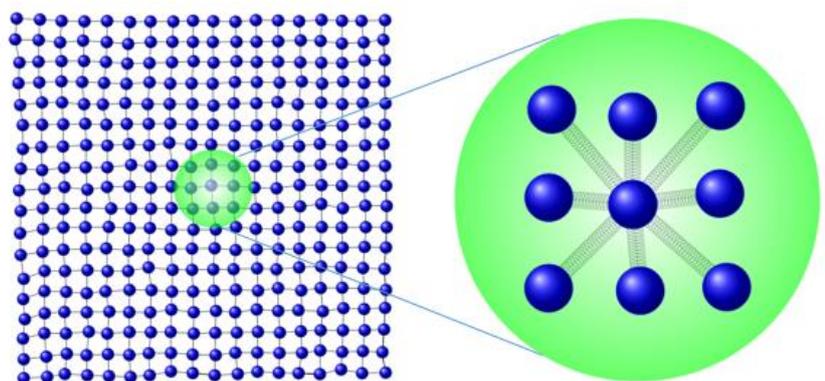
- soit des descriptions théoriques électro-élastiques incluant le couplage entre la variation de l'état de spin de la molécule et le changement de volume;
- soit des modèles de type réaction diffusion obtenus par l'extension spatio-temporelle de modèles de champs moyens obtenus à partir de descriptions type-Ising.

Nos études concernent plusieurs aspects de la transition de spin, dont notamment : le comportement thermique de la fraction HS en fonction de la taille, le mode de propagation de la fraction HS pour les transitions de phases du 1<sup>er</sup> ordre ; sa dépendance en fonction de la taille pour les nanoparticules commutables, sa dépendance en fonction de la lumière, la relaxation des états métastables photo-induits, la modélisation des transitions en plusieurs étapes, etc.

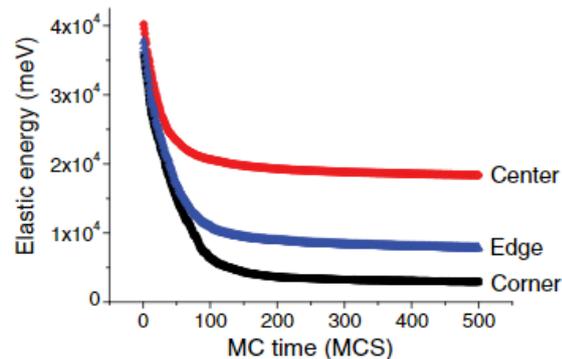
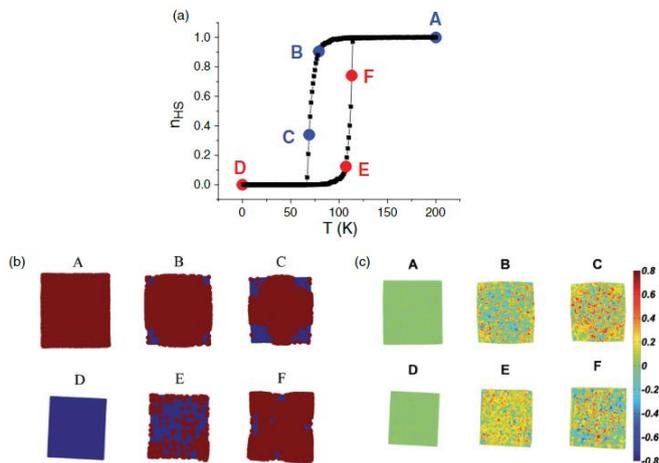
On présente, dans ce qui suit, quelques-unes de nos études théoriques basées sur des modèles tenant compte de la déformation du réseau, et ayant permis de reproduire les caractéristiques spatiotemporelles des processus de nucléation et de croissance des états de spins, qui ont été révélées dans l'équipe par les investigations par microscopie optique (voir section expérimentale) au cours de la transition thermique sur monocristal unique. L'analyse locale de la cinétique de transformation montre que ce processus est un mécanisme multi-échelle (espace-temps) piloté par la propagation des contraintes mécaniques au cours de la transition. Ces résultats ont mis en évidence le rôle important du couplage entre la variation des états de spins et la déformation locale du réseau ouvrant ainsi la voie sur des problèmes théoriques très intéressants dans lesquels les degrés de liberté électroniques (spins) et structuraux (paramètre du réseau) sont couplés.)

### **Le modèle électro-élastique (Phys. Rev. B. 2013, A. Slimani et al. )**

Dans ce modèle, la molécule à transition de spin est modélisée par un spin fictif (un opérateur mathématique à deux états), de valeurs  $\sigma = +1$  et  $\sigma = -1$ , respectivement associées aux états de BS et HS de la molécule. Chaque molécule est liée aux autres par un ressort dont la distance à l'équilibre dépend des spins des voisins. Ce faisant, on obtient un réseau élastique dans lequel les nœuds du réseau sont formés de spins et les distances intermoléculaires dépendent de ces états de spin. Ainsi, il est choisi que la distance à l'équilibre entre deux sites HS voisins est plus grande que celle entre 2 sites BS. L'Hamiltonien d'un tel système, qui en plus de l'énergie potentielle élastique, comporte aussi l'énergie électronique agissant sur chaque spin, due au champ des ligands (champ cristallin). Sa résolution fait intervenir une simulation Monte Carlo sur les états de spin combinée à une simulation de dynamique moléculaire pour équilibrer les positions du réseau (recherche de l'équilibre mécanique). Quelques-uns des résultats de ce modèle sont exposés dans les figures suivantes



Un modèle plus général

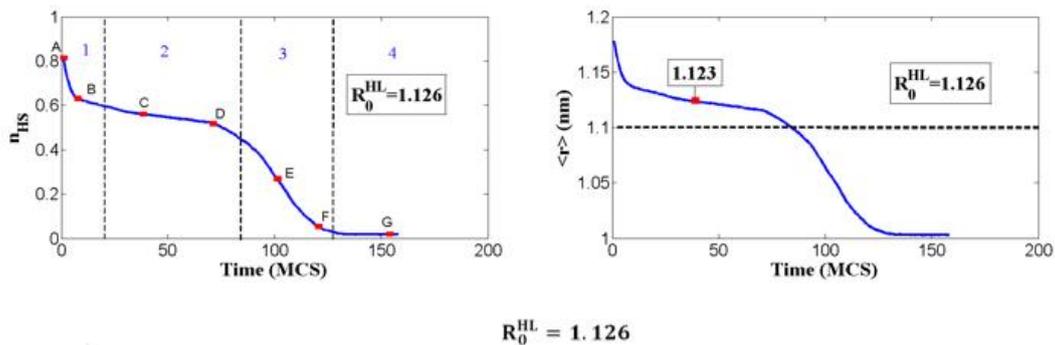


(Mamadou N'Diaye et al. J. Phys. Soc. Jpn (2020) : constantes élastiques dépendant des états de

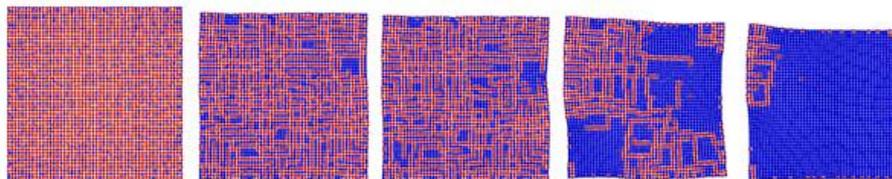
spin

Le modèle électro-élastique ou élastronic offre des extensions intéressantes permettant d'étudier des situations très générales d'interactions anisotropes, ou de situations, où les constantes de force dépendent des états de spins. Il est vrai que le module d'élasticité de l'état BS est plus élevé que celui de l'état HS à cause de son faible volume ; ce point est facilement intégré dans le modèle. De même, il est possible de considérer des distances à l'équilibre entre voisins HS-BS qui ne sont pas forcément situées à égale distance de celle des configurations HS-HS et BS-BS. Ce faisant, on aboutit à un modèle beaucoup plus général qui permet de décrire certaines situations d'auto-organisation de la matière en cours de relaxation basse température entre les phases HS et BS ou de compétitions élastiques qui conduisent à des relaxations en plusieurs étapes (voir figure ci-dessous).

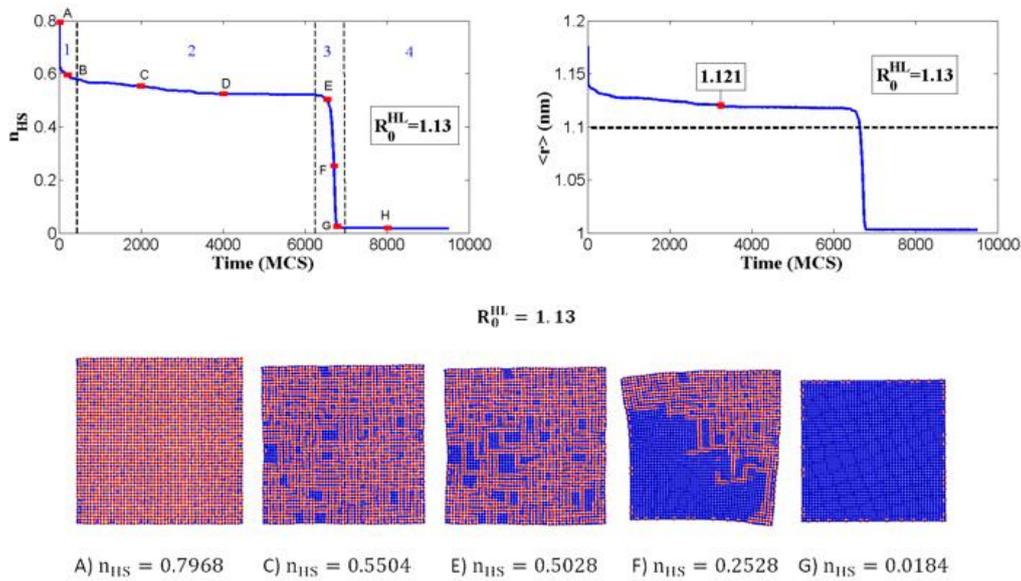
Figures papier Mamadou



$R_0^{HL} = 1.126$



A)  $n_{HS} = 0.7992$  C)  $n_{HS} = 0.5596$  D)  $n_{HS} = 0.5188$  E)  $n_{HS} = 0.2812$  F)  $n_{HS} = 0.0548$

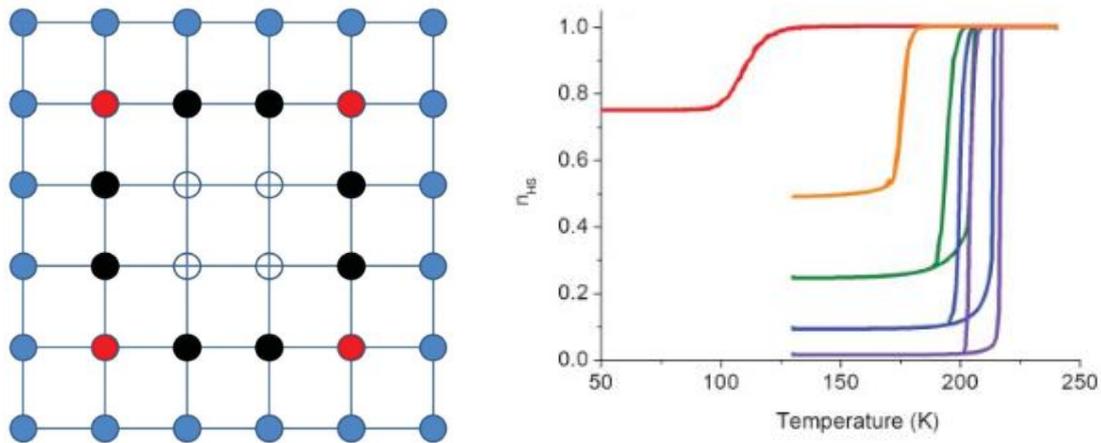


### Commutation thermique aux petites échelles : nanoparticules commutables

Publications : A. Muraoka et al. Phys. Rev. B. ( 2011) ; H. Oubouchou et al. Phys. Rev. B. (2017) ; A. Slimani et al. Phys. Rev. B. (XX), Felts et al. J. Amer. Chem. Soc. (2018?), ...

Dans cette problématique, on s'intéresse aux effets de tailles des nanoparticules sur les propriétés de commutations des matériaux à transition de spin ainsi que ceux des analogues du bleu de Prusse nano-commutables. Pour ces systèmes, en plus de la taille, on doit considérer l'effet des atomes de surface, qui peuvent avoir un champ de ligand et des propriétés élastiques spécifiques, causées soit par le fait qu'il leur manque des liaisons ou tout simplement parce qu'ils sont liés à des atomes de nature différente de ceux qui sont en volume. En tenant compte de ces spécificités qui sont exaltées en fonction du rapport surface/volume, de nombreux comportements très proches de ceux de l'expérience sont reproduits, tel que (i) la disparition du cycle d'hystérésis aux petites tailles, l'augmentation de la température de transition ainsi que dans certains cas, des phénomènes de réentrance sur le comportement thermique de la bistabilité.

#### Figure



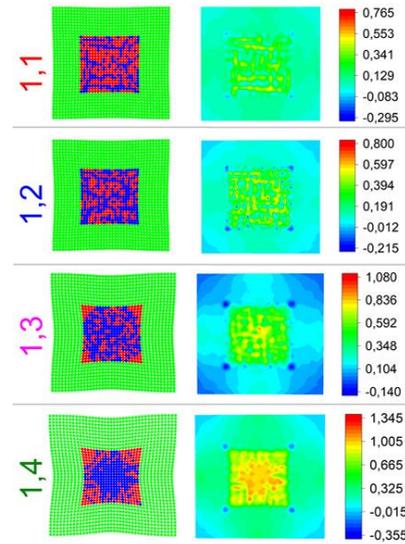
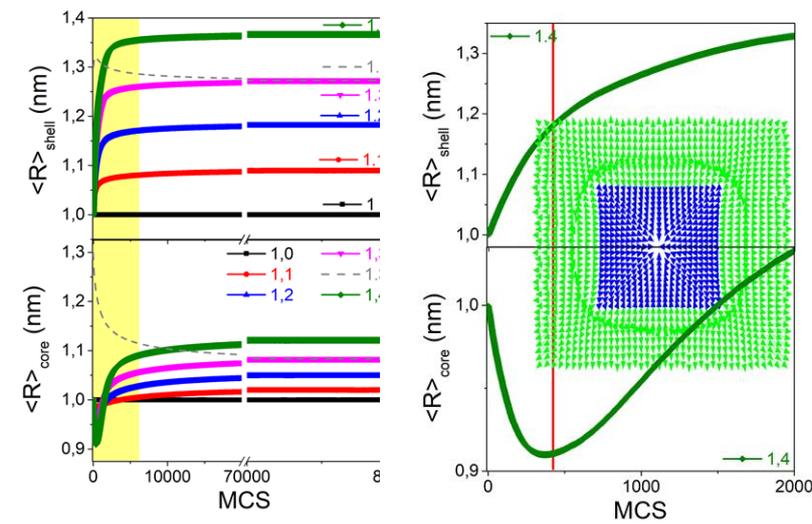
### Des systèmes cœur/coquille : effets de tailles, effets photo-induits et couplage magnéto-élastique

Papiers Hassane, Ahmed + Dan Talham (A. Felts J. Amer. Chem. Soc. 2018, Singh et al. PRB 2020)

Les systèmes cœur/coquille sont extrêmement étudiés dans les systèmes commutables. Généralement le cœur est un composé actif à transition de spin ou un analogue du bleu de Prusse qui effectue une transition soit sous l'effet de la température soit sous l'effet de la lumière à très basse température. Dans les deux cas, la transition s'accompagne d'un changement de volume important qui est soit freiné soit exalté par la coquille. Ceci dépend bien évidemment de la manière dont le cœur interagit avec la coquille, du désaccord de paramètre de maille et de la différence des modules de rigidités de ces deux constituants. Le plus souvent la coquille est assimilée à une matrice inerte, mais depuis quelques années, des coquilles actives ont aussi été réalisées du point de vue expérimental ce qui ouvre la voie à des études encore plus intéressantes, permettant le plus souvent de montrer que dans les systèmes coopératifs  $1 + 1$  n'est pas égal à  $2$  ; autrement dit que le comportement des systèmes cœur coquille n'est pas la somme

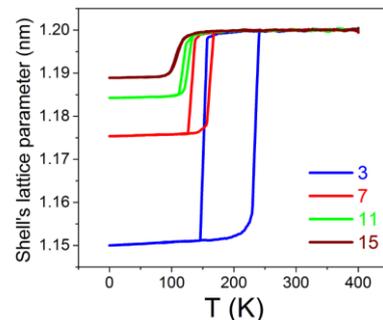
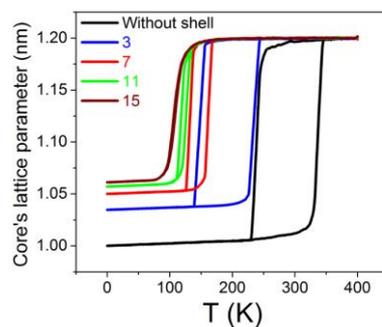
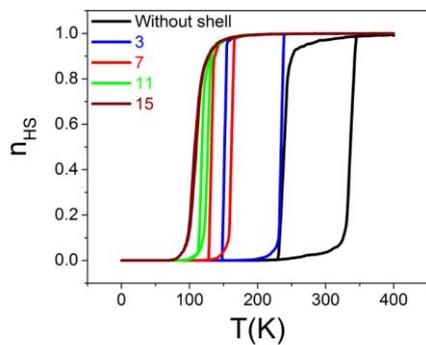
des comportements de chacun de ses constituants isolés. Le modèle électro-élastique est ainsi étendu pour les nanoparticules de type core-shell pour lesquelles, on étudie le comportement thermique en fonction du rapport des tailles du cœur et de la coquille, des effets de surface, des modules de bulk, etc. De plus, des effets photo-induits sont introduits dans le modèle électro-élastique cœur/coquille simulant l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) à très basse température. Pour cela les taux de transition du processus Monte Carlo sont biaisés afin de tenir compte à la fois des taux de transition optiques (uniquement de BS  $\rightarrow$  HS) et thermiques BS  $\leftrightarrow$  HS qui ne devient efficace qu'à plus haute température. Dans toutes ces études, nous analysons l'effet élastique de la coquille (qui exerce soit des forces de compression ou de tension) sur les propriétés magnétiques ou de commutation électronique du cœur. On montre alors que le couplage mécanique à l'interface entre le cœur et la coquille est capable de moduler les propriétés du cœur à transition de spin. Dans certains cas, un effet de frustration élastique peut s'établir à l'interface entre le cœur et la coquille. Celui-ci se traduit par le fait que de chaque côté de l'interface les atomes suivent préférentiellement le comportement élastique du sous-réseau auquel ils appartiennent (cœur et coquille). Si ces derniers ont des paramètres de mailles très différents; il se crée alors à l'interface des forces antagonistes qui conduisent à des comportements thermiques assez inédits pour la fraction HS et pour le paramètre de maille moyen. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour le contrôle électromécanique par exemple des propriétés magnétiques à très petite taille.

### Effets mécaniques d'une coquille sur la commutation d'un cœur à transition de spin



### Relaxation mécanique et effet de rétroaction

### Aspects spatio-temporels

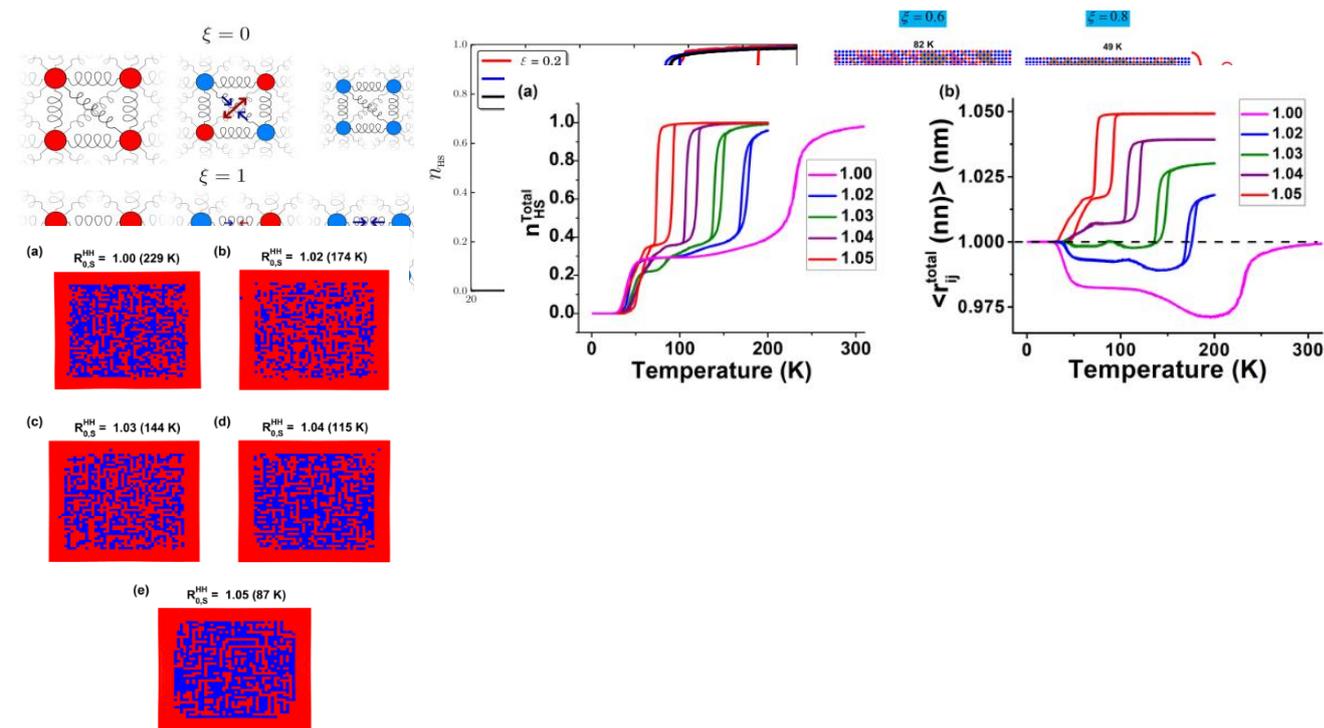


**La frustration élastique à l'origine de la multi-stabilité des systèmes à transition**

### Cycle d'hystérésis thermiques en fonction de la taille de la coquille

M. Paez et al. (J. Amer. Chem. Soc. 2016), K. Trache et al. (2018), T. Singh et al. Phys. Rev. B. (2020)

La frustration élastique est un concept théorique que nous avons introduit dans ces travaux pour expliquer l'origine physique de la transition de spin en deux ou plusieurs étapes. Il est d'ailleurs intéressant de faire remarquer que celle-ci est souvent suivie d'une brisure de symétrie dans la région du plateau de la transition où coexistent de façon auto-organisée des phases HS et BS, le plus souvent de manière imbriquée et parfois sous forme de domaines bien séparés (cas expérimental du Fe-picolamine). Dans ce travail théorique, un réseau 2D élastique est considéré, dans lequel les distances à l'équilibre selon les proches voisins et seconds proches voisins sont libres de toute frustration dans l'état HS. Par contre le passage vers l'état BS impose des comportements antagonistes pour ces deux types de distances (les distances proches voisines se contractent alors que les distances entre seconds voisins se dilatent) ce qui induit une frustration dans le réseau élastique. Ceci amène donc le système de spins à optimiser la distribution des états HS et BS de sorte à l'énergie de frustration élastique. En jouant sur le paramètre de frustration, plusieurs comportements sont obtenus, allant de la simple transition du 1<sup>er</sup> ordre avec cycle d'hystérésis, jusqu'à des transitions incomplètes, en passant par des transitions multi-étapes (voir figure).



Frustration élastique et formation de labyrinthes dans un nanocomposite à transition de spins

### La réaction diffusion et le comportement non-linéaire des systèmes à transition de spin

M. Paez Phys. Rev. B. (2014), M. Sy et al. Adv. Theor. Phys. (2020)

Les propriétés spatiotemporelles des systèmes à transition de spin peuvent aussi être décrites par des modèles de type champ de phase ; connus aussi comme des modèles continus. Ce type de description est complémentaire des modèles élastiques. Ils peuvent être vus comme une extension tenant compte de l'espace des modèles temporels, basés sur une description par équations maitresse du modèle type-Ising, que nous avons développés au début des années 2000 (K. Boukheddaden et al. Phys. Rev. B. 2000) pour rendre compte de l'évolution temporelle des systèmes à transition de spin soit en cours de relaxation ou soit sous lumière continue. C'est ainsi que nous avons expliqué les transitions hors équilibre sous lumière (LITH=Light-Induced Thermal Hysteresis). Pour étendre cette description en vue d'inclure les variables d'espace, nous partons d'une résolution champ moyen du modèle d'Ising et l'on développe (méthode classique) l'énergie libre en fonction du gradient du paramètre d'ordre, qui n'est ici que la fraction HS. On arrive alors à une équation dynamique sur la fraction HS dont la forme est la suivante :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial F}{\partial n_{HS}} + D \nabla^2 n_{HS}$$

Où  $F$  est l'énergie libre champ moyen du système et  $D$  est le coefficient de diffusion de l'état de spin. L'intérêt de ce type de description réside dans la simplicité de son implémentation et dans les possibilités d'extension qu'elle offre pour intégrer les effets de la lumière ou même des effets mécaniques. C'est ainsi que l'on a pu, grâce à ce modèle, reproduire la transformation mono-domaine de la transition de spin (figure ici-bas).

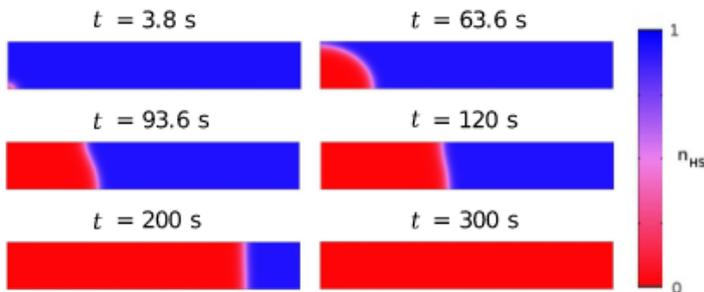
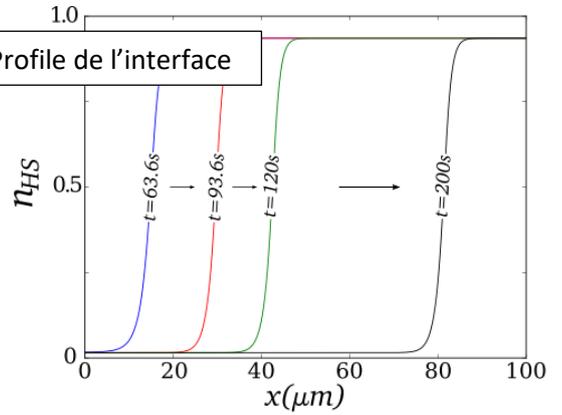


Figure / Miguel

Ce modèle permet d'aller plus



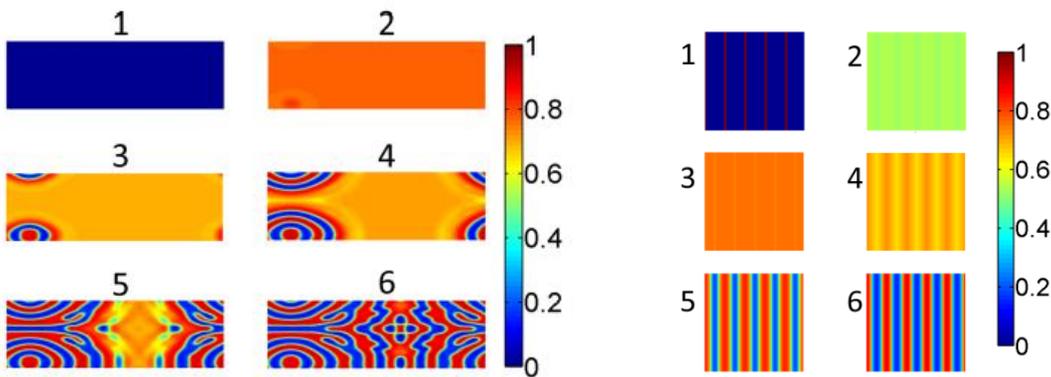
loin ci

fait

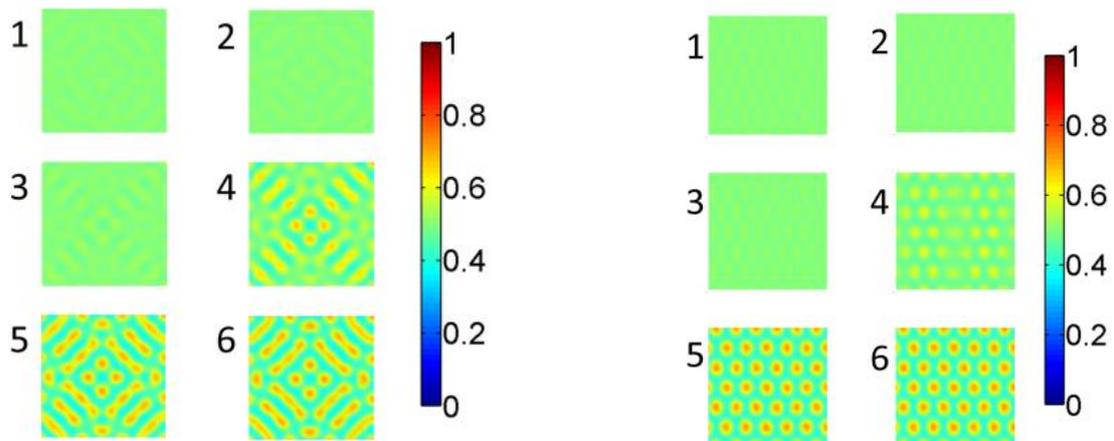
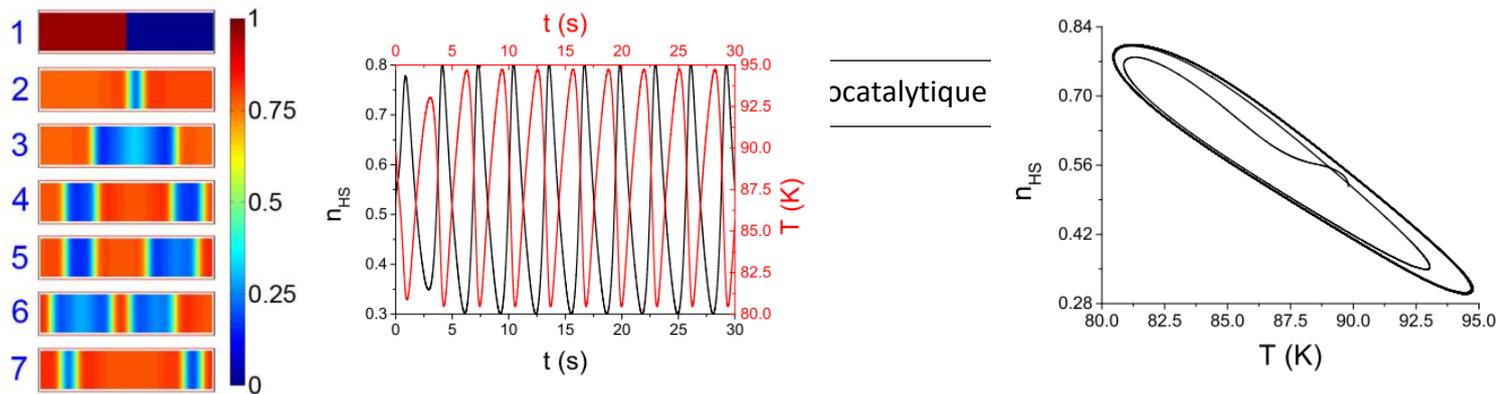
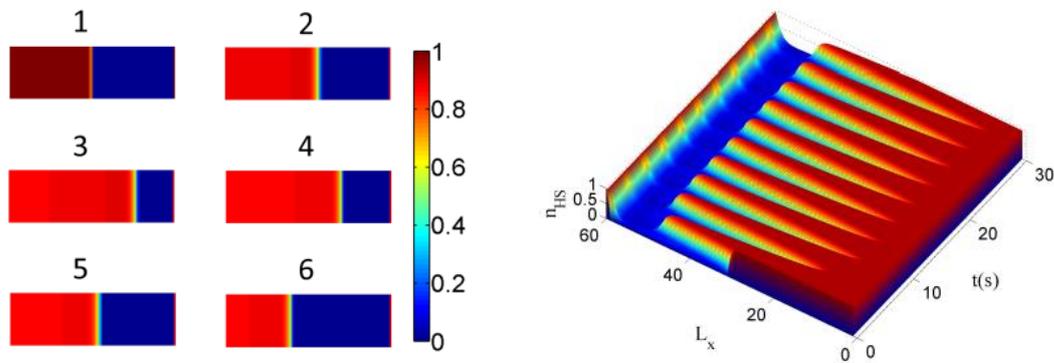
dans les situations d'études sous lumière, notamment lorsque celle-ci cause des effets photo-thermiques dans les matériaux. Pour les comparaisons à l'expérience, il devient nécessaire de tenir compte du fait que la température mesurée du cristal est une température apparente, et que sa température véritable ( $T_C$ ) obéît elle-même à une équation d'évolution dans laquelle apparaît la température du bain thermique ( $T_B$ ), la diffusion de la chaleur ( $D_T \nabla^2 T$ ) et l'échauffement provoqué par la lumière ( $\frac{I}{C_p}$ ).

$$\frac{dT_C}{dt} = -\frac{1}{\tau} \frac{T_C - T_B}{\tau'} + D_T \nabla^2 T + \frac{I}{C_p}$$

Lorsque les deux équations précédentes sont combinées, en considérant en plus un échauffement différent pour les phases HS et BS, des effets non-linéaires très originaux sont obtenus : réactions autocatalytiques, séparation de phase, structures de Turing etc.



Turing patterns



Structures Dissipatives

Figure / papier Miguel + structures dissipative