



**HAL**  
open science

# Modélisation des effets de surfaces sur les propriétés de commutation des nanomatériaux à transition de spin : vers une analyse quantitative des énergies de surface

Alaa Fahs

► **To cite this version:**

Alaa Fahs. Modélisation des effets de surfaces sur les propriétés de commutation des nanomatériaux à transition de spin : vers une analyse quantitative des énergies de surface. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30020 . tel-03715115

**HAL Id: tel-03715115**

**<https://theses.hal.science/tel-03715115>**

Submitted on 6 Jul 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *18/02/2022* par :

**ALAA FAHS**

**Modélisation des effets de surfaces sur les propriétés de  
commutation des nanomatériaux à transition de spin: vers  
une analyse quantitative des énergies de surface**

---

---

### JURY

LIONEL CALMELS	Professeur	Président
DIDIER BÉGUÉ	Professeur	Rapporteur
LM LAWSON DAKU	Ingénieur de Recherche	Rapporteur
ANNE BLEUZEN	Professeure	Examinatrice
AZZEDINE BOUSSEKSOU	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
WILLIAM NICOLAZZI	Maître de Conférence	Invité

---

**École doctorale et spécialité :**

*SDM : Physique de la matière - CO090*

**Unité de Recherche :**

*Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)*

**Directeur(s) de Thèse :**

*William NICOLAZZI et Azzedine BOUSSEKSOU*

# Remerciement

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse sous la direction de William Nicolazzi et d'Azzedine Bousseksou.*

*Ces trois années de thèse m'auront beaucoup apporté tant sur le plan scientifique que du point de vue de mon développement personnel. Je tiens donc à remercier William Nicolazzi pour les échanges intéressants qui m'ont permis de comprendre les enjeux scientifiques abordés dans cette thèse. J'admire tellement ses connaissances en thermodynamique et en physique statistique, sur lesquelles je me suis appuyé pour décrire correctement mes résultats. Je remercie également Azzedine Bousseksou de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je respecte sa détermination et sa grande capacité d'anticipation, lui permettant de garder un coup d'avance. Tout au long de ma thèse, il m'aura poussé à avancer et à me dépasser.*

*Je tiens également à remercier Gabor Molnár, qui a participé à l'encadrement de cette thèse. Sa connaissance approfondie des travaux de recherche antérieurs lui a permis de lier travaux expérimentaux et théoriques. Son analyse simple de résultats et des idées complexes lui permet d'en tirer des messages clairs, dont j'ai profité pour communiquer et publier mes résultats.*

*Je remercie également, le service informatique, dont Jérôme Colombet et Fabrice Candau qui ont, entre autre, mis en place le nouveau cluster de calcul du laboratoire.*

*Je veux aussi remercier l'ensemble des membres de l'équipe qui furent présents ou qui sont présents pour leur bonne humeur.*

*Je remercie également mes parents, Hind et Kazem, ma compagne Zahraa, et ma famille pour le support, tant du point de vue sentimental que matériel tout au long de ma vie.*

**"No great discovery was ever made without a bold guess,"**  
Sir Isaac Newton.

# Constantes physiques

Constante des gaz parfaits	$R = 8.3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = R/N_A = 1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.62606957 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/(2\pi) = 1.054571628 \times 10^{-34} \text{ J.s}$



# Table des matières

<i>Remerciement</i>	i
Constantes physiques	iii
Table des matières	iii
Introduction générale	1
<b>I Introduction</b>	<b>5</b>
I.1 Historique	5
I.2 Théorie de champ cristallin et de champ de ligands	5
I.2.1 Exemple du Fe(II)	5
I.2.2 Diagramme configurationnel	8
I.2.3 Thermodynamique de la transition de spin	9
I.2.4 Molécules dans un solide massif : Notion de Coopérativité	13
I.2.5 Les différentes transitions de spin	14
I.3 Approche macroscopique et mésoscopique	16
I.3.1 Les modèles thermodynamiques	16
I.3.2 Modèles élastiques	19
I.3.3 Approche microscopique de la transition de spin : les modèles de type d'Ising	21
I.3.4 Modèles microscopiques élastiques	24
I.4 Effet de la réduction de la taille : présentation générale	28
I.4.1 Effets de surfaces	29
I.4.2 Effets de confinement	31
I.4.3 Conséquences possibles sur la transition de spin des nanomatériaux	32
I.5 Nanomatériaux à transition de spin : les constatations expérimentales	32
I.5.1 Cas des nanoparticules à transition de spin	33
I.5.2 Cas des films minces à transition de spin	35
I.5.3 Comparaison avec d'autres matériaux	37
I.6 Modélisation des effets de la réduction de taille dans les matériaux à transition de spin	38
I.6.1 Modélisation des effets de surface solide-vide	38
I.6.2 Modélisation des effets d'interface solide-solide	40
I.6.3 Modélisation de l'influence des effets de surface et d'interface sur les courbes de transition de spin	41
I.7 Dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin	45

I.7.1	Effets de taille sur la dynamique de réseau : Études expérimentales	46
I.7.2	Modélisation de la dynamique de réseau	48
I.8	Problématiques et objectifs de thèse	51
<b>II</b>	<b>Étude numérique de la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin</b>	<b>53</b>
II.1	Introduction	53
II.2	Méthode numérique (DM) pour calculer la (vDOS)	53
II.2.1	La fonction d'autocorrélation des vitesses et la densité d'états vibrationnels	53
II.2.2	Intégration de positions et vitesses par la méthode de Verlet	57
II.2.3	Thermostat-barostat de Nosé-Hoover	58
II.2.4	Extraits de propriétés thermoélastiques	62
II.3	Application à une structure cubique à motifs octaédrique	64
II.3.1	Effet du potentiel angulaire sur l'élasticité du système	68
II.3.2	Modification du champ de forces : choix du potentiel intermoléculaire	69
II.3.3	Propriétés vibrationnelles du matériau massif	71
II.3.4	Densité d'états vibrationnels dans le cas des films minces	73
II.3.5	Étude en taille des quantités thermodynamiques	75
II.3.6	Densité d'états vibrationnels dans le cas de nanoparticules	77
II.4	Étude de la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin par des méthodes de matrice dynamique	80
II.4.1	Application à une structure octaédrique bidimensionnelle	83
II.4.2	Étude des effets de taille par la matrice dynamique	86
II.5	Conclusions	89
<b>III</b>	<b>Étude quantitative des énergies et contraintes de surface dans les nanomatériaux SCO</b>	<b>91</b>
III.1	Introduction	91
III.2	Approches théoriques des surfaces et des interfaces	92
III.2.1	Aspects thermodynamiques et stabilité des phases	92
III.2.2	Estimation de $\Delta S$ et $\Delta H$ du système massif	93
III.2.3	Énergie de surface	95
III.2.4	Élasticité d'interface	98
III.3	Énergie de surface : Estimation d'ordre de grandeur	101
III.4	Application à la structure cubique à motifs octaédriques	102
III.4.1	Calculs des propriétés mécano-thermodynamiques du matériau massif	102
III.4.2	Modélisation des énergies de surfaces (100)	104
III.4.3	Calcul des contraintes d'interface HS/BS dans le cas d'un faible désaccord de paramètre de maille	111
III.5	Conclusions	119
	<b>Conclusion générale</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Estimation de l'incertitude due aux artefacts numériques</b>	<b>125</b>

<b>B Calcul de l'énergie de surface par la méthode des liaisons coupées</b>	<b>127</b>
<b>C Films minces dans le cas de grands désaccords élastiques</b>	<b>129</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>131</b>
<b>Liste des Publications</b>	<b>143</b>
<b>Résumé de la thèse</b>	<b>145</b>



# Introduction générale

L'étude des transitions de phase est une branche des sciences les plus riches et l'une des plus largement explorée tant du point de vue fondamentale qu'applicatif, en particulier dans le domaine de la physique et de la chimie du solide. Ces transformations de phase constituent la rencontre entre la physique non-linéaire et les objets contenant un grand nombre de degrés de liberté et des symétries de l'espace, du temps et des phénomènes observés dans la Nature. Une transition de phase peut être vue comme un changement brutal des propriétés physiques d'un système macroscopique du fait d'une variation infime d'un paramètre de contrôle externe (température, pression, champ électromagnétique, etc...). La mesure d'une quantité physique mesurable macroscopique et pertinente, appelée observable physique, peut être très différente selon les valeurs prises par le champ de contrôle externe et parfois même selon le déroulement chronologique du processus de mesure (effet mémoire). L'intérêt pour les transitions de phase par les scientifiques et les ingénieurs est évident : les modifications des propriétés physico-chimiques sont remarquables (mise en place d'un ordre structural à grande distance, apparition d'une aimantation ou d'une polarisation spontanée, suppression brutale de la résistivité d'un métal, anisotropie des propriétés physiques, apparition de nouvelles topologies de la matière...) et il est possible de les contrôler de l'extérieur. La thermodynamique axiomatique ainsi que la physique statistique ont permis de donner un cadre théorique aux transitions de phase, une transition de phase n'apparaît que pour des systèmes macroscopiques, typiquement pour des objets contenant un nombre d'entités élémentaires de l'ordre du nombre d'Avogadro. Théoriquement, les transformations de phase n'existent que dans la limite thermodynamique (le nombre de degrés de liberté ainsi que le volume sont infinis, leur rapport reste constant). Cette condition plus que restrictive peut apparaître comme frustrante. En effet, un intérêt majeur réside dans l'utilisation et le contrôle de ces changements spectaculaires des propriétés physico-chimiques pour des applications sociétales. L'élaboration de ces nouveaux dispositifs passe par leur miniaturisation jusqu'à des échelles nanométriques. Il est légitime de se poser les questions suivantes : même si stricto sensu il n'y a plus de transition de phase au sens mathématique du terme pour des objets de taille finie, peut-on espérer conserver certaines de leurs caractéristiques d'intérêt et pourra-t-on toujours les contrôler à très petite échelle ? D'autre part, les objets de taille nanométrique peuvent être de trop faibles dimensions pour que la thermodynamique soit encore valide et pertinente, et sont très souvent encore trop grands pour que la théorie qui décrit les mécanismes physico-chimiques se déroulant à l'échelle atomique, la physique quantique, ne s'applique. Est-il nécessaire de développer un nouveau formalisme ou d'adapter les théories existantes ? Peut-on voir émerger de nouvelles propriétés physiques dans les nano-objets ?

C'est dans ces problématiques très générales que s'inscrit l'étude des propriétés de commutation des nanomatériaux moléculaires et polymériques. En effet, ces matériaux sont faits de briques élémentaires actives (molécules ou monomères) qui peuvent être obtenues par synthèses issues de la chimie de coordination en modulant la nature des ligands autour d'un cation métallique. Elle permet d'envisager la fabrication de systèmes physico-chimiques possédant des propriétés de commutation davantage contrôlables. Les matériaux à transition de spin (SCO) appartiennent à cette grande famille de matériaux multifonctionnels. Les complexes à transition de spin peuvent commuter de manière réversible d'un état haut spin (HS) vers un état bas spin (BS) par un changement de température et pression ou l'application de champs électriques ou magnétiques, une irradiation lumineuse, l'absorption de molécules invitées... À l'état solide, les propriétés de commutation deviennent plus riches et des transitions de spin abruptes avec effet mémoire impliquant l'émission et l'absorption d'une chaleur latente peut être observée. Ces transitions du premier ordre et le phénomène de bistabilité ont pour origine les mécanismes d'interactions intermoléculaires d'origine élastique existants dans l'empilement cristallin du fait de la différence de volume (et de forme) entre les deux états moléculaires. La réorganisation électronique liée à la transition de spin s'accompagne d'une pléthore de changements de propriétés physiques (magnétiques, optiques, structurale, mécaniques...). On comprend aisément que les matériaux à transition de spin constituent de solides candidats pour de futures applications sociétales, telles que des appareils de stockage et de traitement de l'information, des dispositifs photoniques ou spintroniques, des capteurs de gaz, actuateurs (transformation d'énergie thermique en mouvement) ou encore comme récupérateur d'énergie [1].

Depuis les années 2000, sous l'impulsion de la communauté scientifique, une intense activité de recherche a été dédiée à la synthèse, l'élaboration et la délicate caractérisation de nano-objets tels que des nanoparticules, des films minces, des nanostructures... [2, 3]. On peut constater qu'une certaine maturité est atteinte dans ce domaine, puisque les chimistes et physico-chimistes de la communauté sont désormais capables de concevoir des nano-objets sophistiqués et des architectures complexes, tels que des nanoparticules cœur-coquille [4, 5, 7, 6, 8], des films multicouches [9, 10], des particules à transition de spin fluorescentes [11], des particules hybrides pour la plasmonique ainsi que des matériaux composites [12]. Une question essentielle concerne le devenir des propriétés de commutation lorsque la taille des matériaux à transition de spin atteint l'échelle du nanomètre. Il est bien connu maintenant que les matériaux de taille nanométrique se comportent différemment de leur homologue massif. Ceci provient de l'augmentation du rapport surface sur volume et de la diminution de la quantité de matière incluse dans le nano-objet. Dans les matériaux à transition de spin présentant une transition du type premier ordre, la diminution de la taille peut affecter les phénomènes de bistabilité et la stabilité des phases. Il est alors possible d'observer la disparition progressive du cycle d'hystérésis et d'assister à un changement de la température de transition et d'observer la présence de transitions incomplètes [13]. Cependant, la conservation du phénomène de bistabilité a été constatée dans de très petites nanoparticules ( $\leq 4\text{nm}$ ) ayant crû dans une matrice rigide [14]. La diminution de la température de transition avec la diminution de taille semble être l'observation la plus fréquente, mais une augmentation de la température de transition a été observée

dans certains films minces [10]. Il est nécessaire de contrôler ces effets de réduction de taille si l'on souhaite intégrer ces nano-objets dans des dispositifs. Ce contrôle passe par la compréhension du processus de transformation de phase et des mécanismes physiques sous-jacents reliés à la réduction de la taille. Les études théoriques et expérimentales ont indiqué l'importance des effets des propriétés de surface, de la nature des interfaces ainsi que l'impact de l'environnement extérieur sur la transition de spin à l'échelle nanométrique. En particulier, différents effets de surface ont été analysés avec des approches issues de la physique statistique utilisant des modèles du type Ising ou des modèles à réseau déformables (système masse-ressort) considérant des conditions de bords libres ou spécifiques et des propriétés cristallographiques particulières [15, 16]. Par la suite, la modélisation de nanoparticules cœur-coquilles avec des modèles de type Ising compressibles ont démontré que la température de transition pouvait être contrôlée en jouant sur la différence de propriétés mécaniques et/ou le désaccord structural entre les cœurs et la coquille (ou la matrice et la nanoparticule) [17, 18]. Ces études théoriques ont permis d'explorer en profondeur le diagramme de phase des modèles couramment employés pour simuler les différents phénomènes observés dans les matériaux à transition de spin. Cette exploration des diagrammes de phase de ces modèles montre que des comportements complexes peuvent se produire dans les nano-objets présentant une interface (transition en deux étapes, phase réentrante...) qui n'ont pas été observés expérimentalement pour le moment. Cependant, il n'est pas certain qu'ils soient détectés car ces descriptions théoriques à l'échelle de la liaison souffrent d'un défaut majeur : leurs paramètres sont peu ou difficilement reliables avec des quantités physiques mesurables. Le diagramme de phase théorique est vaste, mais peut être que la partie réellement accessible de ce diagramme est beaucoup plus restreinte. Par exemple, il est à l'heure actuelle impossible de prédire dans quelle mesure, il sera possible de contrôler la température de transition d'un nanomatériau à transition de spin en modulant les propriétés élastiques d'interface, car la résistance des nanoparticules cœur-coquille ou la cohérence des interfaces dans les films multicouches sont largement gouvernées par le phénomène d'impédance acoustique. Deux constats se dégagent de ces études théoriques. Premièrement, il est nécessaire de connaître à la fois les propriétés mécaniques et vibrationnelles des matériaux à transition de spin ainsi que leur dépendance à taille. Deuxièmement, il est indispensable d'opter pour une approche quantitative des effets de surface et d'interface et donc de revenir à une description thermodynamique et mésoscopique dans laquelle les paramètres sont des observables physiques. L'étude de la dynamique de réseau par des mesures de diffusion inélastique nucléaire a permis d'extraire les modules élastiques ainsi que les grandeurs thermodynamiques vibrationnelles. De manière notable, les expériences NIS effectuées sur des nanoparticules de coordination à transition de spin et les analogues de bleu de Prusse ont montré que la diminution de la taille conduisait à une augmentation de l'entropie et de la vitesse du son tandis que l'énergie interne restait constante [19, 20]. La modélisation de la dynamique de réseau par des méthodes de dynamique moléculaire apparaît comme pertinente, mais malheureusement, il n'a pas été possible de reproduire les observations expérimentales. D'un autre côté, un modèle nanothermodynamique et des approches basées sur la mécanique des milieux continus ont été développées pour exprimer les contributions de surface en fonction de quantités physiques mesurables, mais certains paramètres demeurent trop phénoménologiques.

L'objectif de cette thèse est donc de poursuivre la modélisation de la dynamique de réseau et sa dépendance en taille des matériaux à transition de spin et d'adapter une méthodologie numérique/théorique pour caractériser de manière quantitative les effets de surface. Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

1. Le premier chapitre est une introduction dans laquelle nous aborderons le phénomène de la transition de spin à l'échelle moléculaire du point de vue de la théorie du champ de ligands. Ensuite, nous introduirons les phénomènes coopératifs dans les solides ainsi que les théories permettant de les décrire. Enfin, nous présenterons les différents travaux portant sur l'élaboration des nanomatériaux à transition de spin et les effets de la réduction de taille sur les quantités physico-chimiques ainsi que les différents modèles qui ont été introduits pour prédire ces effets.
2. Le deuxième chapitre sera consacré à la construction d'un nouveau champ de force afin de pouvoir simuler la dynamique de réseau de matériaux à transition de spin par des méthodes de dynamique moléculaire. La simulation de la dépendance en taille de la densité d'états vibrationnels ainsi que des quantités mécaniques et thermomécaniques sera discutée et les résultats numériques seront confrontés aux données expérimentales existantes. La dynamique de réseau sera également abordée par la méthode de la matrice dynamique, qui nous permettra de conforter certaines hypothèses initiales et accéder à la relation de dispersion des nanomatériaux à transition de spin.
3. Le dernier chapitre sera consacré à l'analyse quantitative des énergies et des contraintes de surfaces par la méthode de dynamique moléculaire. Nous répondrons à cette question en exposant tout d'abord les théories qui constituent la base des calculs numériques de ces quantités de surface. Ensuite, nous discuterons des valeurs d'énergies et des contraintes de surfaces en les comparant avec des études théoriques précédentes. En développant un modèle thermodynamique prenant en compte les effets de surface/interface, nous analyserons l'impact de ces effets sur la stabilité des phases des nano-matériaux à transition de spin.
4. Finalement, une conclusion générale résumera les résultats principaux et donnera quelques perspectives à ce travail.



# Chapitre I

## Introduction

### I.1 Historique

C'est en 1931, et pour la première fois, que Cambi et *al.* remarquèrent un comportement magnétique "anormal" dans une série de composés de Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate [22]. Presque trente ans plus tard, ce phénomène, attribué à une conversion de spin de certains complexes de coordination, fut observé par Baker et Bobonich pour l'ion métallique Fe(II) dans le composé  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  à l'état solide [23]. La même année, Ewald et *al.* en s'appuyant sur la théorie de champ de ligands, suggérèrent qu'un "croisement" de spin est possible lorsque l'énergie du champ de ligand est du même ordre de grandeur que l'énergie d'appariement des électrons des orbitales  $3d$  du centre métallique [24]. Le phénomène de conversion de spin a été observé dans les complexes possédant des centres métalliques de configuration électronique  $3d^4 - 3d^7$ , tels que les ions Fe(III) [25, 26, 28, 27, 29], Mn(II) [38, 39], Mn(III) [40, 41], Co(II) [29, 32, 33, 34], Co(III) [35, 36, 37], Cr(II) [42, 43], et finalement l'ion le plus étudié à ce jour Fe(II).

### I.2 Théorie de champ cristallin et de champ de ligands

#### I.2.1 Exemple du Fe(II)

La théorie de champ cristallin offre la possibilité de comprendre le phénomène de la conversion de spin, tout en se basant sur des modèles qualitatifs basés sur des considérations d'électrostatiques. Ces travaux soulignent l'importance de la symétrie des ligands entourant les centres métalliques. Le spectre en énergie des orbitales  $3d$  d'un centre métallique, l'ion Fe(II) par exemple, dépend de la symétrie des ligands (voir Fig.I.1). En effet, les niveaux d'énergies d'un ion libre sont dégénérés. De même, la présence d'un potentiel électrostatique à symétrie sphérique a pour effet de décaler de manière globale le spectre en énergie d'une valeur  $\Delta E$  sans induire de levée de dégénérescence, car aucune orbitale n'est favorisée ou défavorisée par rapport à une autre par un tel potentiel  $E_{\text{sph}} = E_{\text{lib}} + \Delta E$ , où  $E_{\text{lib}}$  est l'énergie des niveaux de l'ion libre ou isolé. Dans les complexes à transition de spin, les centres métalliques sont coordonnés

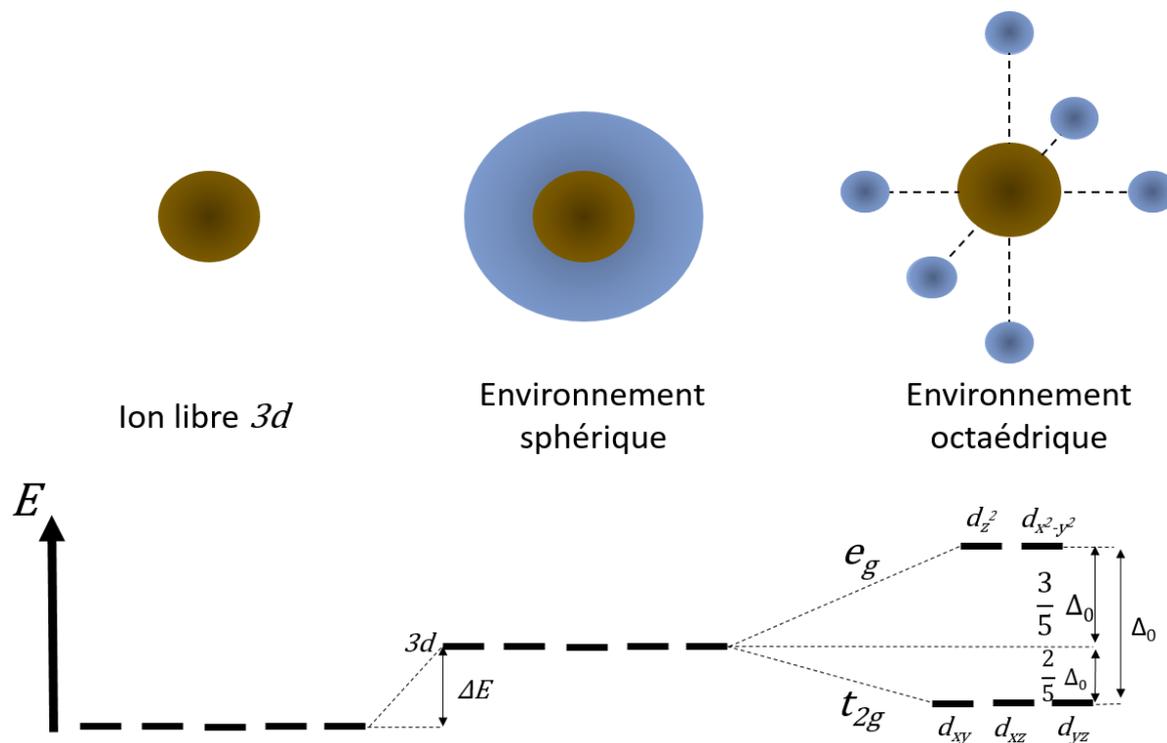


FIGURE I.1 – Influence de la symétrie du champ cristallin sur les niveaux d'énergies du cation métallique.

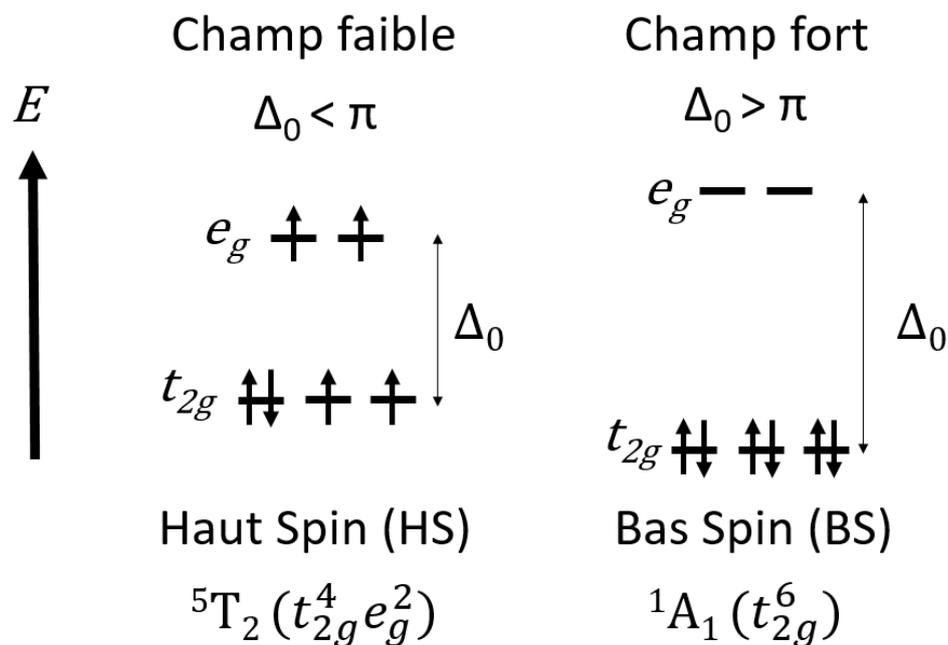


FIGURE I.2 – Configurations électroniques de l'état bas spin (BS) et de l'état haut spin (HS) pour un ion Fe(II) plongé dans un champ de ligand à symétrie octaédrique.

par six ligands formant une cage octaédrique, cette dernière abaisse la symétrie du cation et entraîne une levée partielle de dégénérescence où les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  sont favorisées au détriment des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Les niveaux d'énergies anti-liantes (de hautes énergies) et non-liantes (de plus basse énergie) sont respectivement la base pour les représentations irréductibles  $e_g$  et  $t_{2g}$ , leur énergie valant respectivement  $E_{t_{2g}} = E_{\text{sph}} - \frac{2}{5}\Delta_0$  et  $E_{e_g} = E_{\text{sph}} + \frac{3}{5}\Delta_0$ , où  $\Delta_0$  est la différence d'énergie entre les niveaux non-liantes et anti-liantes. Cet écart vaut  $10Dq$ , où  $Dq$  est un paramètre de force du champ cristallin, qui dépend de la nature du ligand et de l'ion métallique. Si  $\Delta_0$  est plus petit que l'énergie d'appariement des électrons (champ cristallin faible), l'occupation des orbitales est alors déterminée par la règle de Hund qui stipule que les électrons occupent un maximum d'orbitales conduisant à un moment de spin total  $S=2$  dans le cas de l'ion Fe(II) (Fig.I.2). Cet état paramagnétique se nomme l'état haut-spin (HS) ou  ${}^5T_{2g}$  en terme spectroscopique. Au contraire, dans le cas d'un champ cristallin fort, les électrons minimisent leurs énergies et occupent les niveaux les plus bas, violant ainsi la règle de Hund. Cet état diamagnétique de spin électronique  $S=0$  se nomme l'état bas-spin (BS) ou  ${}^1A_{1g}$  en terme spectroscopique.

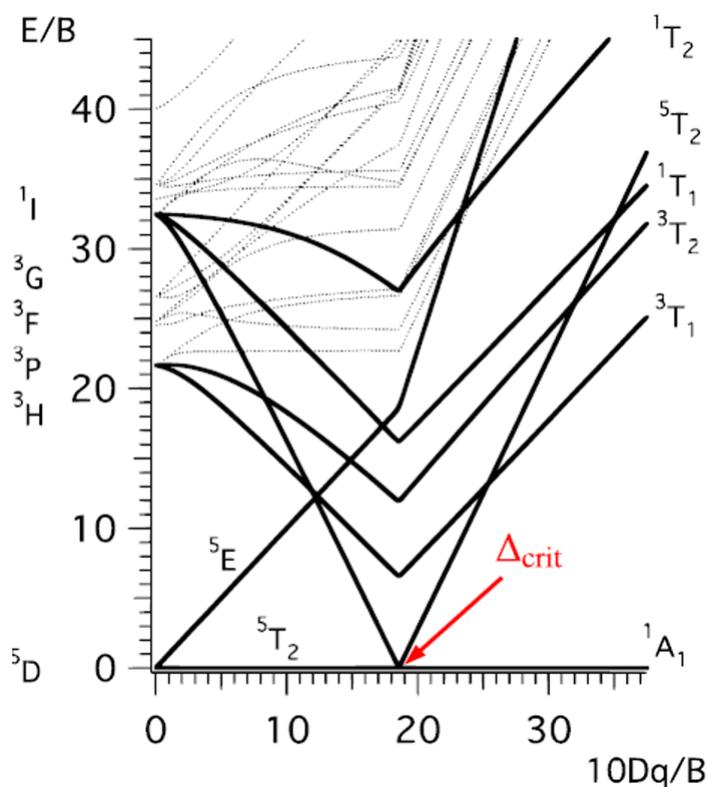


FIGURE I.3 – Diagramme de Tanabe-Sugano représentant les énergies des états électroniques, notamment  ${}^5T_2$  et  ${}^1A_1$ , en fonction de l'énergie du champ de ligands normalisée par le paramètre de Racah ( $B$ ), pour un ion métallique de configuration électronique  $d^6$  sur lequel un champ de ligands de symétrie octaédrique est appliqué [31]. Au dessous d'un champ critique de ligands  $\Delta_{crit}$ , l'énergie de l'état électronique  ${}^5T_2$  est inférieure à l'énergie de  ${}^1A_1$ , l'état le plus stable est alors l'état HS, au dessus  $\Delta_{crit}$ , c'est l'état BS qui devient l'état fondamental.

La théorie du champ cristallin donne une vision relativement simple et pratique de la conversion de spin, et explique d'une manière qualitative la levée de dégénérescence des niveaux électroniques. Cependant, cette théorie, basée sur des modèles électrostatiques, ne peut s'appliquer qu'au cas de ligands chargés. Pour mieux prendre en compte le cas des ligands non chargés, en particulier, les liaisons covalentes faibles de type  $\sigma$  et  $\pi$  entre le métal et les ligands, il est nécessaire d'utiliser la théorie du champ de ligands. Cette approche plus générale donne des résultats similaires à ceux trouvés par la théorie de champ cristallin [67].

Le diagramme de Tanabe-Sugano représente l'énergie des termes spectroscopiques d'un ion  $d^6$  dans une cage octaédrique des ligands, correspondant aux niveaux fondamentaux et excités en fonction de l'intensité du champ de ligands. Lorsque le champ de ligand est égale à zéro, l'état fondamentale de l'ion métallique selon la règle de Hund est  $^5D$ . L'application d'un champ de ligand sépare l'état  $^5D$  en deux états,  $^5T_{2g}$  et  $^1A_{1g}$ . Au dessous d'un champ de ligands  $\Delta_{\text{crit}}$ , l'état fondamental est  $^5T_{2g}$  (état HS), tandis que l'état  $^1A_{1g}$  est l'état excité. Au delà de cette valeur critique, l'état  $^1A_{1g}$  (état BS) devient l'état le plus stable et  $^5T_{2g}$  sera l'état excité. Le phénomène de conversion de spin est alors possible autour de cette valeur critique du champ de ligands.

## I.2.2 Diagramme configurationnel

La transition de spin de l'état bas spin (BS) à l'état haut spin (HS), implique une augmentation de la distance Fer-ligands. Il s'agit d'une occupation des orbitales anti-liantes  $e_g$  par deux des six électrons de la couche  $d$  dans l'état HS, provoquant une répulsion des ligands et ainsi une augmentation de volume de la molécule. Dans le cas d'un octaèdre  $\text{FeN}_6$ , les longueurs des liaisons Fer-ligands valent approximativement  $r_{\text{BS}} = 1.95 - 2.00 \text{ \AA}$  dans l'état bas spin et  $r_{\text{HS}} = 2.12 - 2.18 \text{ \AA}$  dans l'état haut spin. Les deux états moléculaires peuvent être représentés dans un diagramme configurationnel, comme illustré sur la figure I.4, par deux puits de potentiels adiabatiques décalés d'une distance  $\Delta r_{\text{HB}} \approx 0.2 \text{ \AA}$ , correspondant à la différence de distance Fer-ligands entre les deux états de spin [67]. De plus, les concavités des deux puits sont différentes, ce qui est principalement attribué à un changement des fréquences de vibration de l'octaèdre lors de la transition de spin. Selon l'axe d'énergie  $E$ , les minima d'énergies des deux puits sont décalés d'une valeur  $\Delta E_{\text{HB}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{BS}}^0$ , où  $E_i^0$  ( $i = \text{HS}$  ou  $\text{BS}$ ) est l'énergie du niveau de point zéro, égale à la somme des énergies électronique et vibrationnelle à température nulle :

$$E_i^0 = E_i^{\text{el}} + E_i^{\text{vib}}(T = 0\text{K}). \quad (\text{I.1})$$

Sauf quelques exceptions [88, 89, 90], l'énergie du point zéro de l'état BS est inférieure à celle de l'état HS, l'état fondamental est alors l'état BS à  $T = 0 \text{ K}$ . Pour passer de l'état BS à l'état HS, il est nécessaire que la barrière d'énergie  $\Delta E_{\text{HB}}^0$  soit du même ordre de grandeur qu'un stimulus externe de l'ordre de  $k_B T$ . A température non nulle, le potentiel thermodynamique à minimiser est l'enthalpie libre  $G_i = H_i - TS_i$  que nous allons détailler dans la section suivante.

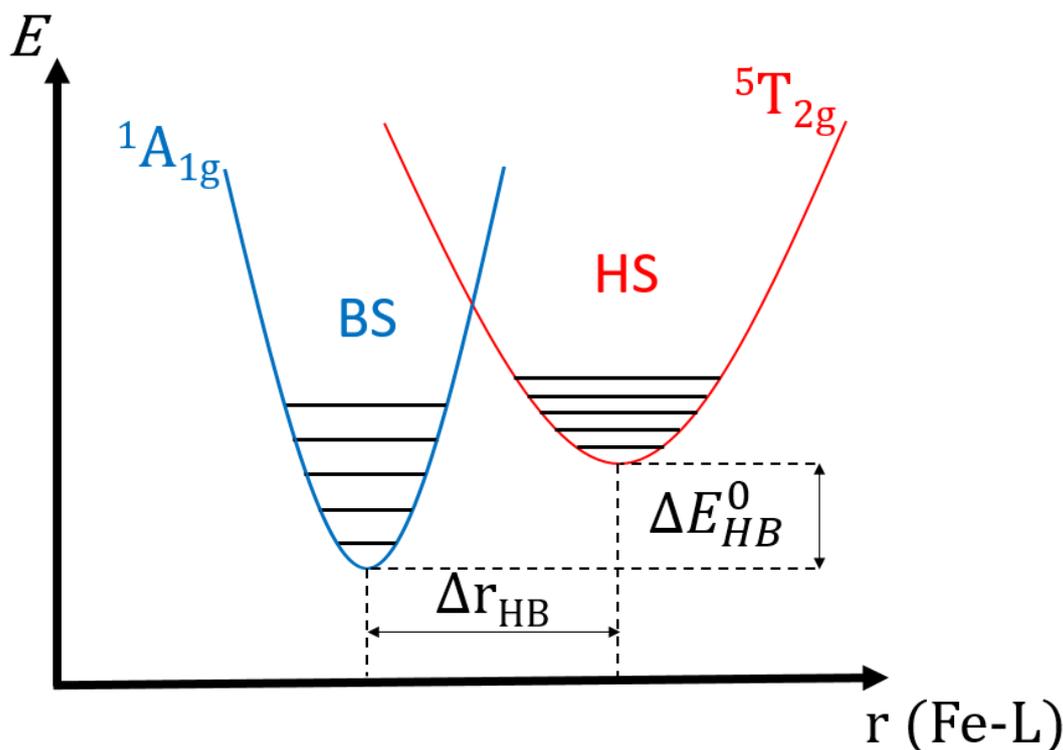


FIGURE I.4 – Diagramme configurationnel représentant l'énergie des deux états de spin d'un ion Fe(II) en fonction de la distance Fer-ligands. L'énergie de chacun des deux états prend la forme d'un puits de potentiel harmonique quadratique dans l'approximation adiabatique et d'un mode moyen unique ( $T = 0$  K).

### I.2.3 Thermodynamique de la transition de spin

On considère tout d'abord le cas d'un système dilué, i.e. d'un système constitué d'un grand nombre de molécules qui interagissent faiblement entre elles<sup>1</sup>. Ce système est en contact avec un bain thermique et un barostat correspondant à l'ensemble de Gibbs ( $T, P, N$ ). Le potentiel thermodynamique pertinent à minimiser est alors l'enthalpie libre. La variation de cette quantité peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S; \quad (\text{I.2})$$

où  $H$  est l'enthalpie,  $T$  la température,  $S$  l'entropie du système,  $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$  et  $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$ . La température d'équilibre entre les deux phases est déterminée lorsqu'il y a autant de molécules BS que de molécules HS, c'est-à-dire pour  $\Delta G = 0$  :

$$T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (\text{I.3})$$

1. On négligera donc dans un premier temps le terme qui prend en compte les interactions intermoléculaires dans l'approche thermodynamique. Il faut cependant garder à l'esprit qu'en réalité, pour que le système rejoigne l'équilibre thermodynamique, il faut que les entités élémentaires qui constituent le système microscopique échangent de l'énergie. Ces problèmes conceptuels sont récurrents et bien connus dans les modèles idéalisés (gaz parfait, oscillateurs harmoniques indépendants etc...).

Grâce à l'équation précédente, nous pouvons discuter de la stabilité des phases des systèmes dilués à transition de spin :

(1) Quand la température est inférieure à la température d'équilibre des deux phases,  $T < T_{\text{eq}}$ , donc  $\Delta H > T\Delta S$ , le terme enthalpique est dominant et l'état le plus stable est l'état BS ( $G_{\text{BS}} < G_{\text{HS}}$ ).

(2) Quand la température est supérieure à la température d'équilibre des deux phases,  $T > T_{\text{eq}}$ , donc  $\Delta H < T\Delta S$ , le terme entropique est dominant et l'état le plus stable est l'état HS ( $G_{\text{HS}} < G_{\text{BS}}$ ).

(3) Quand la température est égale à la température d'équilibre des deux phases,  $T = T_{\text{eq}}$ , les termes enthalpique et entropique sont égaux ( $\Delta H = T\Delta S$ ) et les deux phases sont présentes dans le système en même proportion.

D'après cette approche, il est clair que l'entropie peut être vue comme le moteur de la transition de spin thermo-induite en favorisant l'état HS. Pour donner une meilleure compréhension de la stabilité des phases des matériaux à transition de spin, il est indispensable de détailler les contributions contenues dans chaque terme apparaissant dans l'expression de la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$ . Le terme enthalpique est généralement la somme des contributions électroniques et vibrationnelles [91], et peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{vib}} + \Delta H_{\text{el}} ; \quad (\text{I.4})$$

La contribution électronique à l'enthalpie est souvent dominante, donc  $\Delta H \approx \Delta H_{\text{el}}$ . De même, l'entropie se décompose en plusieurs termes de la manière suivante :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{el}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{trans}} + \Delta S_{\text{rot}} + \Delta S_{\text{conf}} ; \quad (\text{I.5})$$

L'entropie de translation  $\Delta S_{\text{trans}}$ , et de rotation  $\Delta S_{\text{rot}}$ , sont négligeables dans la plupart des composés à transition de spin, car généralement les molécules se trouvent dans un milieu solide, ce qui empêche leurs déplacements par translation ou rotation. De même, l'entropie de configuration  $\Delta S_{\text{conf}}$  est souvent négligeable. Cependant, une exception peut être faite dans le cas du composé  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , où les ligands tournent autour d'un axe de rotation avec une vitesse dépendante de l'état de spin. Dans ce cas, la différence d'entropie de rotation n'est plus négligeable [109]. De plus, il a été reporté dans le composé  $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$  que l'entropie configurationnelle n'est pas négligeable, en raison de la présence de désordres induits par les ligands DAPP et l'ion  $\text{ClO}_4^-$ , contribuant alors légèrement à la différence d'entropie totale du système [108]. Concernant l'entropie liée à la contribution électronique  $\Delta S_{\text{el}}$ , ce terme lui-même se décompose en deux parties : l'une est associée à la différence de dégénérescence orbitale  $\Delta S_{\text{orb}}$ , et l'autre à la différence de dégénérescence de spin  $\Delta S_{\text{spin}}$ . Les deux s'écrivent de la manière suivante :

$$\Delta S_{\text{orb}} = R \ln \left( \frac{2L_{\text{HS}} + 1}{2L_{\text{BS}} + 1} \right) ; \quad (\text{I.6})$$

$$\Delta S_{\text{spin}} = R \ln \left( \frac{2S_{\text{HS}} + 1}{2S_{\text{BS}} + 1} \right) ; \quad (\text{I.7})$$

où  $R = N_A k_B$  est la constante des gaz parfaits,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $L$  le moment orbital angulaire. Pour donner un ordre

de grandeur à chacun de ces deux termes, prenons l'exemple de l'ion Fe(II) plongé dans un champ de ligands à symétrie octaédrique. Nous rappelons que l'état BS est un état diamagnétique possédant un spin électronique total  $S=0$ , alors que l'état paramagnétique (HS) ayant un spin  $S=2$ . Il en découle une différence d'entropie  $\Delta S_{\text{spin}} = R \ln(5) = 13.38 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Souvent la symétrie autour de l'ion Fe(II) est plus basse et la dégénérescence orbitale est levée. Il en résulte que  $\Delta S_{\text{el}} \approx \Delta S_{\text{spin}} > 0$ . L'entropie d'origine électronique favorise alors l'état HS et reste invariante en fonction de la température.

D'autre part, les vibrations de la sphère de coordination jouent un rôle central dans le mécanisme de la transition de spin. La différence d'entropie d'origine vibrationnelle  $\Delta S_{\text{vib}}$  dépend fortement de la différence des modes de vibration au sein de l'octaèdre entre les deux états de spin. L'entropie vibrationnelle s'écrit de la manière suivante :

$$S_{\text{vib}}(T) = R \sum_{\lambda} \left( -\ln[1 - e^{-h\nu_{\lambda}/k_B T}] + \frac{h\nu_{\lambda}}{k_B T} \frac{1}{e^{h\nu_{\lambda}/k_B T}} \right); \quad (\text{I.8})$$

La somme est effectuée sur tous les modes de vibration. Dans l'approximation des hautes températures ou des basses fréquences,  $h\nu \ll k_B T$ , l'équation précédente se réduit à la forme suivante :

$$S_{\text{vib}}(T) = R \sum_{\lambda} -\ln[h\nu_{\lambda}/k_B T]; \quad (\text{I.9})$$

La différence d'entropie vibrationnelle entre les deux états de spin devient alors :

$$\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{vib}}^{\text{HS}} - S_{\text{vib}}^{\text{BS}} = R \sum_{\lambda} \ln \left( \frac{\nu_{\lambda}^{\text{BS}}}{\nu_{\lambda}^{\text{HS}}} \right); \quad (\text{I.10})$$

Prenons en compte les 15 modes de distorsions possible à l'intérieur d'un octaèdre [88], il en découle une différence d'entropie vibrationnelle indépendante de la température :

$$\Delta S_{\text{vib}} = 15R \ln \left( \frac{\langle \nu_{\text{BS}} \rangle}{\langle \nu_{\text{HS}} \rangle} \right); \quad (\text{I.11})$$

Le rapport de fréquences moyen  $\langle \nu_{\text{BS}} \rangle / \langle \nu_{\text{HS}} \rangle$  est différent d'un composé à un autre, ayant une valeur comprise entre 1.3 – 1.6 [90]. Il en résulte une différence d'entropie vibrationnelle  $\Delta S_{\text{vib}}$  qui se situe entre 32.7 et 57  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Il est noté que la différence  $\Delta S_{\text{vib}}$  est également positive, ce terme vient donc s'ajouter à  $\Delta S_{\text{el}}$ . On a donc  $\Delta S > 0$ , ce qui nous indique que l'état HS sera systématiquement favorisé à hautes températures. En terme d'ordre de grandeur,  $\Delta S_{\text{vib}}$  est de trois à cinq fois plus grand que l'entropie d'origine électronique, révélant la grande implication des vibrations dans la conversion de spin. L'estimation de la variation d'entropie réalisée ci-dessus est en bon accord avec les valeurs obtenues par des mesures calorimétriques (entre 35 et 80  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et par spectroscopies Raman et infrarouge [43, 44, 45, 46, 47, 48, 84].

A l'entropie vibronique s'ajoute l'entropie de mélange qui apparaît systématiquement dans les modèles de solution régulière, en particulier les modèles de mélange binaire. Pour comprendre ce terme, considérons un système de  $N$  molécules isolées, dont  $N_{\text{HS}}$  molécules sont dans l'état HS et les autres dans l'état BS. L'enthalpie libre s'écrit :

$$G = n_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})G_{\text{BS}} - TS_{\text{mel}} ; \quad (\text{I.12})$$

avec  $n_{\text{HS}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N}$  est la fraction de molécules dans l'état HS.  $S_{\text{mel}}$  est l'entropie de mélange associée à la perte d'information pour un système ayant de nombreuses possibilités de distribuer les  $N_{\text{HS}}$  molécules parmi le nombre total de molécules  $N$ . Cette entropie s'écrit de la façon suivante :

$$S_{\text{mel}} = R \ln \left( \frac{N!}{N_{\text{HS}}!N_{\text{BS}}!} \right). \quad (\text{I.13})$$

En utilisant l'approximation de Stirling, l'équation précédente se simplifie et devient alors :

$$S_{\text{mel}} = -R [n_{\text{HS}} \ln(n_{\text{HS}}) + (1 - n_{\text{HS}}) \ln(1 - n_{\text{HS}})]. \quad (\text{I.14})$$

L'équilibre thermodynamique est atteinte lorsque le système se trouve dans le minimum absolu de l'enthalpie libre  $G$ . En l'absence d'interaction intermoléculaire, ce potentiel thermodynamique est une fonction convexe de ces variables. Les conditions d'équilibre sont alors données par l'équation  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HS}}}\right)_{T,P} = 0$ , ce qui mène à une expression de la température en fonction de  $n_{\text{HS}}$  :

$$T = \frac{\Delta H}{R \ln \left( \frac{1-n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}} \right) + \Delta S} \quad (\text{I.15})$$

La courbe  $n_{\text{HS}} = f(T)$  (Fig.I.5) représente l'évolution de la proportion de molé-

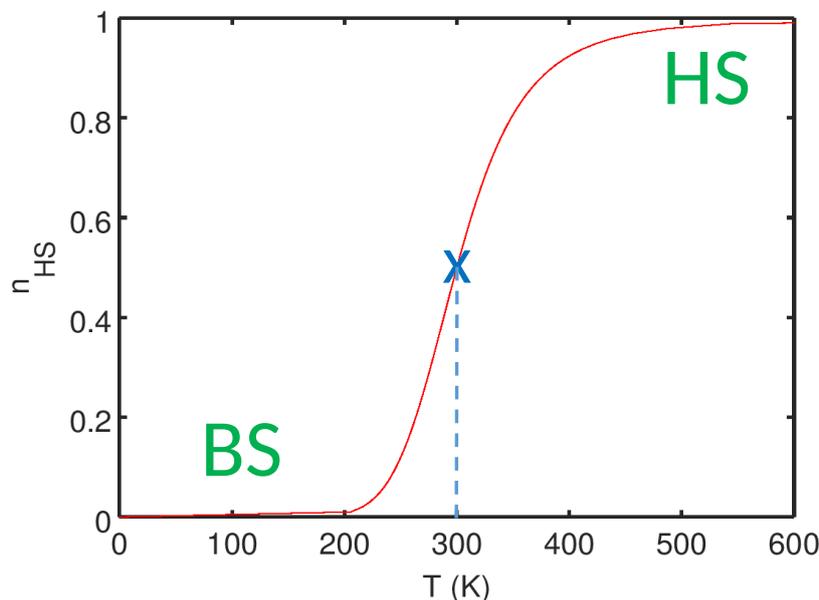


FIGURE I.5 – Évolution de la fraction HS ( $n_{\text{HS}}$ ) en fonction de la température dans le cas d'un système dilué. La température d'équilibre  $T_{\text{eq}} = 300\text{K}$  correspond au point où la dérivée de la courbe est maximale (indiquée par le symbole X en bleu), où il y a d'autant de molécules HS que de BS ( $n_{\text{HS}} = n_{\text{BS}} = 0.5$ ).

cules HS en fonction de la température. L'augmentation de la température induit une

conversion graduelle des molécules vers l'état HS. Le point où la dérivée de  $n_{\text{HS}}(T)$  est maximale correspond à la température d'équilibre entre les deux phases ( $T_{\text{eq}} = 300\text{K}$ ), où la fraction HS est égale à la fraction BS ( $n_{\text{HS}} = n_{\text{BS}} = 0.5$ ). Grâce à l'entropie de mélange, nous pouvons expliquer la conversion de spin graduelle. Cependant, cette approche montre ses limites car elle ne permet pas de modéliser d'autres courbes de changement d'état de spin observées expérimentalement, en particulier la transition de spin abrupte avec ou sans hystérèse. Ce phénomène est lié à l'existence d'interactions entre les molécules au sein d'un solide à transition de spin. Il est donc nécessaire d'ajouter un terme dans les approches thermodynamiques qui permettent de prendre en compte ces couplages intermoléculaires. La difficulté est ici de déterminer le terme macroscopique qui modélise au mieux les comportements collectifs qui ont lieu à l'échelle microscopique. Les mesures thermodynamiques ne voient qu'une moyenne des comportements microscopiques. En l'absence d'approche de physique statistique, on introduit le plus souvent des termes d'interaction effectifs auxquelles on associe des paramètres phénoménologiques.

#### I.2.4 Molécules dans un solide massif : Notion de Coopérativité

Nous avons évoqué, jusqu'à présent, le cas des molécules isolés ainsi que des systèmes dilués. En milieu solide, les molécules interagissent entre elles à travers des interactions intermoléculaires. Il est important de noter que le changement drastique du volume et de forme quand une molécule passe de l'état BS à l'état HS, provoque une importante différence de volume dans le solide, ce qui conduit à une forte interaction élastique à long-portée influençant la totalité du solide. Deux types d'interactions élastiques sont possibles : soit par une contrainte en tension résultante d'une déformation provoquée par la commutation d'une molécule de l'état BS à l'état HS, soit une contrainte de compression lorsqu'une molécule commute vers l'état BS dans un environnement de molécules HS (voir Fig.I.6 a) et b)). Dans les deux cas, la commutation d'une molécule n'aura pas une répercussion uniquement sur les molécules se trouvant dans l'environnement immédiat de cette déformation locale, mais aussi sur l'ensemble du solide. Ces mécanismes élastiques sont à l'origine d'effets collectifs du réseau, pouvant provoquer une transition de spin abrupte (transition dite du premier ordre) dans le cas où les interactions intermoléculaires sont suffisamment fortes (il conviendra de déterminer par rapport à quelle énergie caractéristique, les énergies liées aux interactions intermoléculaires doivent être plus importantes).

Le changement de volume d'une molécule induit un changement local des propriétés élastiques qui va se répercuter sur l'ensemble de réseau. Par analogie avec l'électrostatique, nous pouvons associer à ces effets locaux une grandeur physique pertinente appelée dipôle élastique, qui va générer un champ élastique dans tout l'espace matériel<sup>2</sup>. Cette description des interactions élastiques simplifie la compréhension et l'interprétation des couplages élastiques en transformant un formalisme tensoriel en interactions dipôles-dipôles (voir Fig.I.6 c) et d)). Une interaction élastique entre  $N$  dipôles contribue largement à la coopérativité du réseau et donc aux commutations

---

2. La différence avec l'électromagnétisme est que les champs élastiques ne peuvent pas se propager dans le vide.

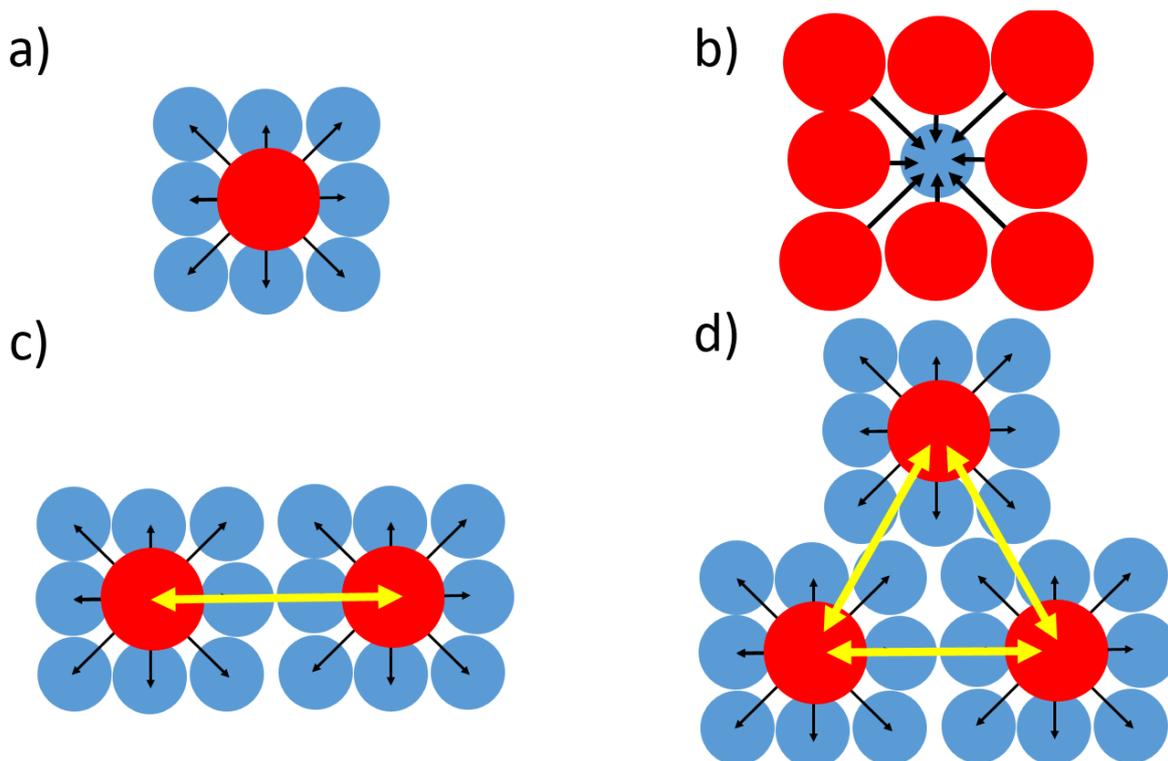


FIGURE I.6 – Représentation schématique simplifiée des interactions élastiques à l'origine des effets collectifs du réseau. **a)** une molécule augmente son volume en commutant vers l'état HS dans une matrice de molécules BS, provoquant une force de tension agissant sur les molécules voisines. **b)** une molécule diminue son volume en commutant vers l'état BS dans une matrice de molécules HS, provoquant une force de compression agissant sur les molécules voisines. Une interaction élastique entre deux **c)** et trois **d)** dipôles élastiques (HS) contribue également à l'élasticité et aux effets collectifs au sein du réseau. L'interaction élastiques entre des dipôles élastiques (BS) peut aussi avoir le même effet sur le réseau.

collectives au sein du solide. En effet, la propagation de contrainte élastique provoquée par une ou plusieurs molécules donne lieu à une réponse globale du réseau, appelé "pression image" [92]. La pression image est un ensemble d'interactions complexes et indissociables à courte et à longue portées [93].

### I.2.5 Les différentes transitions de spin

Jusque dans les années 60, les transitions de spin étaient souvent des conversions graduelles de spin (voir Fig.I.7a) [30, 96]. Ce type de "transition" est très bien simulé avec le modèle des solutions régulières, présenté à la section I.2.3, que ce soit dans le cas des solides dilués ou des liquides. Chaque molécule est alors isolée et commute d'un état à un autre indépendamment de ses molécules voisines.

En 1964, Baker et Bobonich reportèrent un comportement magnétique "inhabituel" dans le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  à l'état solide [23], qui dévie d'une loi de type Boltzmann de peuplement des états. Ils conclurent que le changement d'état de spin

observé dans ce composé était une transition du premier ordre impliquant l'émission ou l'absorption d'une chaleur latente (voir Fig.I.7b). Trois ans plus tard, König et Madeja réalisèrent une étude indépendante dans laquelle la transition du premier ordre fut confirmée pour le même composé[51]. La transition de spin abrupte fut ensuite attribuée à des effets coopératifs d'origine élastique.

Dans les systèmes dits très coopératifs, la transition de phase abrupte entre les deux états de spin, s'accompagne cette fois-ci, d'un cycle d'hystérèse, avec des températures de transition différentes en modes d'échauffement ( $T_{1/2}^+$ ) et de refroidissement ( $T_{1/2}^-$ ) (voir Fig.I.7c). En 1976, König et Ritter observèrent pour la première fois la présence d'un cycle d'hystérèse pour le composé  $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$  [53]. Ce phénomène, dû principalement aux fortes interactions intermoléculaires, est directement lié à l'existence d'états métastables dans lesquels le système peut rester piégé.

En 1981, l'existence d'une transition de spin en deux étapes fut observée par Zelensov, pour un complexe de Fe(III) de 2-bromo-salicylaldehyde-thiosemicarbazone (voir Fig.I.7d) [98, 99]. Dans le cas des complexes polynucléaires [100], Sasaki et Kambara attribuèrent la transition de spin en deux étapes à des interactions antagonistes entre les distorsions élastiques existants au sein du composé et les contraintes élastiques qui se propagent dans tout le réseau. Cependant, il existe d'autres origines à ce

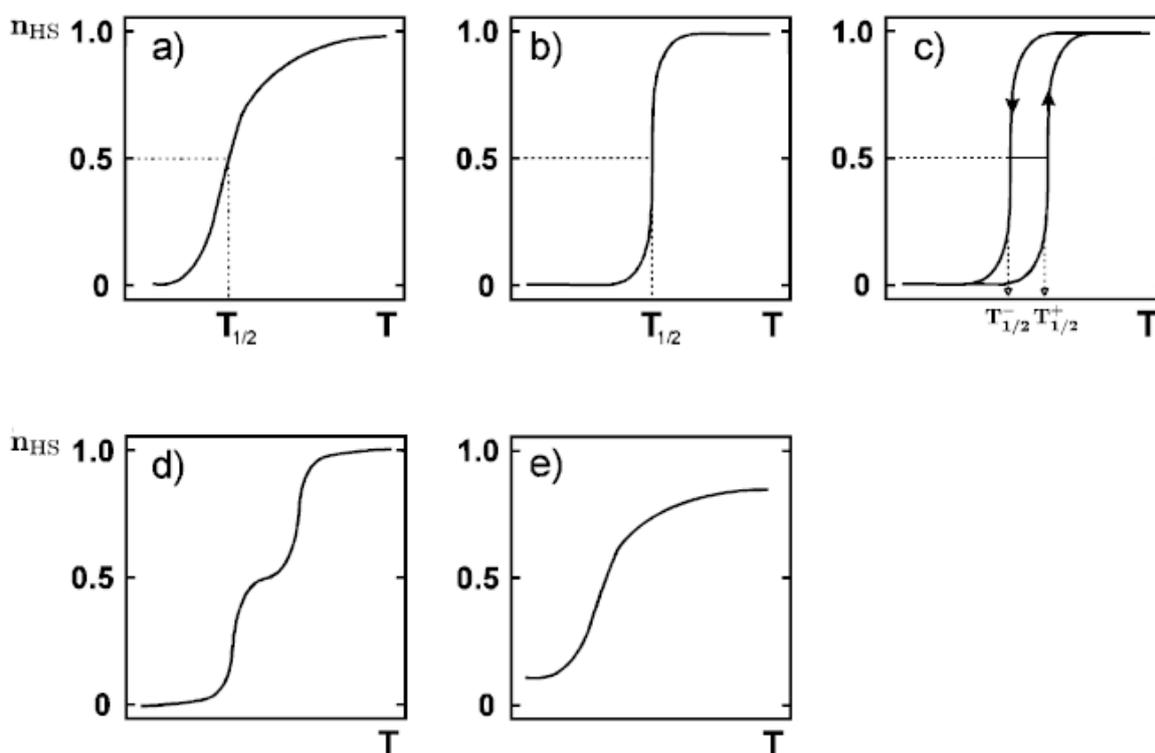


FIGURE I.7 – Représentation de la fraction de spin HS ( $n_{\text{HS}}$ ) en fonction de la température  $T$ . Les différentes courbes de transitions de spin thermo-induites les plus souvent observées [97] : **a)** conversion des spin graduelle, **b)** transition de spin abrupte, **c)** transition de spin abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérèse, **d)** transition de spin à plusieurs étapes, **e)** transition de spin incomplète.

phénomène. En effet, la présence de plusieurs sites non équivalents, c'est-à-dire l'existence de centre métallique plongé dans des champs de ligands possédant des symétries différentes, mène à favoriser la transition de spin d'une partie de ces cations à une température différente à celle des autres, d'où la transition de spin en plusieurs étapes. D'un point de vue théorique, il a également été montré qu'il pouvait s'agir d'une compétition entre les interactions élastiques à courte et à long-portée [101, 102, 103]. Finalement, nous mentionnons la présence de transition de spin incomplète [24], où une fraction résiduelle de molécules HS (resp. BS) existe à basses températures (resp. à hautes températures) (voir Fig.I.7e). Ce type de transition que nous détaillons par la suite, est observé à l'échelle nanométrique, mais également dans les matériaux massifs. Ce phénomène peut avoir diverses origines, parmi lesquelles un effet de trempe thermique peut empêcher de rejoindre l'état BS, un désordre structural ou un effet de surface peut "geler" partiellement l'état de spin à basse température.

## I.3 Approche macroscopique et mésoscopique

### I.3.1 Les modèles thermodynamiques

Dans l'approche thermodynamique présentée précédemment (dans la section I.2.3), les systèmes dilués présentaient tous des conversions de spin graduelles. Cependant, à l'état solide, les interactions intermoléculaires jouent un rôle important dans la commutation moléculaire et leur considération théorique est indispensable pour simuler le cas des transitions de phase du premier ordre. En 1972, Slitcher et Drackamer introduisirent un terme phénoménologique non linéaire ( $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$ ) dans l'enthalpie de Gibbs (Eq.I.12) pour prendre en compte de manière effective et donner une description à l'échelle macroscopique des interactions intermoléculaires [62]. En effet, par analogie avec le magnétisme, on peut faire apparaître un tel terme en réalisant un développement de Taylor en  $n_{\text{HS}}$  (paramètre d'ordre) jusqu'à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned}
 G &= \alpha + \beta n_{\text{HS}} + \gamma n_{\text{HS}}^2 - TS_{\text{mel}} \\
 &= \alpha + (\beta + \gamma)n_{\text{HS}} - \gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mel}} \\
 &= G_{\text{BS}} + (G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}})n_{\text{HS}} + \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mel}} \\
 &= n_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})G_{\text{BS}} + \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mel}} ;
 \end{aligned} \tag{I.16}$$

avec  $\Gamma$  est un paramètre phénoménologique associé à la coopérativité du réseau. La recherche des minima de l'enthalpie libre de Gibbs, donnée par  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HS}}}\right)_{T,P} = 0$ , nous permet de remonter à la relation  $T = f(n_{\text{HS}})$  :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{\text{HS}})}{R \ln \left(\frac{1 - n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}}\right) + \Delta S} ; \tag{I.17}$$

Il découle de cette équation une infinité des solutions dépendantes de  $\Gamma$  à une température de transition  $T_{\text{eq}}(n_{\text{HS}} = 0.5) = \Delta H / \Delta S$ . Néanmoins, nous pouvons discuter de la stabilité des positions d'équilibre de l'enthalpie libre  $G(n_{\text{HS}})$  au travers de l'étude du signe de la dérivée seconde de l'enthalpie libre :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2}\right)_{T,P} = -2\Gamma + 4RT_{\text{eq}} ; \quad (\text{I.18})$$

D'après cette équation, nous pouvons dégager trois situations représentées sur la figure I.8 :

(1) Cas d'une faible interaction intermoléculaire lorsque  $\Gamma < 2RT_{\text{eq}}$ , alors  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2}\right)_{T,P} > 0$ . Le point se trouve sur un minimum de l'enthalpie libre de Gibbs. La transition est ainsi graduelle (conversion de spin) sans la présence d'un cycle d'hystérésis.

(2) Cas d'une forte interaction intermoléculaire lorsque  $\Gamma > 2RT_{\text{eq}}$ , alors  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2}\right)_{T,P} < 0$ . Le point se trouve sur un maximum de l'enthalpie libre de Gibbs. La transition est ainsi abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérésis. Il est important de noter que la température de transition en mode chauffage ( $T^+$ ) ne correspond pas à celle en mode refroidissement ( $T^-$ ). Ceci est due à la présence des états métastables représentés sur la figure I.9.

(3) Cas intermédiaire lorsque  $\Gamma = 2RT_{\text{eq}}$ , alors  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2}\right)_{T,P} = 0$ , il s'agit d'un point d'inflexion de la courbe de transition. Dans ce cas, la transition est abrupte sans l'apparition d'un cycle d'hystérésis.

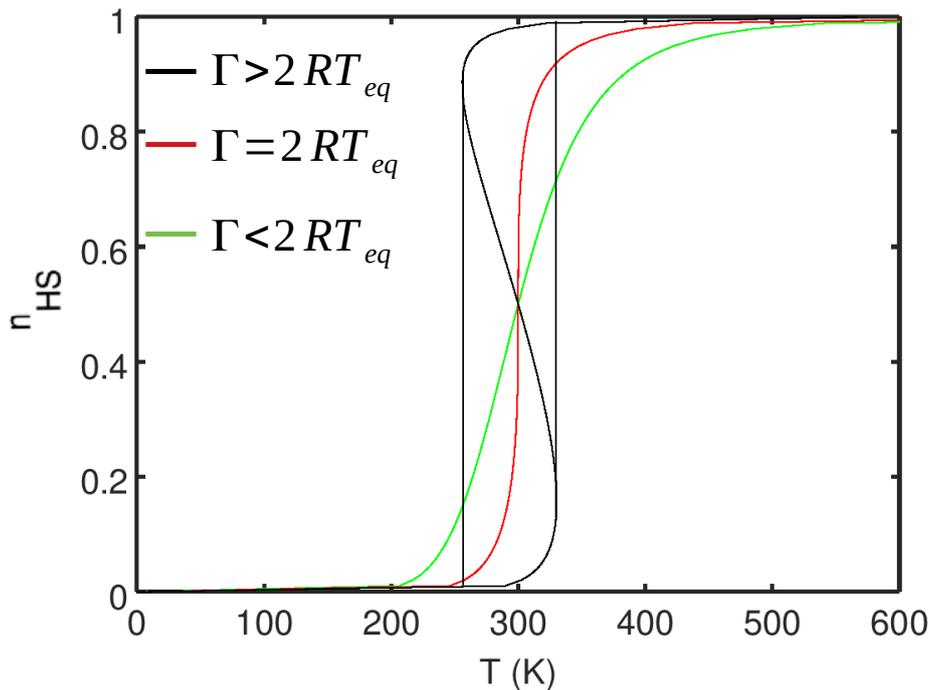


FIGURE I.8 – Influence du terme  $\Gamma$  sur les courbes de conversion de spin  $n_{\text{HS}}$  en fonction de la température  $T$ , pour un système ayant une différence d'entropie  $\Delta S=80 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et d'enthalpie  $\Delta H=24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour  $\Gamma = 10000 > 2RT_{\text{eq}}$ , la transition de spin est abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérésis (courbe noire). Pour  $\Gamma = 100 < 2RT_{\text{eq}}$ , la transition de spin est graduelle sans hystérésis (courbe verte). Pour  $\Gamma = 4800 = 2RT_{\text{eq}}$ , la transition de spin est abrupte sans effet mémoire (courbe rouge).

Par conséquent, le terme  $\Gamma$  tend à favoriser les transitions abruptes du premier ordre et peut reproduire qualitativement les observations expérimentales mais aussi ajuster les courbes de transition. Le paramètre  $\Gamma$  peut renseigner sur la force des interactions intermoléculaires. On peut parfois comparer ce terme d'interaction entre différents matériaux SCO à la condition que leur température de transition soit du même ordre de grandeur. Cependant, ce terme phénoménologique ne prend pas en compte la formation des interfaces, telle que les interfaces BS/HS, car l'expression de l'entropie de mélange repose sur l'hypothèse d'une distribution homogène de molécules HS et BS (pas de formation de domaines). En réalité, la présence de surface/interface conduit à la formation de domaines et favorise une hétérogénéité spatiale. Sorai et Saki ont répondu à cette problématique en divisant le système en  $N_D$  domaines composés de molécules de spin identiques, appelés domaines de spin (spin-like domains en Anglais) [44]. L'expression obtenue ne décrit pas alors la distribution des molécules, mais la répartition des domaines de la manière suivante :

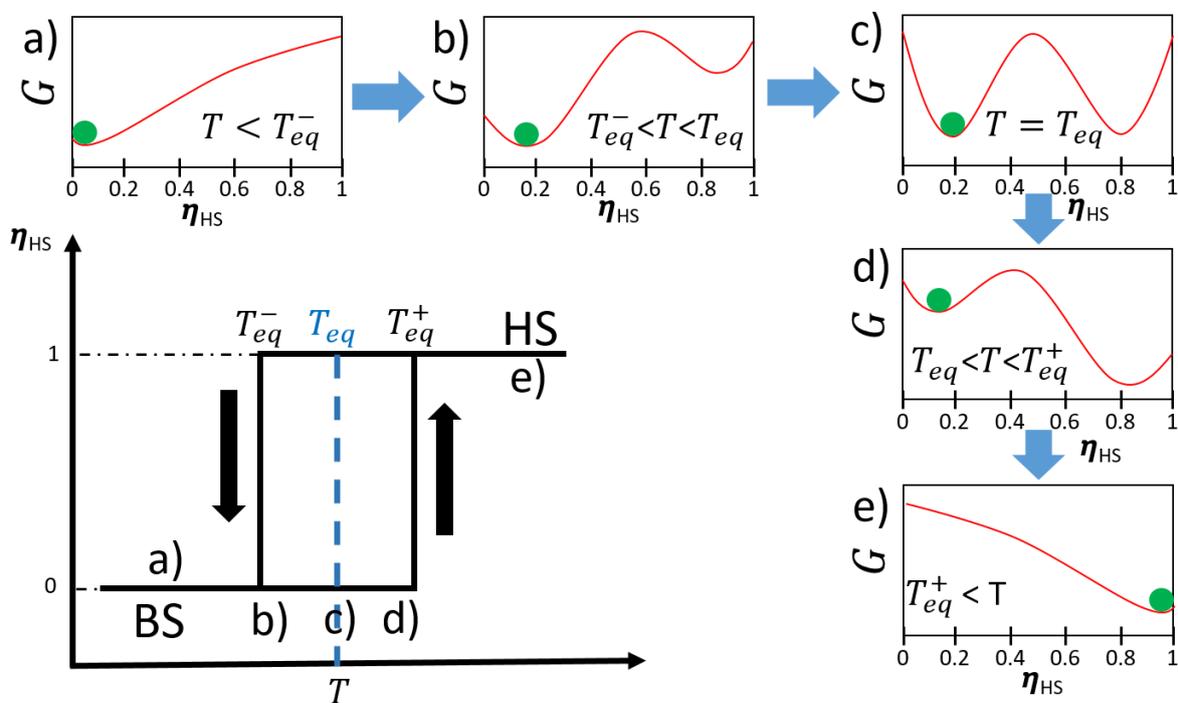


FIGURE I.9 – Représentation schématique de l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) en fonction de la fraction moléculaire HS  $\eta_{\text{HS}}$  (ici  $\eta_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}$ ), pour différentes températures à l'intérieur et à l'extérieur du cycle d'hystérésis. Le disque vert situe l'état thermodynamique du système. Pendant le mode de chauffage : **a)** le système se trouve dans l'état stable BS ( $G_{\text{BS}} < G_{\text{HS}}$ ). **b)** L'augmentation de la température provoque l'apparition d'un état HS métastable. **c)** Les deux phases sont stables à la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$ . **d)** L'état HS devient l'état stable alors que l'état BS devient métastable, le système reste piégé à l'état BS du fait de la présence de la barrière d'énergie. **e)** La barrière d'énergie disparaît et le système passe à l'état stable HS ( $G_{\text{HS}} < G_{\text{BS}}$ ). Cette description est aussi valable pour décrire le mode refroidissement lorsque le système passe de l'état HS à l'état BS.

$$G = n_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})G_{\text{BS}} + n_D RT [n_{\text{HS}} \ln(n_{\text{HS}}) + (1 - n_{\text{HS}}) \ln(1 - n_{\text{HS}})] \quad (\text{I.19})$$

avec  $n_D$  le nombre de domaines par mole. Ce modèle reproduit les conversions de spin et les transitions abruptes dans la limite des grands domaines (ce qui correspond au cas des matériaux fortement coopératifs) sans jamais présenter de cycles d'hystérésis.

Par la suite, Purcell et Edwards modifièrent le modèle de Slichter et Drickamer et prirent en compte l'état de spin des paires de molécules [104] de la manière suivante :

$$G_{\text{inter}} = g_{\text{BS-BS}} I_{\text{BS-BS}} + g_{\text{HS-HS}} I_{\text{HS-HS}} + g_{\text{HS-BS}} I_{\text{HS-BS}} \quad (\text{I.20})$$

avec  $g_{i-j}$  est l'énergie libre de Gibbs d'interaction pour une paire de molécules  $i - j$  et  $I_{i-j}$  est le nombre de paires  $i - j$ . Ce modèle a été ensuite appliqué au cas de chaînes de molécules sans interactions. Par la suite, Cantin et al. [105] ajoutèrent à l'enthalpie libre la contribution des interactions inter- et intra-domaines, et les interactions entre les chaînes.

### I.3.2 Modèles élastiques

Jusqu'à présent, les modèles thermodynamiques évoqués reproduisent qualitativement les transitions abruptes car le terme coopératif  $\Gamma$  donne une description trop simplifiée des comportements collectifs d'origine élastique. Dans ce contexte, Zimmermann et König [106] reprirent un modèle d'Ising résolu dans l'approximation de Bragg-Williams équivalent ici à l'approximation du champ moyen et y ajoutèrent explicitement la contribution élastique des phonons à travers la température de Debye des deux phases. Dans l'approximation de Debye, l'énergie libre du système fut écrite sous la forme :

$$f_D = (\Delta - kTL_{\text{tot}})n_{\text{HS}} - J_{\text{tot}}n_{\text{HS}}^2 + kT[n_{\text{HS}} \ln(n_{\text{HS}}) + (1 - n_{\text{HS}}) \ln(1 - n_{\text{HS}})] \quad (\text{I.21})$$

avec  $L_{\text{tot}}$  et  $J_{\text{tot}}$  sont deux paramètres contenant les contributions élastique et électronique. La prise en compte davantage explicite des vibrations dans le modèle de Zimmermann et König permet d'améliorer largement la simulation des courbes de transition de spin observées expérimentalement (voir Fig.I.10).

La description à une échelle mésoscopique des mécanismes d'interaction élastiques dans les matériaux à transition de spin fait logiquement appel à la mécanique des milieux continus ; la théorie d'inclusion d'Eshelby constitue la base principale de tout développement théorique dans ce contexte. Partant de cette théorie, Ohnishi et Sugano développèrent un modèle élastique incluant les déformations locales intramoléculaire et globale du réseau [92]. Par la suite, et dans le but d'explicitier les termes d'interactions élastiques, Spiering développa un modèle thermodynamique en écrivant l'enthalpie libre comme une décomposition d'un terme intrinsèque aux molécules HS dispersées dans un cristal hautement dilué ( $G_0$ ), et d'un autre qui représente les interactions élastiques dépendantes de la concentration de molécules HS ( $G_{\text{int}}$ ) [93, 95, 94, 110] :

$$G = G_0 + G_{\text{int}} = n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mel}} + x\Delta n_{\text{HS}} - x\gamma n_{\text{HS}}^2 ; \quad (\text{I.22})$$

où  $\gamma$  est une constante d'interaction,  $x\Delta$  l'écart en énergie (linéaire en  $n_{\text{HS}}$ ) due à la matrice, et  $x$  ( $0 < x < 1$ ) la concentration molaire des molécules à transition de spin dans le réseau.

Dans un système homogène et isotrope de volume  $V$ , une molécule peut être assimilée en première approximation à une sphère dure de volume  $v_\alpha$ , où  $\alpha$  correspond à une molécule dans l'état HS ou BS, ou bien à une molécule de la matrice hôte. L'énergie de déformation d'une molécule de volume  $v_\alpha$  s'écrit alors [93] :

$$e_\alpha = \frac{1}{2}B(\gamma_0 - 1)\frac{(v_\alpha - v_0)^2}{v_0} - \frac{1}{2}B\gamma_0(\gamma_0 - 1)\frac{(v_\alpha - v_0)^2}{V}; \quad (\text{I.23})$$

où  $B$  est le module d'élasticité isostatique,  $v_0$  est le volume accordé à une molécule par le réseau, et  $\gamma_0$  la constante d'Eshelby. Le premier terme de l'équation I.23 représente la répercussion de la déformation locale induite par la molécule à l'ensemble du réseau, et le second terme, représente la réponse du cristal à une pression image provoquée par la présence d'une surface. Ce terme s'annule lorsque  $V \rightarrow \infty$ .

De l'autre côté, il est possible d'identifier les termes phénoménologiques ( $\Delta$  et  $\gamma$ ) en considérant l'énergie élastique totale de la manière suivante :

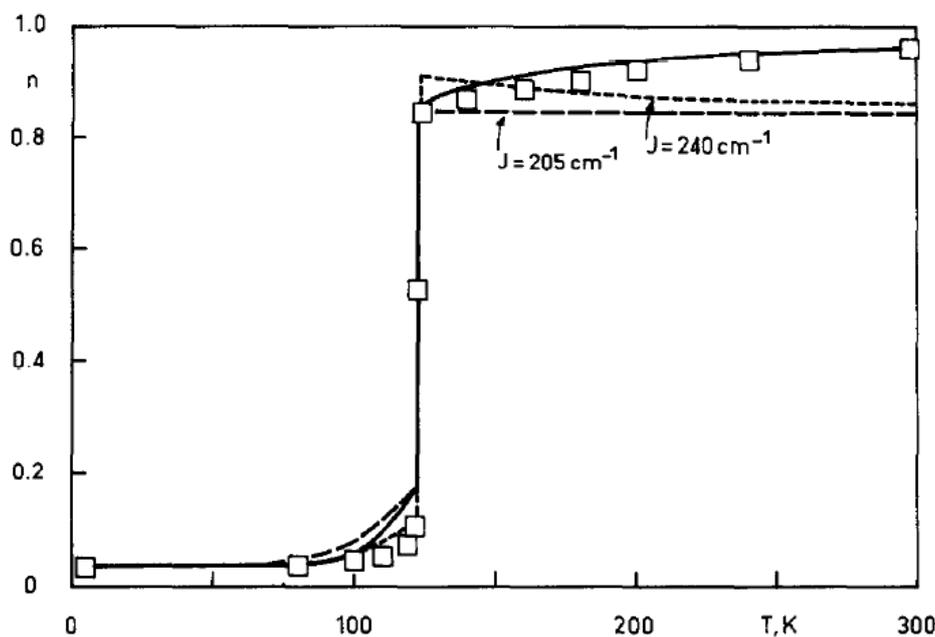


FIGURE I.10 – Évolution de la fraction de molécules HS ( $n$ ) en fonction de la température pour le composé  $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$ . Les carrés représentent les données expérimentales. Les courbes pointillées représentent les résultats d'un modèle électronique, incluant l'interaction électrostatique entre les ions HS. La ligne continue représente les résultats obtenus par le modèle électronique, incluant en plus la contribution des phonons. C'est ce dernier modèle qui ajuste le mieux les données expérimentales [106].

$$\begin{aligned}\gamma(x) &= x \frac{1}{2} B \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{(v_{\text{HS}} - v_{\text{BS}})^2}{v_m} ; \\ \Delta(x) &= x \frac{1}{2} B \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{(v_{\text{HS}} - v_{\text{BS}})(v_m - v_{\text{BS}})}{v_m} ;\end{aligned}\tag{I.24}$$

La constante d'interaction  $\gamma(x)$  dépend du module de bulk isostatique ainsi que de la différence de volume entre les deux états de spin. L'augmentation de ces deux quantités augmentent alors le terme d'interaction, conduisant à un renforcement de la coopérativité du réseau. Il est possible de réécrire l'équation I.22 sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}G &= n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mel}} + (\Delta - \gamma)xn_{\text{HS}} + x\gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) \\ &= n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mel}} + Zxn_{\text{HS}} + x\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})\end{aligned}\tag{I.25}$$

De nouveau, le terme phénoménologie ( $\Gamma\eta_{\text{HS}}(1 - \eta_{\text{HS}})$ ) réapparaît dans l'équation précédente, avec  $\Gamma$  cette fois-ci bien identifié ( $\Gamma = \gamma(x)$ ). De plus, le terme  $Zx\eta_{\text{HS}}$  lié aux pressions internes exercées par les molécules, favorise un des deux états de spin, et par conséquence, est susceptible d'impacter la température de transition. Cette théorie a été ensuite modifiée pour prendre en compte le changement de forme qui accompagne systématiquement le changement de volume durant la commutation moléculaire. Il est nécessaire d'associer à chaque complexe à transition de spin une quantité physique, appelée dipôle élastique. Une molécule HS (resp. BS) dans une matrice de molécules BS (resp. HS) est considérée donc comme un défaut ponctuel dont le dipôle élastique correspondant vaut  $P^{\text{HS}}$  (resp.  $P^{\text{BS}}$ ). Par analogie avec les dipôles électriques, les dipôles élastiques interagissent entre eux suivant une loi  $1/r^3$ , où  $r$  est la distance entre les deux dipôles. Dans un solide constitué de défauts HS, BS et de métaux de taille différente à celle de la composition initiale, le tenseur moyen de dipôle élastique s'écrit sous la forme suivant :

$$\bar{P} = x\gamma P^{\text{HS}} + x(1 - \gamma)P^{\text{BS}} + (1 - x)P^{\text{M}} ;\tag{I.26}$$

lorsque  $x \rightarrow 0$ , on retrouve le cas d'un cristal constitué uniquement de métaux de tailles différentes à celle de la composition initiale. Au contraire, lorsque  $x \rightarrow 1$ , le cristal est alors constitué complètement de molécules à transition de spin. Ce modèle donne une bonne description des mécanismes d'interactions élastiques des matériaux à transition de spin. Cependant, il atteint ses limites lorsque la concentration des molécules à transition de spin devient significative. Dans ce cas, le module de bulk isostatique ne se réduit plus à celui de la matrice hôte et la notion de "défaut élastique" n'est plus valable.

### I.3.3 Approche microscopique de la transition de spin : les modèles de type d'Ising

À l'échelle microscopique<sup>3</sup>, la description théorique de la transition de spin est essentiellement basée sur des approches issues de la physique statistique, car on consi-

---

3. On dit également à l'échelle moléculaire

dère des systèmes contenant un grand nombre d'entité élémentaires (ici les complexes à transition de spin) en interaction. Dans ce contexte, Wajnflasz et Pick [63, 111] furent les premiers à attribuer un spin fictif de type d'Ising ( $\sigma = -1$  pour l'état BS,  $\sigma = +1$  pour l'état HS) pour décrire l'état de spin d'une molécule. De plus, ce modèle prenait en compte la différence en terme de configuration nucléaire entre les deux états de spin ( $r_{\text{BS}}$  pour la distance métal-ligand dans l'état BS et  $r_{\text{HS}}$  pour la distance métal-ligand dans l'état HS). Le modèle de Wajnflasz et Pick était un modèle à quatre niveaux dont deux qui ne pouvaient être peuplés dans des processus quasi-statiques car énergiquement trop défavorables. Leur approche fut ensuite reconsidérée par Bousseksou et *al.* [64], qui transformèrent leur modèle à quatre niveaux en un hamiltonien de type d'Ising à deux niveaux dégénérés. L'hamiltonien de  $N$  molécules isolées et distribuées sur un réseau de  $N$  sites est similaire à l'hamiltonien de type d'Ising non dégénéré, mais avec un terme de champ dépendant de la température :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\Delta_{\text{eff}}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i ; \quad (\text{I.27})$$

où  $\Delta_{\text{eff}}(T) = \Delta - k_B T \ln \left( \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}} \right)$  est le champ de ligands effectif dépendant de la température  $T$ ,  $\Delta$  est la différence d'énergie entre les deux états de spin, et  $g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}}$  le rapport de dégénérescence entre les deux niveaux d'énergie. Nous rappelons que le phénomène de la transition de spin est également observé sous pression, cette quantité devient alors une variable du champ de ligands effectif :  $\Delta_{\text{eff}}(T, P) = \Delta - k_B T \ln \left( \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}} \right) + P(V_{\text{HS}} - V_{\text{BS}})$ , où  $V_{\text{HS}}$  et  $V_{\text{BS}}$  sont respectivement les volumes des molécules HS et BS, et  $P$  la pression extérieure. Les interactions intermoléculaires entre premiers voisins sont prises en compte en ajoutant un terme de couplage de type d'Ising. L'hamiltonien total du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{\Delta_{\text{eff}}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j ; \quad (\text{I.28})$$

Par la suite, on appelle abusivement "l'aimantation"  $m$  la moyenne thermique des spin définie de la manière suivante :

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i e^{-\beta E_i} ; \quad (\text{I.29})$$

En utilisant l'aimantation du système, nous pouvons calculer la fraction de molécules dans l'état HS de la façon suivante :

$$\eta_{\text{HS}} = \frac{1 + m}{2} ; \quad (\text{I.30})$$

Dans l'approximation du champ moyen, ce modèle possède des solutions auto-cohérentes, en considérant que toutes les molécules possèdent une aimantation équivalente :

$$m = \langle \sigma_i \rangle ; \quad (\text{I.31})$$

Le terme  $\sigma_i \sigma_j$  de l'équation I.28 se simplifie, en récrivant le produit des spin sous forme additive :

$$\begin{aligned}\sigma_i\sigma_j &= (\sigma_i - \langle\sigma_i\rangle)(\sigma_j - \langle\sigma_j\rangle) + \sigma_i\langle\sigma_j\rangle + \sigma_j\langle\sigma_i\rangle - \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle \\ &= -m^2 + m(\sigma_i + \sigma_j) + \underline{\Delta\sigma_i\Delta\sigma_j}\end{aligned}\quad (\text{I.32})$$

avec  $\Delta\sigma_{i,j} = \sigma_{i,j} - \langle\sigma_{i,j}\rangle$ . La négligence du terme  $\Delta\sigma_i\Delta\sigma_j$  suppose l'absence des fluctuations de l'aimantation sur chaque site. En injectant  $\sigma_i\sigma_j$  dans l'équation I.28, nous obtenons alors l'hamiltonien dans l'approximation du champ moyen :

$$\mathcal{H}_{CM} = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i + Jm^2 \sum_{\langle i,j \rangle} 1 - Jm \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_i + \sigma_j) ; \quad (\text{I.33})$$

avec  $\sum_{\langle i,j \rangle} 1$  correspond au nombre total de liaisons au premier voisin, qui vaut  $qN/2$  pour un système infini, avec  $q$  le nombre de liaisons par site. Il en découle :

$$\mathcal{H}_{CM} = \frac{JqN}{2} m^2 - \left( Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \sum_i^N \sigma_i ; \quad (\text{I.34})$$

À partir de ce hamiltonien, nous pouvons déterminer analytiquement la fonction de partition du système de la façon suivante :

$$\mathcal{Z}_{CM} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}_{CM}} = e^{-\beta\frac{JqN}{2}m^2} \left\{ 2 \cosh \left[ \beta \left( Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \right] \right\}^N ; \quad (\text{I.35})$$

avec  $\beta = 1/k_B T$ . En injectant les équations I.34 et I.35 dans l'équation I.29, nous déduisons le moment magnétique du système :

$$m = \tanh \left[ \beta \left( Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \right] ; \quad (\text{I.36})$$

L'équation de l'arc tangente hyperbolique s'écrit de la manière suivante :

$$\operatorname{arctanh}(m) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right) ; \quad (\text{I.37})$$

Nous pouvons finalement remonter à l'équation d'état du système en utilisant les équations I.30, I.36 et I.37 :

$$T = \frac{\Delta + 2qJ(1 - 2\eta_{HS})}{k_B \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) + k_B \ln \left( \frac{1-\eta_{HS}}{\eta_{HS}} \right)} . \quad (\text{I.38})$$

Ce calcul basé sur une approche microscopique de type d'Ising, révèle une température similaire à celle obtenue en utilisant la thermodynamique classique à l'échelle macroscopique (Eq.I.17), confirmant le terme phénoménologique de la coopérativité ( $\Gamma$ ) suggéré pour simuler les transitions abruptes, et donnant par identification une quantité scalaire du terme coopératif ( $\Gamma = 2qJ$ ).

### I.3.4 Modèles microscopiques élastiques

#### Les modèles Spin-Phonon

Le modèle microscopique évoqué précédemment prend en compte l'interaction intermoléculaire à travers d'un terme de couplage phénoménologique constant et indépendant de l'état de spin  $J$ . Cependant, dans les matériaux à transition de spin, le mécanisme d'interaction entre centres métalliques, qui est décrit à l'échelle mesoscopique par l'existence de champ de déformation élastique liée au changement d'état électronique dans le cadre de la mécanique des milieux continus, doit être modélisé par un couplage vibronique à l'échelle de la liaison. Dans ce but, les degrés de liberté du réseau ont été introduites explicitement dans les hamiltoniens de type spin-phonon<sup>4</sup>. Les couplages électron-réseau<sup>5</sup> sont simulés en introduisant des puits de potentiel intermoléculaires dont les caractéristiques dépendent de l'état de spin de la liaison formée. Les spins fictifs interagissent via des ressorts dont la constante de raideur et la distance d'équilibre dépend de l'état de spin. Ces modèles permettent donc de simuler les changements de rigidité et structuraux lors d'une transition de spin. (Fig.I.11). À l'aide de

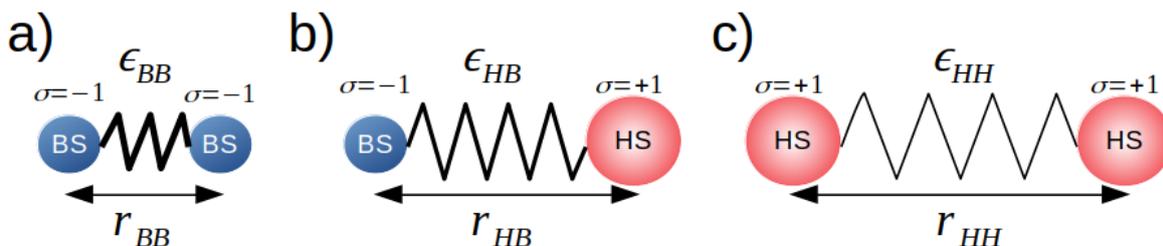


FIGURE I.11 – Représentation schématique des différentes interactions possibles entre paires de spin : **a)** deux molécules BS ( $\sigma = -1$ ) sont connectées par un puits de potentiel de profondeur  $\epsilon_{BB}$  séparées d'une distance  $r_{BB}$ , **b)** une molécule BS ( $\sigma = -1$ ) et HS ( $\sigma = +1$ ) ayant un potentiel d'interaction de profondeur  $\epsilon_{HB}$  et une distance d'équilibre  $r_{HB}$ , **c)** la transition de spin augmente la distance entre deux molécules HS ( $r_{HH} > r_{BB}$ ) et diminue la profondeur de puits ( $\epsilon_{HH} < \epsilon_{BB}$ ).

la méthode variationnelle qui permet de généraliser la théorie du champ moléculaire développée par le physicien P. Weiss à la fin du XIXème siècle, Nasser détermina une solution autocohérente d'un modèle spin-phonon dans le cas d'une chaîne de molécules connectées par des puits harmoniques [65]. Par la suite, ce modèle fut étudié par la méthode Monte-Carlo pour étudier l'effet de la pression sur la transition de spin [119]. Afin de rendre le modèle plus réaliste, Nicolazzi et *al.* [120] remplacèrent le puits de potentiel harmonique par un puits anharmonique de type Lennard-Jones, prenant en compte l'affaiblissement des interactions élastiques à hautes températures du fait de l'existence de collision entre phonons (diffusion normal ou diffusion Umklapp). Cet

4. Cette dénomination de ces modèles ne fait pas l'unanimité des chercheurs de la communauté du magnétisme moléculaire car elle peut prêter à confusion. D'autres parlent plutôt de modèles électro-élastique ou mécano-élastique. En réalité, d'un point de vue de la physique statistique, ces modèles appartiennent à la classe des modèles d'Ising compressibles

5. On se limite ici à une description classique des interactions intermoléculaires. Dans ce cas, cette terminologie est davantage appropriée.

affaiblissement des interactions élastiques et donc de l'énergie de cohésion du cristal (prémice du processus de fusion) s'observe notamment par la dilatation thermique du réseau. L'hamiltonien d'interaction intermoléculaire s'écrit alors :

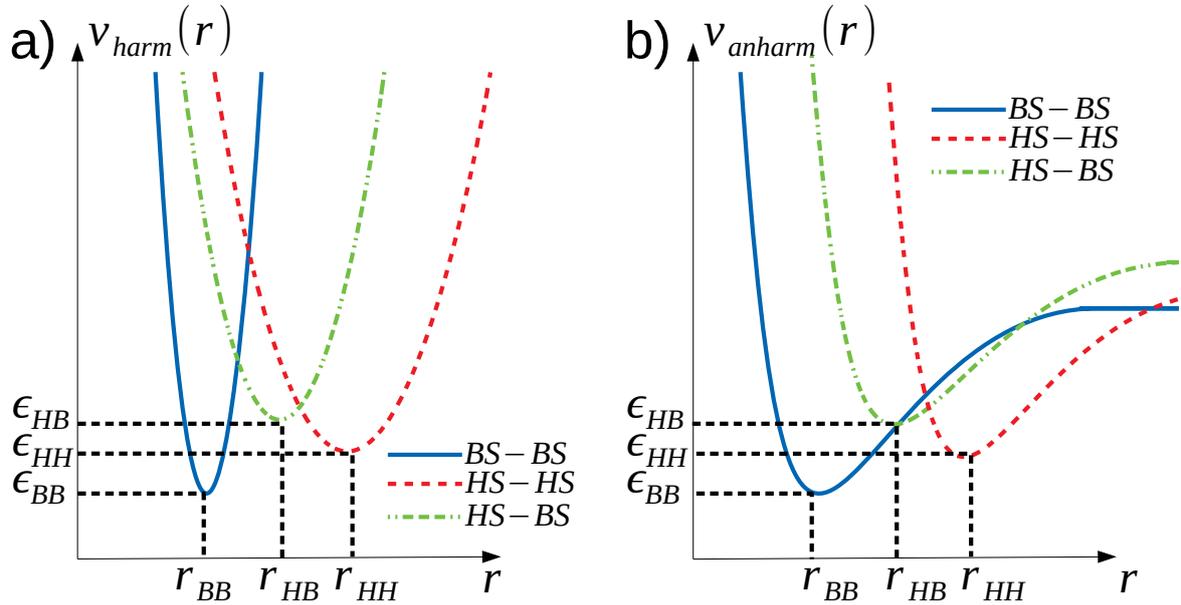


FIGURE I.12 – Les différents potentiels utilisés dans les modèles spin-phonon en fonction de la distance intermoléculaire séparant une paire de spin ( $BS - BS$ ,  $BS - HS$ ,  $HS - HS$ ). **a)** potentiels harmoniques. **b)** potentiels anharmoniques de type Lennard-Jones.

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\langle i,j \rangle} V_{\text{elast}}(\sigma_i, \sigma_j) ; \quad (\text{I.39})$$

où  $V_{\text{elast}}$  est le potentiel d'interaction entre deux molécules décrits par les deux spin fictifs  $\sigma_i$  et  $\sigma_j$ . La somme est effectuée sur toutes les paires de molécules premières voisines. Les paramètres de ce potentiel sont représentés sur la figure I.11. L'hamiltonien d'interaction peut se réécrire de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\langle i,j \rangle} [J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j] ; \quad (\text{I.40})$$

où  $J_k$  sont des paramètres dépendants des différents potentiels ainsi que de la distance intermoléculaire entre deux sites  $i$  et  $j$ , illustrés dans la figure I.12. Les termes  $J_k$  s'écrivent :

$$J_0 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) + 2v_{HB}(r_{\langle i,j \rangle}) + v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.41})$$

$$J_1 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) - v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.42})$$

$$J_2 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) - 2v_{HB}(r_{\langle i,j \rangle}) + v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.43})$$

où  $v_l$  ( $l = HH, HB, BB$ ) est un potentiel anharmonique de type Lennard-Jones connectant deux sites  $i$  et  $j$ , qui s'écrit de la manière suivante :

$$v_l(r_{\langle i,j \rangle}) = \epsilon_l \left[ \left( \frac{r_l}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left( \frac{r_l}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \right] \quad (\text{I.44})$$

Les modèles spin-phonon permettent de simuler de manière plus réaliste les mécanismes d'interaction d'origine élastique dans les solides à transition de spin. En effet, l'hamiltonien contient l'énergie d'origine électronique (plus précisément vibronique au travers du champ dépendant de la température), l'énergie du réseau ( $J_0$ , Eq. I.41) et des couplages entre "spins fictifs", caractérisés respectivement par les paramètres  $J_1$  (Eq. I.42) et  $J_2$  (Eq. I.43). Les approches théoriques utilisant les modèles spin-phonon sont particulièrement adéquates pour simuler le changement de l'état de spin d'un point de vue moléculaire (mesures magnétiques, spectroscopie Mössbauer) et d'un point de vue du réseau (diffraction des rayons X et neutrons) ainsi que les changements des propriétés mécaniques. Cette classe de modèle a largement été employé pour appréhender les mécanismes de nucléation-croissance de domaines et étudier les différents aspects de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin observés par microscopie optique, cartographie Raman ou microscopie à force atomique (AFM). Cependant la complexité de ces modèles<sup>6</sup> rend le plus souvent impossible la détermination exacte de la fonction de partition, indispensable à l'extraction des propriétés thermodynamiques pertinentes du modèle. Des solutions de types auto-cohérentes ont été établies dans le cas d'une chaîne unidimensionnel (1D) et d'un réseau bidimensionnel carré (2D) dans l'approximation du champ moyen ou bien dans l'approximation des modes de respiration symétrique [15, 163].

## Le modèle Atome-Phonon

Le modèle atome-phonon est une autre approche microscopique, qui permet l'étude des matériaux à transition de spin en prenant en compte, comme les modèles spin-phonon, les interactions intermoléculaires élastiques, mais en décrivant de manière plus précise les deux états vibroniques. Dans ce but, les degrés de liberté intramoléculaires sont explicitement considérés [112]. L'hamiltonien du système se décompose en une énergie cinétique des différents atomes du réseau, et en une énergie potentielle intégrant les interactions intra- et inter-moléculaires. Celui-ci s'écrit alors de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_{intra}(r_i) + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{inter}(R_i, R_j, r_i, r_j) ; \quad (\text{I.45})$$

avec  $M$  et  $m$  sont les différentes masses des atomes,  $P_i$  et  $p_i$  les quantités de mouvement correspondantes,  $R_i$  et  $r_i$  sont respectivement la position de la particule et le rayon de

6. Cette complexité est toutefois relative : les différents ingrédients présents dans ces modèles permettent de simuler qualitativement une transition des spins, mais il n'est pas question d'avoir une approche quantitative avec ces modèles, la description des complexes à conversion de spin, de l'empilement cristallin et des interactions intermoléculaires demeurant drastiquement simplifiée.

la molécule associés au site  $i$ . L'interaction intramoléculaire est décrit par un double puits de potentiel [113], obtenu en considérant notamment la différence d'énergies de point zéro des états électroniques HS et LS, l'interaction vibronique responsable de l'existence de deux positions d'équilibre et un terme de couplage spin-orbite d'ordre supérieur qui permet le mélange des états de spin (Fig.I.13).

L'étude numérique de cet hamiltonien est généralement faite par la dynamique moléculaire non conservative. La température, le volume et la pression du système peuvent être contrôlés dans une boîte de simulation par un thermostat ou un thermostat-barostat déterministe de Nosé-Hoover [114, 115]. Le modèle atome-phonon a été largement utilisé pour simuler la dynamique spatio-temporelle des matériaux à transition de spin, en particulier le processus de nucléation. Un autre point important à mentionner concernent le schéma d'intégration numérique utilisé pour résoudre l'hamiltonien. En effet, le caractère déterministe du thermostat de Nosé-Hoover permet de conserver un temps réel, i.e. le temps issu des lois fondamentales de la dynamique, lors de l'intégration des équations du mouvement. Il est alors possible d'accéder à l'évolution en temps réel de l'état physique du système (positions et vitesses), ce qui permet entre autres l'accès au spectre de vibrations du système, une donnée indispensable pour étudier les

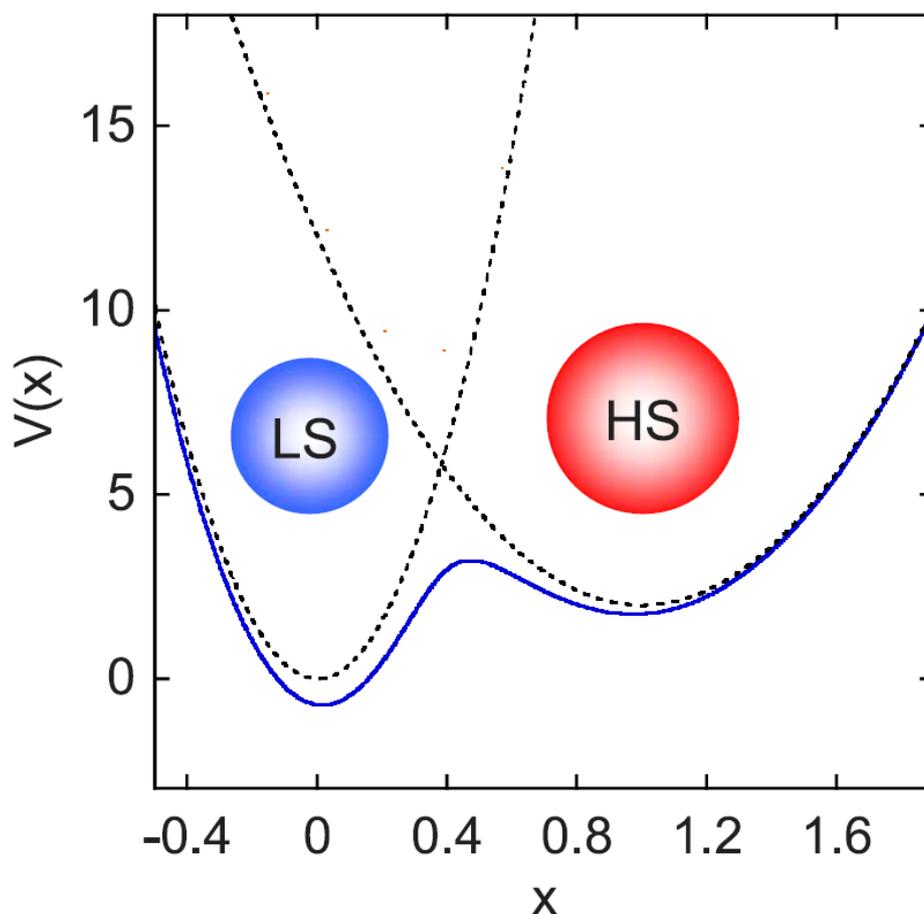


FIGURE I.13 – Représentation d'un double puits de potentiel intramoléculaire, utilisé dans le cadre du modèle atom-phonon [118].

matériaux à transition de spin dont on sait que la plupart des phénomènes que l'on observe sont d'origine vibrationnelle. C'est cette méthode qui sera largement utilisée dans la suite de ce travail et sera détaillée au chapitre II.

## I.4 Effet de la réduction de la taille : présentation générale

Ces dernières décennies, la question des effets de la réduction de taille sur les propriétés de la matière condensée devient de plus en plus récurrente dans les communautés scientifiques, en particulier après l'élaboration et la synthèse de différents objets de taille nanométrique. C'est le changement des propriétés physico-chimiques des nanoobjets par rapport aux matériaux massifs, constaté dans les différentes mesures expérimentales, qui a poussé les chercheurs à s'engager dans l'étude des effets de taille, plus particulièrement, des effets et des caractéristiques spécifiques<sup>7</sup> des surfaces et interfaces. En effet, les nanomatériaux possèdent en générale des structures électroniques et vibrationnelles, ainsi qu'une morphologie différente du matériau massif correspondant conduisant à l'émergence de nouvelles propriétés optiques, magnétiques, mécaniques intéressantes et à la modification des mécanismes de transport électrique et phononique. La réduction de la taille peut également provoquer l'altération de certaines caractéristiques initialement présentes dans le matériau massif ou la modification ou la disparition non désirée de phénomènes critiques telles que les transitions de phase. D'un point de vue théorique, la prédominance des effets de surface avec la réduction de la taille au détriment des propriétés dites de volume vient de la modification du rapport du nombre d'atomes situés en surface par rapport au nombre d'atomes situés en volume. En effet, à grande taille, ce rapport est négligeable, car indépendamment de la forme du matériau, le nombre des atomes volumiques est plus important que les atomes surfaciques, donc les atomes de surface peuvent être généralement négligés par rapport aux atomes de volume. En d'autres termes, les propriétés spécifiques de la surface sont négligeables vis-à-vis des propriétés volumiques. Ce n'est plus le cas lorsque l'une des dimensions du système devient trop "petite" devant une longueur caractéristique associée aux propriétés ou au phénomène de transport considérés (libre parcours moyen des phonons, des électrons, longueurs de corrélation spatiales d'observables associées à une transition de phase, etc ...). Les entités situées à la surface ne peuvent alors plus être négligées. On peut alors parler d'un effet de taille car les propriétés physico-chimiques des matériaux changent sous la dominance des effets spécifiques de surface/interface ou/et des effets de confinement (dus à la diminution de la quantité de matière ou à la limitation dans l'espace du transport d'une certaine quantité physique).

Le but de cette section est d'exposer très brièvement les effets de la présence de surfaces et de confinement spatial dans les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux, afin de prédire dans un premier temps les conséquences possibles de la réduction de taille sur la thermodynamique des matériaux à transition de spin.

---

7. Du fait de la rupture de symétrie de translation due à la présence d'une surface, les propriétés de surface doivent différer de celles du volume sous-jacent.

### I.4.1 Effets de surfaces

#### Influence sur les spectres vibrationnels des nanomatériaux

Au début de XX<sup>e</sup> siècle, Born et von Karman décrivent les vibrations atomiques et développent ce que l'on appelle la théorie dynamique des cristaux [132]. Dans un premier temps, les effets de surface sur la dynamique de réseau furent négligés. Cependant, l'amplitude des oscillations des atomes de surface est plus importante que celle des atomes de cœur du fait de la présence de liaisons pendantes. Cela implique la possible existence de modes vibrationnels spécifiques de la surface dans le spectre de vibration du volume. Parmi ces modes, les modes de Rayleigh sont les plus connus car ils sont largement étudiés en géophysique dans le domaine de l'analyse des dégâts causés par certaine catégorie de séismes. Ces modes localisés en surface qui s'atténuent exponentiellement dans le volume subsistent également à une échelle nanométrique, leur considération est cruciale pour déterminer les propriétés vibrationnelles des nanomatériaux.

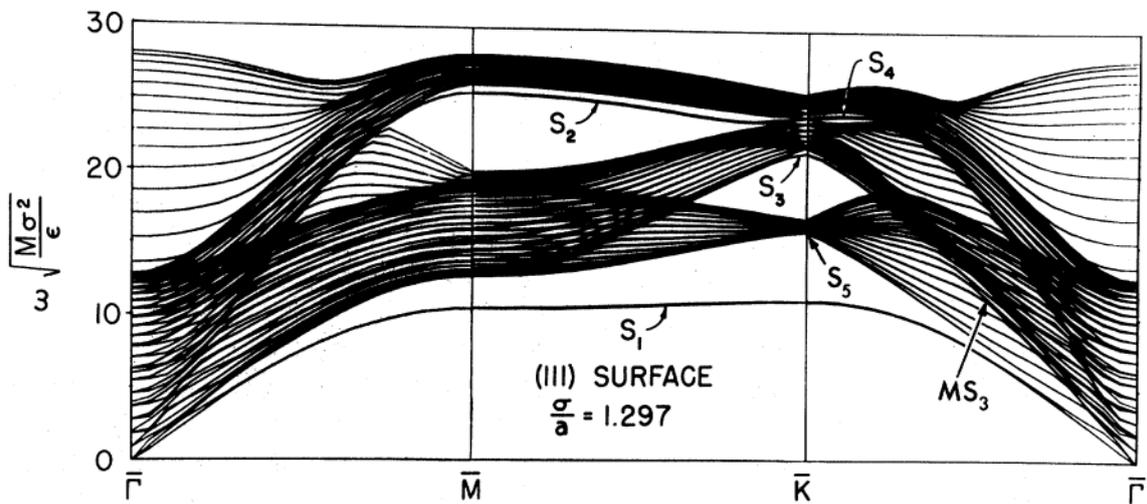


FIGURE I.14 – Relation de dispersion des phonons pour un cristal monoatomique cfc de surface de type (111). Les zones sombres correspondent aux modes de volume alors que les modes S correspondent aux modes de surface (111). La projection des modes a été faite dans la zone de Brillouin de surface [133].

Afin d'exposer la contribution de surface dans les propriétés vibrationnelles, considérons le cas de vibration d'un cristal monoatomique cfc avec un potentiel de Lennard-Jones. Pour ce cristal, la structure de bandes de phonons a été calculée et représentée dans la zone de Brillouin de surface de type (111) [133] (voir Fig.I.14). Cette relation de dispersion de phonons montre l'implication des modes de surface (111) notés S dans le spectre vibrationnel du volume. L'existence des modes vibrationnels de surface près des modes du volume (les zones sombres) conduit certainement à une dominance des effets de surface dans les propriétés vibrationnelles des nanocristaux, car à une échelle nanométrique, les modes du volume se raréfient au détriment des modes surfaciques. Les modes de surface existent même si la structure et les constantes de forces des atomes de surface sont identiques à ceux des atomes de volume. En absence de surface

ou dans les matériaux massifs, les modes  $S_i$  de surface disparaissent (en moyenne), il n'y a donc que les modes de volume qui déterminent les propriétés vibrationnelles du matériau.

### Influence sur la densité électronique des nanomatériaux

La présence de surface peut également influencer la densité électronique des électrons délocalisés dans les nano-objets conducteurs ou semi-conducteur. L'étude des effets électroniques de surface est le point-clé pour comprendre la plupart des phénomènes physico-chimiques de surface, tels que la réaction chimique, la croissance cristalline, les problèmes d'adhésion, etc...

La description de l'influence de surface sur la densité électronique des nanomatériaux nécessite de résoudre le problème des électrons libres dans une boîte délimitée par des surfaces dans toutes les directions ( $x, y, z$ ). La fonction d'onde des électrons, solution de l'équation de Schrödinger, doit valider les conditions d'annulations en bordure de la boîte, une condition imposée par la création des surfaces. La fonction d'onde s'écrit alors de la manière suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}') = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad ; \quad k_i = \frac{n_i \pi}{L_i} \quad (\text{I.46})$$

où les  $n_i$  sont des entiers strictement positifs.  $V = L_x \times L_y \times L_z$  est le volume de la boîte et  $\vec{k} = k_x \hat{e}_x + k_y \hat{e}_y + k_z \hat{e}_z$  le vecteur d'onde dans l'espace réciproque.

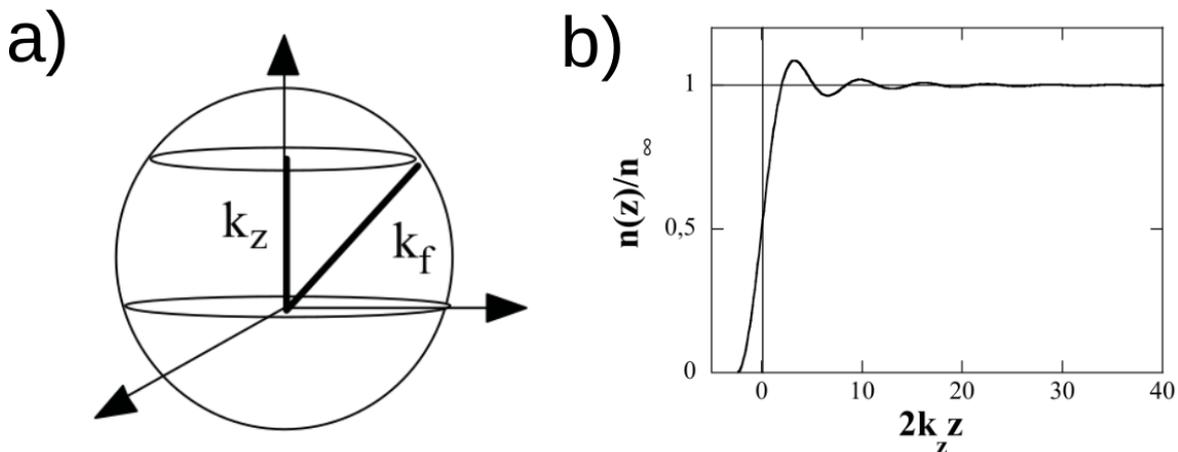


FIGURE I.15 – a) La sphère des états électroniques dans l'espace réciproque. b) Densité électronique calculée par l'équation I.47 [135].

Partant de la fonction d'onde, on peut remonter à la densité électronique  $n$  près de la surface en calculant tout d'abord la probabilité de présence d'un électron par le module carré de la fonction d'onde. Il en découle la densité électronique suivante :

$$n(z) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \left( 1 - 3 \frac{(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right) \quad ; \quad x = 2k_F z \quad (\text{I.47})$$

où  $k_F$  est le rayon de Fermi de la sphère occupée par les états électroniques (voir Fig.I.15). Les détails du calcul se trouvent dans la référence [135]. Loin de la surface, la densité électronique correspond exactement à celle du volume ( $n(z) = n_\infty$ ). À l'approche de la surface, en revanche, cette densité oscille et ne correspond pas à la densité électronique du volume, car la présence de surface conduit à un excès de charges électroniques hors de la surface ainsi qu'un excès de charge positive près de la surface du matériau (voir Fig.I.15). Par conséquent, il y a création d'un dipôle de surface. Le travail de sortie d'un électron est alors le travail nécessaire pour vaincre l'interaction électron-dipôle de surface.

Dans une autre approche basée sur la méthode de densité locale, il a été montré que la présence de surface conduit à l'apparition de nouveaux états de surface d'énergie différents des états du volume. Ces états localisés en surface, peuvent exister dans la bande interdite de la densité électronique volumique, comme par exemple dans le cas du cristal de Si(111) [136].

## I.4.2 Effets de confinement

L'effet de confinement est un phénomène généralement apparent lorsque la dimension du matériau est comparable au libre parcours moyen de la particule quantique. Dans ce cas, le cristal cesse de se comporter comme un milieu continu, conduisant à une quantification du spectre en énergie (par exemple, les zones sombres continues représentant la structure de bande phononique de volume montrées sur la figure I.14 deviendraient discontinues).

Dans le cas des phénomènes de transport des déformations dans un solide cristallin isolant, le libre parcours moyen de phonons est décrit comme la longueur moyenne que la particule phononique peut effectuer avant d'entrer en collision avec une impureté (défaut dans le solide) ou simplement avec un autre phonon. Lorsque le libre parcours moyen devient du même ordre de grandeur que l'une des dimensions spatiales du nanomatériau, les collisions s'effectuent principalement au niveau des surfaces ou des interfaces et de moins en moins au cœur du nano-objet. On assiste à un changement de mécanisme de transport : le système passe d'un régime diffusif à un régime balistique. Sachant qu'un phonon est une quasi-particule qui transporte de la chaleur, un régime balistique empêche aux quasi-particules de "communiquer" par collision et l'équilibre thermodynamique (dans ce cas thermique) est difficilement atteignable.

Pour résumer, les effets de confinement sont liés à deux phénomènes : la diminution de la quantité de matière qui entraîne la discrétisation de la structure de bande (ici phononique) et une extension spatiale limitée du système dans certaines directions de l'espace qui a tendance à modifier les mécanismes de transport (et donc les comportements collectifs). De plus, le confinement peut affecter la densité d'états vibrationnels en modifiant la position des modes de vibration du nano-objet. Par exemple, il a été observé un durcissement des modes acoustiques et un ramollissement des modes optiques en présence du confinement spatial [137, 138, 139, 140, 141, 142, 83]. Ce dernier est susceptible de rendre caduque la théorie de l'élasticité linéaire ou de l'approximation continue (valable uniquement lorsque les longueurs d'onde associées aux modes de vibrations de basses fréquences sont grandes devant les paramètres de maille du cristal). Dans ce cas les grandeurs physiques qui caractérisent les propriétés élastiques

des matériaux massifs (vitesse du son, module d'Young etc...) ne sont plus définies et ne sont plus pertinentes lorsque l'on souhaite analyser les propriétés mécaniques des nano-objets.

### **I.4.3 Conséquences possibles sur la transition de spin des nanomatériaux**

Les effets de surface et de confinement spatial peuvent alors influencer les propriétés vibrationnelles, électroniques, mais également magnétiques et optiques des nanomatériaux. La question pertinente à se poser est : pouvons-nous nous attendre à une influence de la surface et du confinement spatial sur la thermodynamique et la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin ? En effet, Gibbs [174] définit les quantités de surface comme des grandeurs en excès par rapport aux propriétés volumiques. Parmi ces grandeurs, deux ont une grande importance car elles permettent de définir le travail lié à la création de surface (énergie de surface) et le travail de déformation de surface (contrainte de surface). Ces deux quantités dépendent principalement de l'excès de la densité électronique et des propriétés vibrationnelles et élastiques en surface. Cependant, nous ne nous attendons pas à un excès d'électrons en surface dans les matériaux à transition de spin, car dans ce type de matériaux, les électrons sont fortement localisés, et l'approximation du gaz d'électrons presque libres ne s'applique donc pas dans ce cas. Toutefois, le nuage électronique des complexes à transition de spin peut être déformé du fait de la présence d'une surface. Des dipôles électriques peuvent alors être induits et apparaître au niveau de ces surfaces. Une description théorique de ces effets prenant en compte les redistributions de charges serait envisageable. La conséquence (ou la cause) possible de ces distorsions du nuage électronique en surface est une modification des longueurs de liaison (distance métal-ligand, paramètre de maille ...) à l'approche des surfaces. Dans ce type de matériaux isolants, si l'on ne s'intéresse pas au chemin réactionnel amenant à la structure de surface observée expérimentalement, il est alors possible d'observer indirectement les réorganisations électroniques de surface au travers de l'étude des changements des propriétés vibrationnelles. Même si les électrons restent fortement localisés en surface, les nouveaux modes de vibrations optiques et acoustiques générés à la fois par la redistribution de charges et par la brisure de l'invariance par translation des propriétés physiques vont quant à eux se délocaliser dans le cœur du matériau de taille finie et seront susceptibles d'affecter le couplage électron-phonon, les propriétés élastiques et thermomécaniques.

## **I.5 Nanomatériaux à transition de spin : les constatations expérimentales**

Initialement, l'une des motivations majeures ayant poussé la communauté scientifique à étudier les matériaux à transition de spin est la présence possible du phénomène de bistabilité dans la mesure de certaines grandeurs physiques. Cette propriété confère à ces matériaux un potentiel applicatif certain dans le domaine du stockage d'information [143]. Dans ce contexte, la communauté scientifique, en particulier Olivier Kahn,

se sont efforcés de développer des dispositifs de stockage d'information reposant sur l'effet mémoire de ces matériaux [144]. Très rapidement, la nécessité de miniaturiser ces objets commutables pour leur intégration dans des dispositifs de taille nanométrique a été pointée du doigt au début des années 2000. Dès lors, la course à la fabrication de nano-objet transition de spin était lancée : synthèse de nanoparticules de formes diverses, conception de films minces, nano-structuration ... [145].

Dans cette partie, nous présentons une historique brève et succincte de l'élaboration de nano-objets à transition de spin, plus particulièrement de nanoparticules et de films minces. Nous nous attarderons sur l'évolution avec la diminution de la taille de leurs propriétés physiques. Ce sera l'occasion d'effectuer des comparaisons avec les effets de réduction de taille qui ont pu être observés dans d'autres systèmes présentant des transformations de phase.

### I.5.1 Cas des nanoparticules à transition de spin

C'est en 2008 que des nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2$  de la famille des Fe(II)-triazole, sont synthétisées à l'aide de la technique des micelles inverses [68]. Ces nanoparticules sphériques de taille moyenne 69 nm montrent la présence d'un cycle d'hystérésis thermique à la température ambiante. Ensuite, Coronado et *al* [69] démontrèrent que la technique de micelles inverses pouvait être appliquée aux polymères à transition de spin, tel que  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , pour contrôler la croissance des cristallites. Les

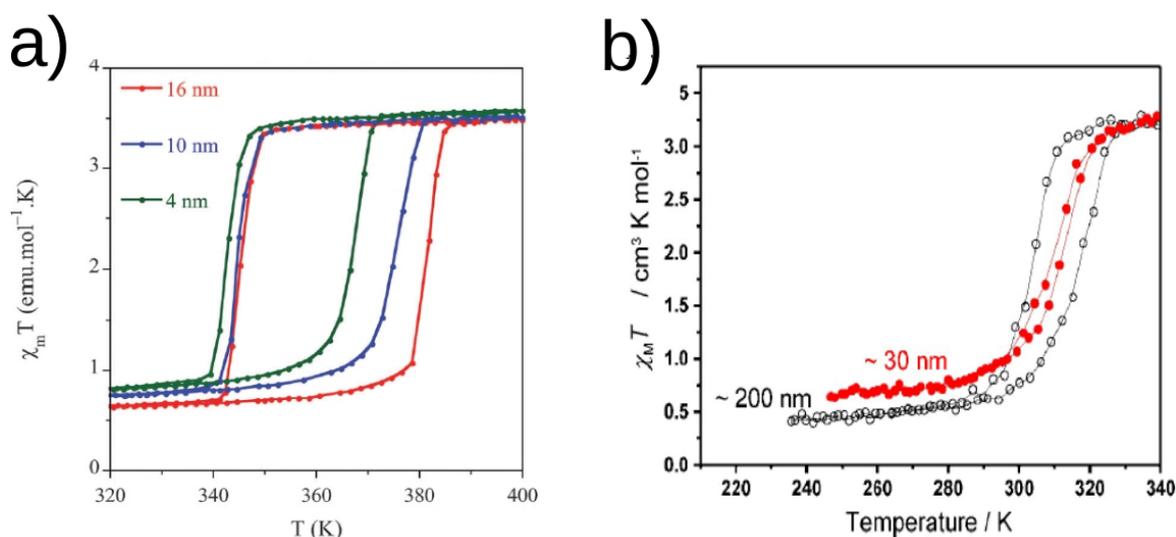


FIGURE I.16 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique avec la température ( $\chi T$ ) en fonction de la température pour différentes tailles de nano-particules. **a)** Dans le cas du composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , l'effet mémoire reste présent jusqu'à 4 nm accompagné d'une légère diminution de largeur du cycle d'hystérésis. Une diminution de la température de transition est également observée dans le mode de chauffage [71]. **b)** Dans le cas du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , une perte du cycle d'hystérésis est observée avec la réduction de la taille sans changement significatif de la température de transition [74, 75].

nanoparticules obtenues de taille moyenne 10 nm révèlent un cycle d'hystérèse de largeur 43 K à une température de transition supérieure à la température ambiante. En 2010, des nanoparticules de sels de Fe(II) triazole sont préparées par microémulsion [70], la taille moyenne obtenue est environ 6 nm, et un cycle d'hystérèse est de nouveau constaté dans ces nanoparticules mais d'une largeur inférieure à 30 K. De plus, la transition est incomplète avec l'apparition de 33 % de fraction HS à basse température. L'étude en taille des  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  s'est poursuivie en 2015 avec cette fois-ci des nanoparticules de taille allant de 16 à 4 nm [71], les auteurs ont observé une transition abrupte pour ces nanoparticules avec une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis de 24 à 13 K en diminuant la taille, une large hystérèse est alors préservée à l'échelle nanométrique (voir figure I.17a). Cependant, la forme et la taille de ces objets ont été remises en question par Murgui et *al*, qui affirment dans une publication [72] que la méthode de synthèse utilisée ne permettrait d'obtenir que des nano-bâtonnets d'une longueur pouvant atteindre quelque dizaines de nanomètres. Par ailleurs, d'autres travaux, tels que ceux de Durand et *al* [73], montrent la présence d'un cycle d'hystérèse pour des nanoparticules de 3-4 nm que l'on a fait croître dans des pores de silice. En parallèle, Létard et *al* [74, 75] observent une perte d'hystérèse et une transition graduelle pour des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$  en dessous d'une taille critique de 50 nm (voir figure I.17 (b)), tandis que des mesures d'absorption d'UV réalisées dans notre équipe montrent l'existence d'une transition abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérèse dans des nanoparticules de 10 nm de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2$  [76] mais une absence de l'effet mémoire pour des particules de 3-4 nm [77, 11, 78].

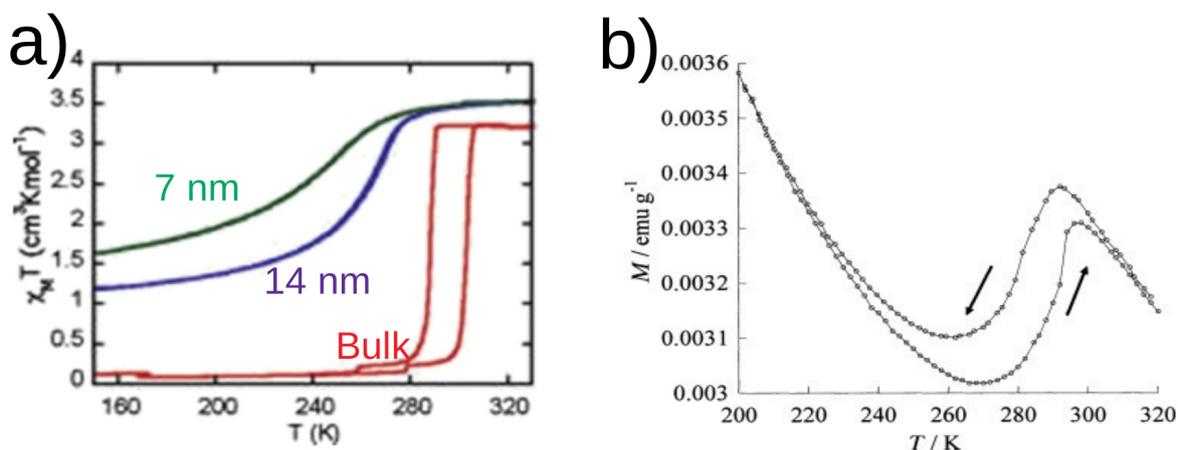


FIGURE I.17 – **a)** Évolution du produit de la susceptibilité magnétique avec la température ( $\chi T$ ) en fonction de la température pour différentes tailles de nano-particules. Pour le composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , il est possible d'observer l'effet mémoire pour le matériau massif (bulk). En diminuant la taille, il y a une perte du cycle d'hystérésis, une baisse de la température de transition et l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température (courbe violet : 14 nm ; courbe verte : 7 nm)[13]. **b)** Représentation de l'aimantation  $M$  en fonction de la température pour un ensemble de nanoparticules de 3-4 nm du composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  dans une matrice de chitosan (bio-polymère) [81].

D'autre part, des effets de taille significatifs ont été mentionnés par Volatron et *al* [13] pour des nanoparticules de 7 et 14 nm, en remarquant une perte de l'effet mémoire avec une importante fraction résiduelle HS à basse température accompagnée d'une chute drastique de la température de transition. Par ailleurs, Larionova et *al* [81] montrèrent une transition de spin très incomplète avec la présence significative de sites inactifs, ainsi que la présence d'un cycle d'hystérésis pour des nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  de taille 4 nm dont la croissance s'est effectuée dans les pores d'une matrice biopolymérique (chitosan). La miniaturisation de particules du composé  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  a été poursuivie par Boldog et *al* [80], qui ont pu élaborer des nanoparticules d'une dizaine de nanomètre. Les premiers signes d'un effet de taille sur ces composés ont été remarqués en constatant des propriétés magnétiques différentes de celles observées pour les systèmes massifs. Des observations différentes ont été faites par Peng et *al.* [14] sur des nanoparticules de la même famille (clathrates de Hoffmann) mais obtenues par des méthodes de micelles inverses. Un comportement non monotone de la température de transition est constaté avec la diminution de la taille ainsi que la réapparition d'un cycle d'hystérésis pour des nanoparticules de très petites tailles ( $< 2$  nm).

### I.5.2 Cas des films minces à transition de spin

La première préparation de films minces SCO concerne l'élaboration d'un assemblage bidimensionnel en utilisant la technique de Langmuir-Blodgett (LB) [146]. Cette technique consiste à remplacer le phen de *cis*- $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  par  $\text{X}_2\text{Yphen}$  contenant des chaînes hydrophobes pour créer, après compression, des monocouches de molécules SCO à l'interface eau/air [147, 148]. Plus tard, la croissance des films minces SCO a été réalisée sur des surfaces solides en utilisant l'approche d'assemblage séquentielle, le revêtement par centrifugation (spin coating en Anglais), le "drop casting", ou la technique d'évaporation thermique.

En 2006, l'approche d'assemblage séquentielle [149, 150] a été utilisée pour la première fois par Cobo et *al.* [9] au cas des matériaux SCO. Cette technique permet de construire un multicouches 3D de réseaux de coordination en assemblant d'une manière séquentielle des couches bidimensionnelles (couche par couche) reliées entre elles par un ligand pontant dans la troisième dimension. Des films minces de la famille de clathrates de Hoffmann, en particulier le réseau de coordination  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$ , ont été élaboré en utilisant l'approche d'assemblage séquentielle. Dans la même année, Kuroiwa et *al.* [151] reportèrent l'élaboration par la technique "drop casting" des films minces du réseau de coordination 1D basé sur le composé triazole  $\text{Fe}(\text{II})$ , qui possède une large hystérésis autour et au dessus de la température ambiante. Le revêtement par centrifugation "spin coating" est l'une des méthodes la plus utilisée pour faire croître des films minces à épaisseur contrôlée. D'abord, elle a été utilisée par Bousseksou et *al.* [152] et appliquée au cas des matériaux SCO. Une faible coopérativité a été observée à une épaisseur de 30 nm du film mince  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  (hptrz=4-heptyl-1,2,4-triazole et OTs=tosylate) revêtu par centrifugation sur verre et étudié par résonance plasmonique de surface (voir Fig.I.18) [153]. Finalement, la technique d'évaporation thermique permet d'obtenir des films minces d'épaisseur allant du nanomètre jusqu'au micromètre. En utilisant cette méthode, Shalabaeva et *al.* [10] ont pu

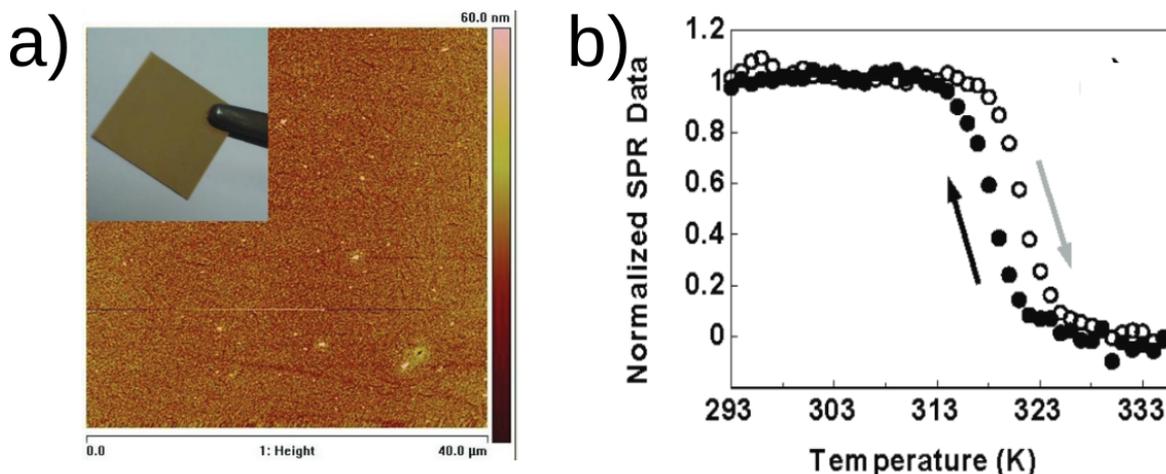


FIGURE I.18 – **a)** Image de la morphologie de surface du film mince  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  d'épaisseur 30 nm obtenue par la technique AFM (Atomic Force Microscopy). La figure insérée montre le film sur le substrat de verre/Ti/Au. **b)** Angle de résonance plasmonique en fonction de la température dans les modes de chauffage et de refroidissement [153].

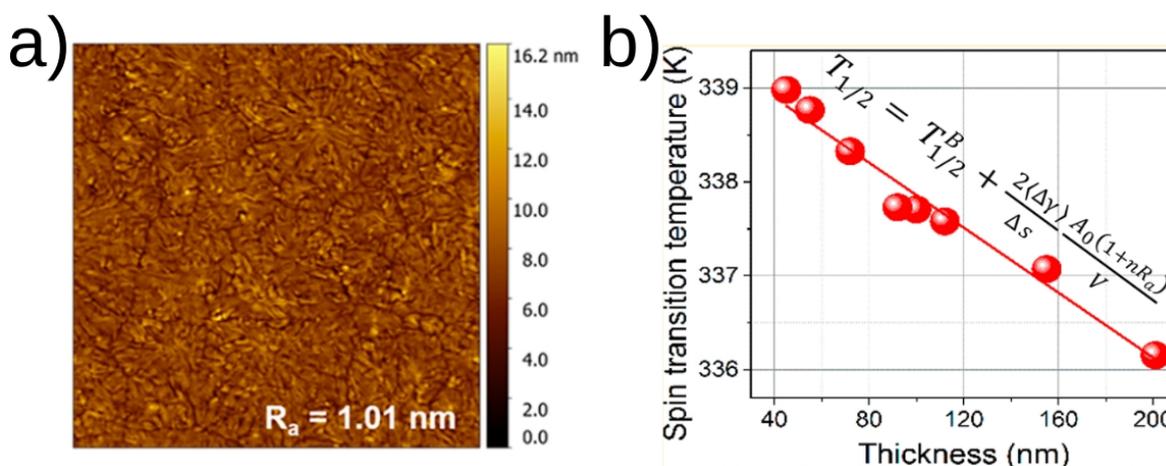


FIGURE I.19 – **a)** Image de la morphologie de surface du film mince  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  d'épaisseur 45 nm obtenue par AFM. **b)** Représentation de la température de transition du film mince en fonction de l'épaisseur. Cette courbe a été ajustée avec un modèle nanothermodynamique prenant en compte de manière phénoménologique la différence en terme de propriétés thermodynamiques et mécaniques de surface entre les phases HS et BS [10].

faire croître des films minces de hautes qualités du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  ( $\text{tz}=1,2,4$ -triazol-1-yl) (voir Fig.I.19a). Ce travail a mis en évidence une augmentation de 3 K de la température de transition lorsque l'épaisseur de la couche mince passe de 200 nm à 40 nm (voir Fig.I.19b). Ce résultat est important car jusque maintenant on observait systématiquement une diminution de la température de transition avec la diminution

de la taille. Ce comportement original<sup>8</sup> a été simulé numériquement à l'aide d'un modèle nanothermodynamique prenant en compte à la fois la différence d'énergie de surface entre les deux phases HS et BS et la forte anisotropie des propriétés élastiques et mécaniques lorsque le système change d'état de spin. Toutefois, si l'explication du mécanisme conduisant à une inversion du changement de la stabilité des phases est très certainement pertinente, la simulation avec le modèle nanothermodynamique n'est pas pleinement satisfaisante car la prise en compte des effets de surface/interface se fait au moyen d'un paramètre phénoménologique qui ne distingue pas la contribution du défaut de coordination (liaison pendantes) et celle des relaxation de surface/interface.

### I.5.3 Comparaison avec d'autres matériaux

La réduction de la taille des nanoobjets à transition de spin favorise la stabilité d'une phase (HS ou BS) et donc change la température de transition. La modification des propriétés de commutation, en particulier, le changement de stabilité des phases semblent être dépendants de la nature matériaux à transition de spin (complexes moléculaires, réseaux et polymères de coordination), de la forme et de la mise en forme du nano-objets ainsi que de l'environnement extérieur [154]. Ces observations sont comparables à celles effectuées sur d'autres matériaux présentant un effet de taille, tels que les oxydes métalliques, ou les films semi-conducteur de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que le pentacène. En effet, l'oxyde métallique binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  subit une transformation de phase structurale  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  en dessus d'une certaine surface spécifique ( $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en raison d'une énergie de surface qui favorise la phase  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'échelle nanométrique (voir Fig.I.20a) [155, 156]. De plus, en dessous d'une taille de particule de 14 nm, la forme anatase du  $\text{TiO}_2$  est énergétiquement plus stable que sa forme rutile en raison d'une énergie de surface inférieure pour l'anatase ( $\gamma_A < \gamma_R$ ) [157]. En ce qui concerne la transformation structurale de la phase triclinique à la phase orthorhombique avec la diminution de l'épaisseur observée dans les films minces de pentacène [158], un modèle thermodynamique révèle que l'énergie libre de surface et l'énergie élastique provenant de la pression intérieure induisent une cristallisation de la phase orthorhombique plutôt que celle triclinique à l'échelle nanométrique (voir Fig.I.20b) [159]. Il est maintenant question de savoir pourquoi la phase HS (resp. BS) est favorisée la plupart du temps dans les nanoparticules (resp. dans certains films minces) induisant une diminution (resp. augmentation) de la température de transition. Une étude théorique utilisant des approches issues de la physique statistique ou des modèles atomistiques est envisageable afin de clarifier le rôle des quantités de surface/interface et de confinement spatial dans la stabilité de phases des nanomatériaux à transition de spin.

---

8. Il est difficile de savoir si ce changement de stabilité des phases observé dans ces films minces est marginal, il n'y a pas encore suffisamment de données expérimentales pour conclure sur le caractère exceptionnel ou non de ce comportement.

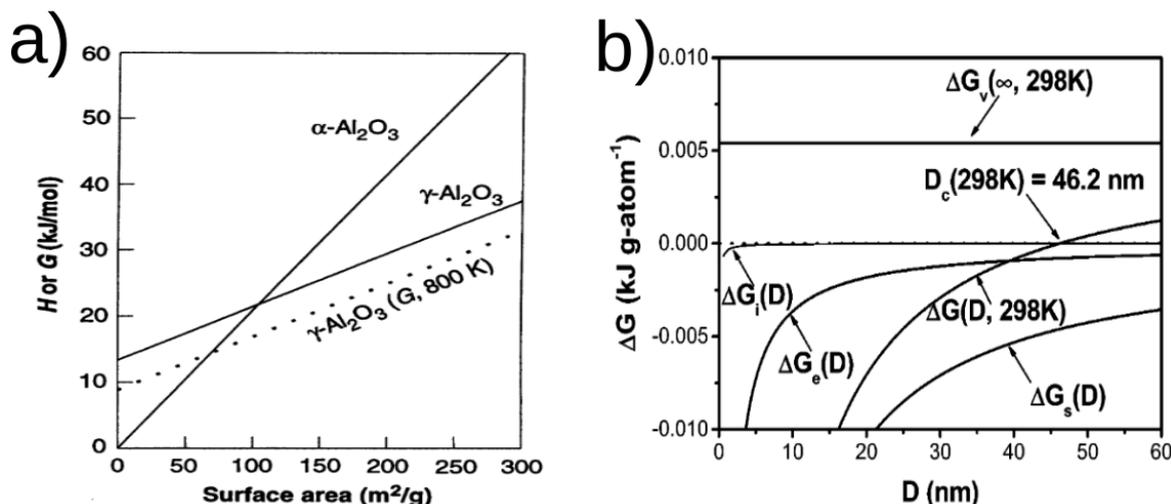


FIGURE I.20 – a) Enthalpies libres en fonction de l'aire spécifique de surface dans les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  de l'Alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [155, 156]. b) Représentation de la différence d'enthalpie libre totale  $\Delta G = G^o - G^t$  du pentacène. Les phases orthorhombique et triclinique sont notées respectivement par  $o$  et  $t$ .  $\Delta G$  est la somme des contributions de volume ( $\Delta G_v$ ), de la surface solide-vide ( $\Delta G_s$ ), de l'interface solide-solide ( $\Delta G_i$ ) et de l'énergie élastique induite par la pression intérieure ( $\Delta G_e$ ). En dessous d'un certain diamètre critique de nanoparticule ( $D_c=46.2\text{ nm}$ ), l'enthalpie libre de surface/interface et l'énergie induite par la pression intérieure contribuent à diminuer la différence d'énergie de Gibbs totale et donc favorisent la phase orthorhombique ( $G^o < G^t$ ). Au dessus de cette valeur critique, c'est la phase triclinique qui est favorisée [159].

## I.6 Modélisation des effets de la réduction de taille dans les matériaux à transition de spin

Nous avons évoqué dans la section précédente les différentes expériences réalisées sur des matériaux à transition de spin, montrant un changement de la stabilité des phases et des propriétés de commutation lorsque la taille atteint l'échelle nanométrique. Cependant, les origines de ces changements restent méconnues. Il s'agit certainement d'un effet de surface (ou matrice), et/ou d'un effet de défauts ponctuels, et/ou d'un effet de confinement. Afin de répondre à ces questions, un certain nombre d'approches théoriques et numériques ont été proposées depuis une décennie. Dans cette partie, nous présentons de manière non exhaustive les différents résultats qui ont été obtenus concernant la simulation des effets de taille sur les matériaux à transition de spin [15, 16, 163].

### I.6.1 Modélisation des effets de surface solide-vide

Mikolasek et al. [123] ont montré que les propriétés physico-chimiques de surface pouvaient affecter l'ensemble des propriétés vibrationnelles des nano-objets, de modifier le couplage électron-phonon et par conséquent de jouer un rôle dans l'existence du phénomène de bistabilité à l'échelle nanométrique. Dans ce but, l'étude des effets de

surface sur les propriétés vibrationnelles d'une nanoparticule de forme cubique possédant des conditions de bords libres a alors été réalisée au travers du calcul numérique du déplacement quadratique moyen obtenu par méthodes Monte Carlo. Les résultats de ce calcul montrent une distribution inhomogène du déplacement quadratique moyen proche de la surface et une valeur élevée de celui-ci à proximité des sommets du cube

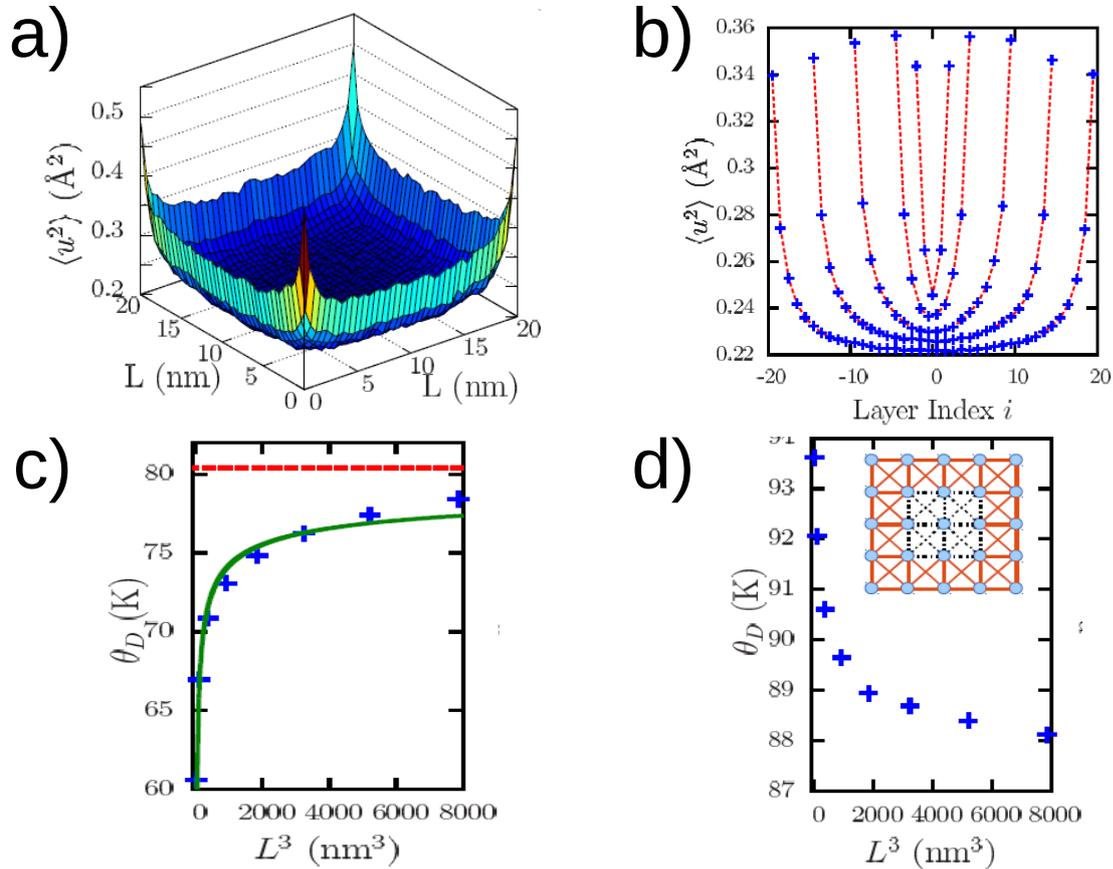


FIGURE I.21 – **a)** Distribution spatiale du déplacement quadratique moyen par site  $\langle u_i^2 \rangle$  pour un système cubique de taille  $N = 40^3$  possédant des surfaces libres. **b)** Profils moyens de  $\langle u_i^2 \rangle$  pour différentes tailles de système ( $N = 5^3, 10^3, 20^3, 30^3$ , et  $40^3$ ). Le centre de la cube est pris comme référence afin d'identifier les couches entre deux surfaces opposées. **c)** Évolution de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la taille du système cubique (croix bleues), obtenue par simulations Monte-Carlo de  $\langle u^2 \rangle$  à une température de  $T = 200$  K. Ces résultats sont ajustés par une fonction exponentielle décroissante permettant l'extraction d'une longueur caractérisant la profondeur de pénétration des propriétés mécaniques de surface dans le coeur de la nanoparticules, directement reliée à la longueur de corrélation de la surface dans le massif [124]. La ligne rouge pointillée représente la température de Debye dans la limite thermodynamique ( $L \gg L_c$ ). **d)** Simulation de l'évolution en taille de la température de Debye pour une nanoparticule cœur-coquille où l'énergie de liaisons de la matrice est supérieure à l'énergie de cohésion du coeur. Figure insérée : représentation schématique du système cœur-coquille considéré [123].

(voir Figs.I.21a et b). Ce phénomène est due à l'augmentation de l'amplitude de dé-

placement des sites, provoquée par la présence de liaisons pendantes (ou du défaut de coordination) inhérent à la présence d'une surface libre. En d'autres termes, les propriétés mécaniques (ou vibrationnelles) de la surface sont différentes de celles de l'intérieur de la nanoparticule, car les molécules situées à la surface sont plongées dans un environnement différent des molécules situées dans le cœur du nanoobjet. Cependant, du fait de l'existence d'un couplage mécanique entre la surface et le cœur de la nanoparticule, les effets de surface ne se limitent pas qu'aux molécules situées à la surface proprement dite, i.e aux molécules possédant des liaisons pendantes. En effet, la présence d'une surface modifie les propriétés vibrationnelles des couches inférieures situées dans son environnement immédiat. Sur une certaine longueur, appelée longueur de corrélation de la surface dans le massif, les molécules ont des propriétés physico-chimiques qui peuvent être différentes de celles qu'elles auraient dû avoir dans un matériau infini. Au delà d'une certaine distance à la surface, le déplacement moyen carré retrouve sa valeur attendue dans le matériau massif. Lorsque la taille de la nanoparticule est du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation de la surface dans le massif, l'effet de surface est dominant et la valeur du déplacement quadratique n'atteint jamais la valeur seuil du matériau massif : les propriétés élastiques et vibrationnelles des petites nanoparticules n'ont plus à voir avec celles du matériau infini correspondant.

## I.6.2 Modélisation des effets d'interface solide-solide

L'influence de la surface libre solide-vide sur les propriétés vibrationnelles d'une nanoparticule, apparait notamment en calculant la température de Debye, qui chute brutalement à très petite taille. Cela signifie une diminution de la rigidité du système en diminuant la taille (voir Fig.I.21c). Pour mettre en évidence la sensibilité des nanoparticule à un environnement dense (matrice rigide, coquille dans le cas de nanoparticules cœur-coquille etc...) ou plus généralement à la présence d'une interface solide-solide, Mikolasek et *al.* [123] ont modélisé une nanoparticule cœur-coquille possédant des propriétés mécaniques différentes : en particulier la coquille est plus rigide que le cœur à transition de spin. Cette différence de rigidité conduit alors à une augmentation de la température de Debye avec la diminution de la taille (voir Fig.I.21d). Ce comportement est totalement opposé au cas des surfaces solide-vide. Une conséquence directe de cette augmentation serait alors la réapparition d'un cycle d'hystérésis à très petites tailles observée dans certains nano-objets à transition de spin [14]. Il semblerait qu'il y ait une synergie entre la particule et la matrice, ou entre le cœur et la coquille, qui conduit la particule/cœur SCO immergée dans un environnement à s'accommoder aux propriétés mécaniques de la matrice/coquille et à changer la température de transition. Une approche analytique basée sur la mécanique des milieux continus [160], modélisant une particule SCO incorporée dans une coquille sphérique, montre que la synergie entre le cœur et la coquille induit une énergie de déformation élastique sur le cœur dépendante de l'état de spin qui s'additionne à l'énergie totale du système. Selon le désaccord du paramètre de maille entre le cœur et la coquille, il est possible d'observer une diminution ou une augmentation de la température de transition du cœur. Cela signifie qu'un contrôle de la stabilité des phases est envisageable en jouant sur les contraintes mécaniques aux interfaces cœur/coquille (ou nanoparticule/matrice). Dans un autre modèle

électro-élastique simulant un réseau 2D rectangulaire, le rôle de l'interface HS/BS a été étudié par Affes *et al.* [161] dans le contexte d'une investigation du phénomène de nucléation/croissance de la phase métastable HS à basse température induite par une irradiation lumineuse, appelé effet LIESST (Light-Induced Spin-State Trapping en Anglais). Ce travail souligne l'importance de la déformation élastique engendrée par la différence de paramètres de maille entre les phases HS et BS sur la vitesse de propagation du front HS/BS. L'augmentation de ce désaccord entre les deux états de spin conduit à une augmentation de l'énergie élastique au niveau de l'interface HS/BS, dont la distribution spatiale est asymétrique de part et d'autre de la paroi de domaine dynamique (voir Fig.I.22). Ceci provient du fait que la phase HS est moins rigide que la phase BS et peut donc être davantage déformée. Une grande valeur d'énergie élastique à l'interface HS/BS augmente l'énergie de barrière induisant une diminution de la vitesse de propagation du front qui affecte la dynamique de nucléation. En utilisant le même modèle, Singh *et al.* [162] réalisèrent une étude sur une nanoparticule dont le cœur et la coquille sont actives d'un point de vue de la transition de spin. Dans ce cas, la différence de paramètres de maille à l'interface cause selon les auteurs un effet de "frustration" élastique conduisant à l'apparition de transition de spin en plusieurs étapes.

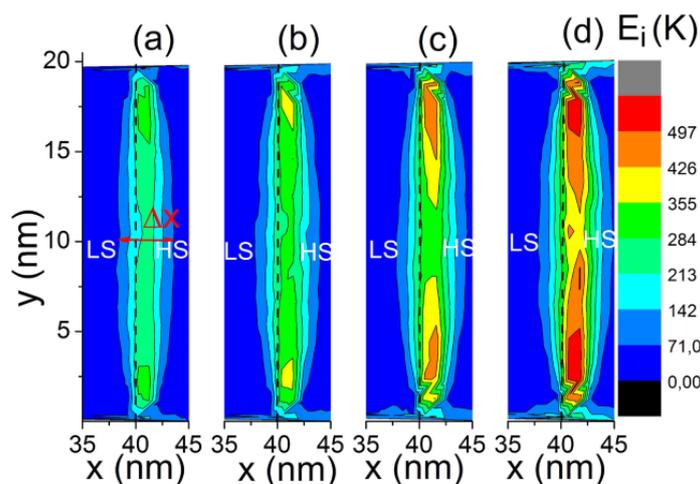


FIGURE I.22 – Images de la distribution d'énergie élastique autour d'une interface HS/BS verticale (ligne pointillée), capturées après la relaxation mécanique des états électroniques HS ( $\sigma = +1$ ) et BS ( $\sigma = -1$ ). L'énergie élastique  $E_i$  augmente avec l'augmentation de la différence de paramètres de maille **a)**  $\Delta R = 0.043$  nm, **b)**  $\Delta R = 0.048$  nm, **c)**  $\Delta R = 0.053$  nm, **d)**  $\Delta R = 0.058$  nm. L'énergie élastique est stockée principalement dans la phase HS [161].

### I.6.3 Modélisation de l'influence des effets de surface et d'interface sur les courbes de transition de spin

A très petite taille, lorsque le rapport surface/volume devient important, le rôle des propriétés de surface dans le phénomène de la bistabilité devient primordial. Dans

notre équipe, des approches théoriques ont été développées afin d'étudier le rôle de l'effet de surface sur la stabilité des phases et les propriétés de commutation à l'échelle nanométrique. Une première approche fut réalisée dans le cadre de la thèse de Gautier Félix, qui a repris le modèle spin-phonon de type anharmonique développé par Nicolazzi *et al.* [120] pour étudier l'effet de taille d'une particule carré 2D [20]. Les interactions prises en compte sont les premiers et les deuxièmes voisins, et l'hamiltonien de la particule s'écrit alors comme étant la somme de l'énergie des molécules isolées  $\mathcal{H}_0$  et du terme d'interaction  $\mathcal{H}_{inter}$  :  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{inter}$  (Eq.I.40). L'accès aux propriétés thermodynamiques de ce modèle par des méthodes analytiques ou par obtention de solution auto-cohérente reste très limité (méthodes variationnelles, ou systèmes de basse dimensionnalité), voire impossible. L'étude a donc été réalisée à l'aide de simulations Monte Carlo. Les résultats montrent que la réduction de la taille implique une diminution de la largeur de l'hystérésis jusqu'à sa disparition, accompagnée d'une légère diminution de la température de transition (voir Fig.I.23a). Cependant, il est impor-

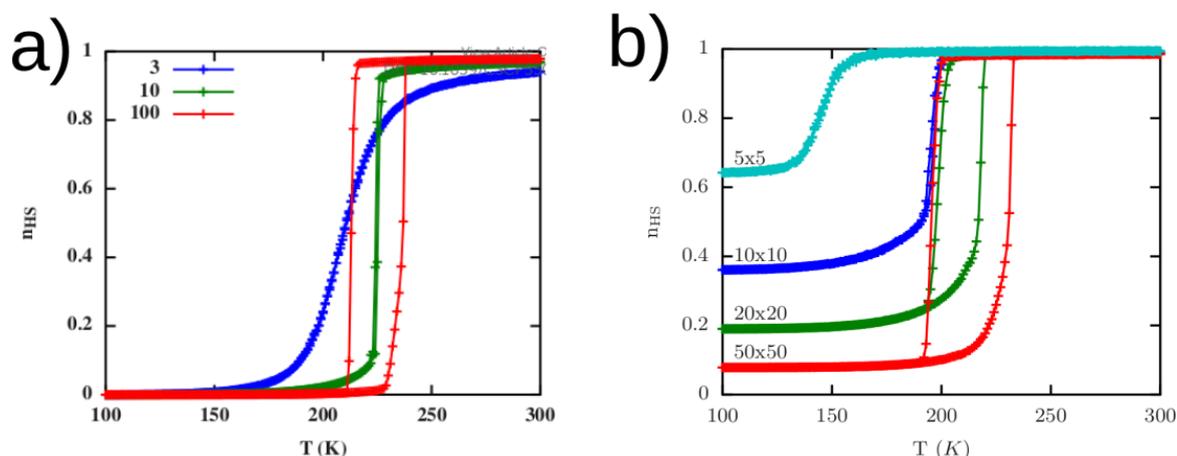


FIGURE I.23 – a) Courbes de transitions de spin thermiques pour différentes tailles de particules. b) Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de particules présentant une fraction résiduelle HS due à la différence d'énergie de surface additionnelle  $\alpha_{HS} - \alpha_{BS} = -6000 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-1}$  [82].

tant de noter qu'une différence d'énergie de surface, due au seul défaut de coordination, ne suffit pas à la création d'une fraction résiduelle en surface de la nanoparticule et à un décalage important de la température de transition. Ce phénomène observé expérimentalement trouve ses origines dans des phénomènes plus complexes. L'influence de la matrice, ainsi que les reconstructions possibles de la surface sont des ingrédients physiques qui peuvent modifier le champ de ligands des molécules situées à proximité de la surface [121]. Cette modification serait à l'origine de la fraction résiduelle observée. Dans une approche théorique plus avancée, les interactions particule-matrice et les propriétés spécifiques de surface sont pris en compte par des termes *ad-hoc*,  $\alpha_{BS}$  et  $\alpha_{HS}$ , représentant les énergies de surface par site pour respectivement des molécules dans un état BS et HS. L'hamiltonien s'écrit alors de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_{surf} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{inter} + \sum_{i \in Surface} \left[ \frac{\alpha_{HS} - \alpha_{BS}}{2} \sigma_i + \frac{\alpha_{HS} + \alpha_{BS}}{2} \right]; \quad (I.48)$$

L'étude numérique des propriétés thermodynamiques du nouveau hamiltonien montre qu'une différence d'énergie de surface, de l'ordre de  $\alpha_{HS} - \alpha_{BS} = -6000 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , est responsable de l'apparition d'une fraction résiduelle à basse température et d'une diminution importante de la température de transition avec la réduction de la taille (voir Fig.I.23b). La formation d'une fraction résiduelle et la chute de la température de

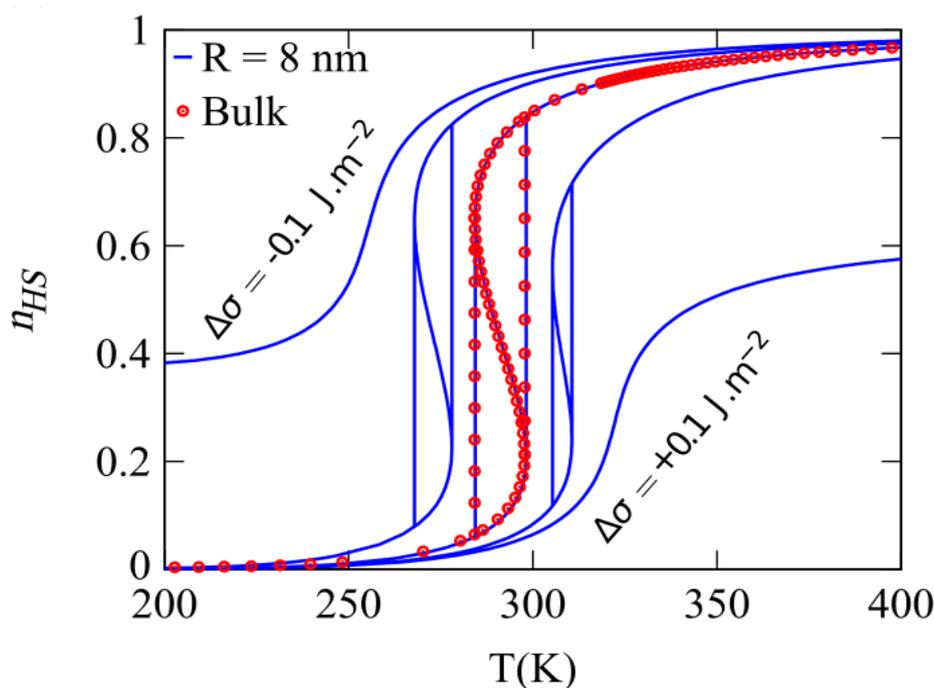


FIGURE I.24 – Courbes de transition de spin thermique obtenues par simulation numérique en utilisant un modèle nanothermodynamique incluant la différence d'énergies de surface entre les deux phases [20]. Les symboles rouges indiquent la transition de spin pour le matériau massif. Les lignes montrent la transition pour une nanoparticule de 8 nm avec différentes variations d'énergie de surface, respectivement, de gauche à droite :  $\Delta\gamma = -0.1 \text{ (J/m}^2\text{)}$ ,  $\Delta\gamma = -0.005 \text{ (J/m}^2\text{)}$ ,  $\Delta\gamma = 0 \text{ (J/m}^2\text{)}$ ,  $\Delta\gamma = +0.005 \text{ (J/m}^2\text{)}$ ,  $\Delta\gamma = +0.1 \text{ (J/m}^2\text{)}$ .

transition deviennent de plus en plus significative en augmentant la différence d'énergie de surface, ce qui semble être en bon accord avec les observations expérimentales effectuées sur les nanoparticules de la famille des clathrates de Hoffmann. Dans une approche théorique reposant sur le formalisme de la nanothermodynamique [20], une différence d'énergie de surface de l'ordre de  $-0.005 \text{ (J/m}^2\text{)}$  diminue de presque 20 K la température de transition (voir Fig.I.24), alors qu'une différence importante de  $-0.1 \text{ (J/m}^2\text{)}$  est susceptible de diminuer significativement la température de transition, et de générer la formation d'une fraction résiduelle HS à basse température.

En parallèle, Mikolasek et *al.* ont étudié le rôle des relaxations de surface sur les caractéristiques de la transition de spin d'un système cubique [122]. L'étude a été réalisée avec un modèle de type Ising résolu dans l'approximation du champ moyen inhomogène. Il découle de ce modèle que l'énergie due aux défauts de coordination diminue largement la température de transition, alors que les relaxations de surface diminuent le coût énergétique des liaisons coupées, provoquant un ralentissement de la décroissance de la température de transition (voir Fig.I.25b).

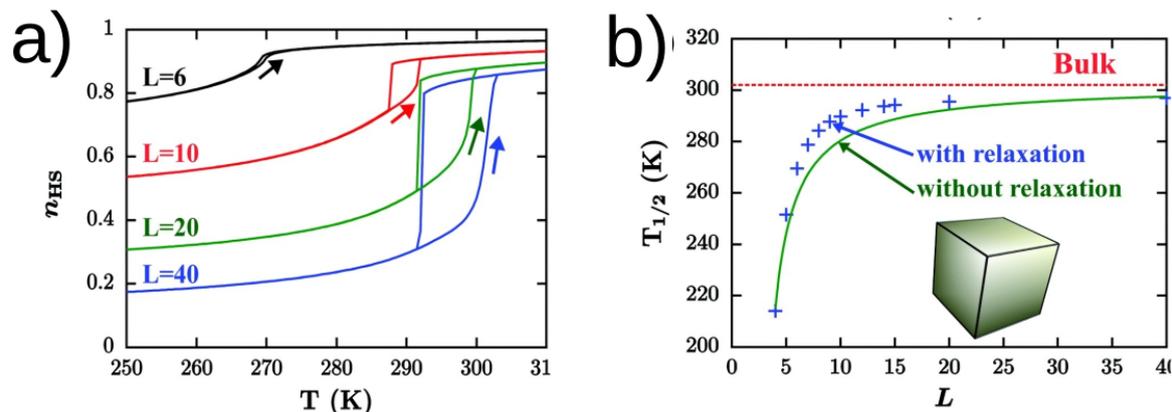


FIGURE I.25 – **a)** Représentation de la fraction HS ( $\eta_{HS}$ ) en fonction de la température pour différentes tailles de particules,  $L$  correspondant au nombre de sites sur un côté d'un système cubique 3D. **b)** Évolution avec la taille de la température de transition dans le cas d'un modèle d'Ising résolu en champ moyen en présence d'un défaut de coordination (courbe verte) et dans le cas d'un modèle d'Ising résolu dans l'approximation du champ moyen inhomogène avec défaut de coordination produisant des relaxations du paramètre d'ordre (croix bleues). La ligne en pointillé rouge correspond à la température de transition du matériau massif correspondant, choisie ici comme une référence [122].

Dans le cadre de l'étude des structures cœur/coquille, avec un cœur actif qui peut subir la transition de spin en présence d'une coquille inactive d'un point de vue de la transition de spin, des simulations numériques ont été effectuées en utilisant des modèles microscopiques de type électro-élastiques afin d'étudier, entre autres, le rôle de la réduction de la taille sur la stabilité des phases et les propriétés de commutation du cœur actif. Oubouchou et Slimani [17, 18] montrèrent l'existence d'une hétérogénéité élastique au sein du système cœur/coquille. En particulier, la différence de paramètre de maille à l'interface conduit à la présence d'une forte contrainte compressive exercée par la coquille sur le cœur (voir Fig.I.26a). La variation de l'épaisseur de la coquille peut changer les effets synergiques entre le cœur et la coquille. Ainsi, la transition de spin thermo-induite du premier ordre du cœur est significativement affectée par l'augmentation de la taille de la coquille, ce qui abaisse la température de transition et réduit la largeur d'hystérésis thermique (voir Fig.I.26b).

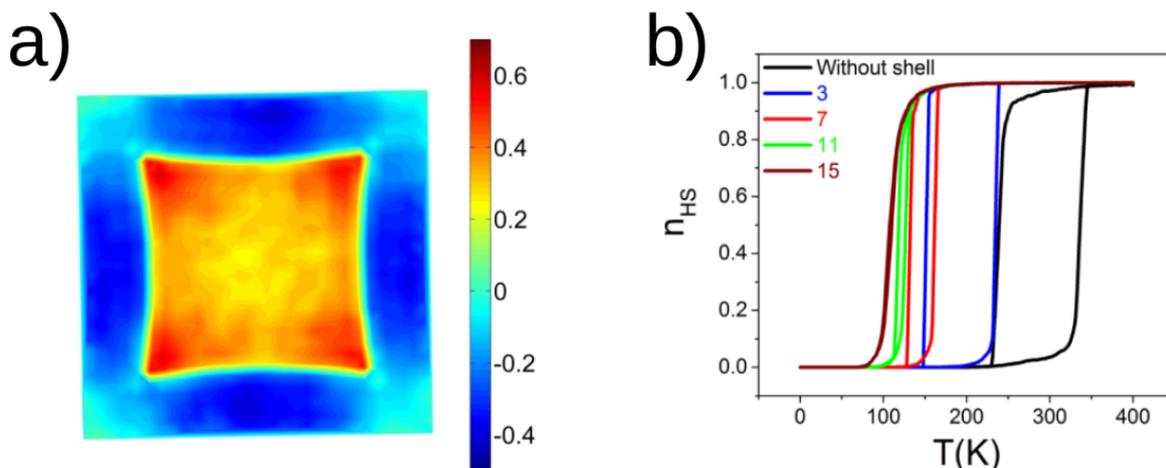


FIGURE I.26 – a) Distribution spatiale des contraintes dans un système cœur/coquille. b) Évolution avec la température de la fraction HS pour différentes épaisseurs de la coquille [17].

## I.7 Dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin

Nous avons vu dans la section précédente que les approches Monte-Carlo prenant en compte des effets de surface/interface peuvent expliquer la modification de l'effet mémoire et le changement de la stabilité des phases observés expérimentalement. Si ces tendances générales sont aujourd'hui bien reconnues à partir de ces approches qualitatives et phénoménologiques, l'analyse quantitative de ces propriétés reste sérieusement entravée par la méconnaissance des propriétés vibrationnelles de ces matériaux. La compréhension des propriétés dynamiques du réseau dans les nanomatériaux à transition de spin est d'une importance primordiale afin de concevoir des nanomatériaux avec des propriétés de commutation bien contrôlées. En effet, le phénomène de transition de spin donne lieu à une modification de la densité d'états vibrationnels (vDOS) avec des conséquences importantes sur différentes propriétés thermodynamiques et mécaniques, telles que les contributions vibrationnelles à l'entropie et à l'enthalpie, les constantes élastiques et la rigidité du réseau. En particulier, la différence d'entropie vibrationnelle entre les états HS et BS peut être considérée comme la principale force motrice de la transition de spin thermo-induite, tandis que la rigidité du réseau (et sa dépendance à l'état du spin) joue un rôle crucial dans les phénomènes coopératifs, tels que les transitions de phase de premier ordre dans les matériaux SCO massifs. L'étude des propriétés vibrationnelles à l'échelle nanométrique pourrait offrir alors une compréhension exhaustive et quantitative des phénomènes physico-chimiques observés dans les nanomatériaux à transition de spin.

Dans cette partie, nous exposerons les résultats expérimentaux et théoriques concernant l'étude de la dépendance en taille de la dynamique de réseau et donc des propriétés vibrationnelles. Nous confronterons observations expérimentales et calculs théoriques.

### I.7.1 Effets de taille sur la dynamique de réseau : Études expérimentales

De nombreuses études sur les propriétés vibrationnelles des matériaux à transition de spin ont été réalisées afin de comprendre à la fois le processus de commutation moléculaire directement relié aux propriétés thermodynamiques du réseau ainsi que les mécanismes coopératifs caractérisés par l'élasticité des matériaux. Les modes de vibrations mesurés par la spectroscopie Raman pour le composé  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  s'étalent entre 50 et  $2000 \text{ cm}^{-1}$  [84]. En particulier, les modes à basses fréquences entre 50 et  $450 \text{ cm}^{-1}$  (ou entre 6 et 56 meV) sont généralement attribués aux modes optiques métal-ligand, alors que les modes optiques à hautes fréquences, supérieures à  $450 \text{ cm}^{-1}$ , sont les modes internes des ligands. Il est important de noter qu'un décalage des modes optiques de vibrations vers la basse fréquence accompagne la transition de spin de l'état BS à l'état HS (voir Fig.I.27a) [84, 85]. Ce phénomène est due principalement à l'augmentation du volume moléculaire et au ramollissement du réseau lors de la transition de phase. En parallèle, la technique de diffusion inélastique

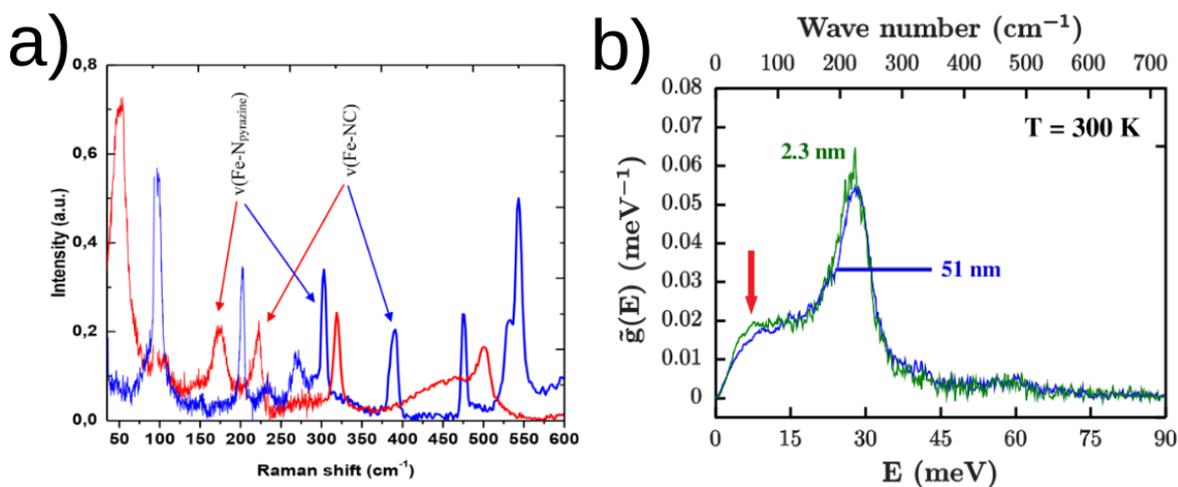


FIGURE I.27 – a) Spectroscopie Raman du composé  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  dans l'état BS (ligne bleue) et HS (ligne rouge) [84, 85]. b) Densité d'états vibrationnels partiels (vDOS uniquement pour l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$ ) pour deux nanoparticules  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  de tailles 2.3 et 51 nm dans l'état HS. Les modes vibrationnels à 29 meV correspondent aux modes de vibration optique métal-ligand. La partie acoustique de la densité d'états vibrationnels est dans la zone basse fréquence inférieure à  $\approx 15 \text{ meV}$ . Pour la nanoparticule 2.3 nm : la flèche rouge indique la présence de modes additionnels dans la partie acoustique, responsables de l'augmentation de l'entropie vibrationnelle. Les modes optiques à 29 meV sont légèrement impactés par la diminution de la taille [19].

nucléaire (NIS) a été utilisée pour calculer l'évolution en taille de la densité d'états vibrationnels partiels. Cette méthode décrite par Chumakov et Struhahn [86], a été reprise par Gautier et *al.* [21] pour accéder aux propriétés vibrationnelles du composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Par la suite, Rat et *al.* [87] utilisèrent la même méthode pour mesurer la densité d'états vibrationnels du complexe moléculaire à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ . En passant de l'état BS vers l'état HS, les auteurs constatèrent

pour ces composés un décalage vers la basse fréquence des modes optiques du centre métallique, rejoignant les résultats obtenus par spectroscopie Raman [84]. Finalement, Mikolasek et *al.* [19] réalisèrent une étude en taille des propriétés vibrationnelles des particules de  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Pour une nanoparticule de taille 2.3 nm, les auteurs constatèrent la présence de modes à très basse fréquence indiqués par une flèche rouge dans la figure I.27b, conduisant à une augmentation de l'entropie vibrationnelle ( $s_{vib}$ ) avec la diminution de la taille, tout en gardant une variation constante de l'énergie interne vibrationnelle ( $u_{vib}$ ), car cette quantité, contrairement à l'entropie vibrationnelle, dépend principalement des modes optiques Me-L à 29 meV, qui ne sont que peu impactés par la diminution de taille (voir Fig.I.28 a et b).

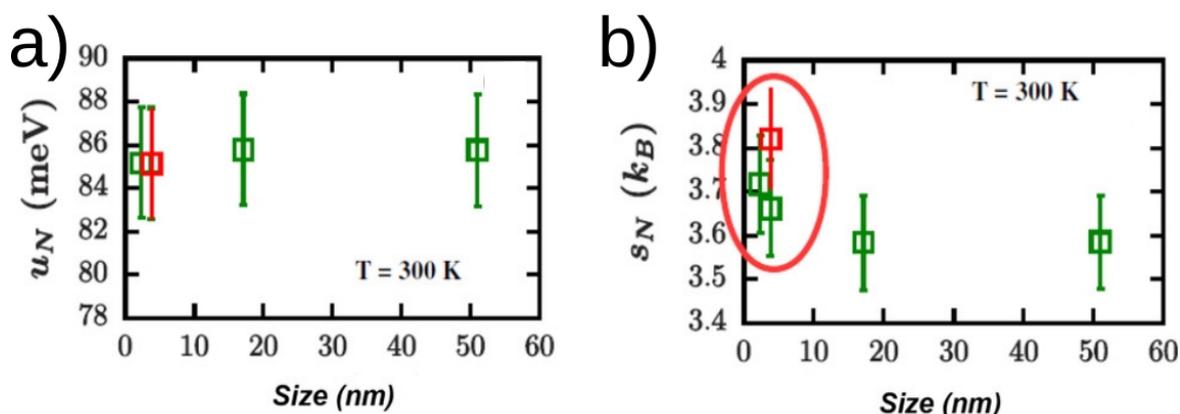


FIGURE I.28 – Évolution des propriétés vibrationnelles en fonction de la taille moyenne des particules du composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Les différentes grandeurs physiques représentées sont : **a)** l'énergie interne vibrationnelle de l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  dans l'état HS. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'état BS. **b)** l'entropie vibrationnelle de l'ion de  $\text{Fe}(\text{II})$  dans l'état HS par atome. L'ellipse rouge souligne l'augmentation de l'entropie vibrationnelle en diminuant la taille due à l'apparition de nouveaux modes acoustiques à basses fréquences. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'état BS [19].

La réduction de taille des matériaux à transition de spin n'affecte pas seulement les quantités thermodynamiques, mais aussi la rigidité de ces matériaux. En effet, contrairement à certains matériaux qui montrent une diminution de la température de Debye en diminuant la taille, les études menées sur des nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  à l'aide de la spectroscopie Mössbauer, révèlent une augmentation de la température de Debye en diminuant la taille de ces nanoparticules [14], de 170 K pour un matériau massif, jusqu'à 261 K pour une nanoparticule de taille 4 nm (Voir Fig.I.29a). Les mêmes observations ont été constatées par Gautier et *al* [20] pour des nanoparticules d'analogues de blue de Prusse  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . La réduction de taille de ces matériaux augmente la température de Debye d'environ 40 K. Dans les deux cas, l'augmentation de la température de Debye semblerait indiquer une augmentation tout du moins effective de la rigidité qui accompagne la réduction de taille. Cette observation a été confirmée par une autre étude indépendante menée sur des nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  à l'aide de la technique de diffusion inélastique nucléaire [19],

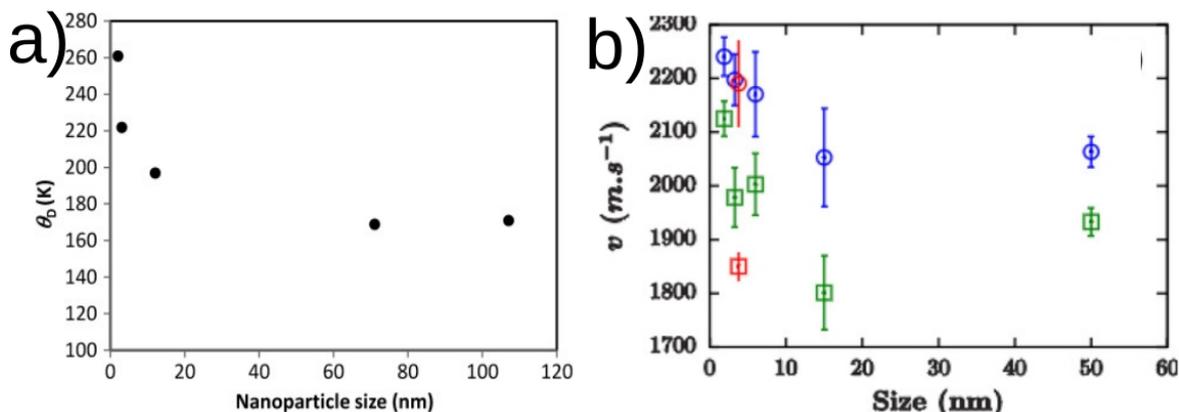


FIGURE I.29 – Évolution des propriétés élastiques en fonction de la taille moyenne des particules du composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Les différentes grandeurs physiques représentées sont : **a)** la température de Debye  $\theta_D$  [14]. **b)** la vitesse du son de Debye  $v_D$  dans l'état HS (carrés verts) et dans l'état BS (cercles bleus) [19].

où les auteurs constatèrent une augmentation de la vitesse du son, en diminuant la taille des nanoparticules. En particulier, une augmentation d'environ de  $8.6 \pm 3 \%$  et de  $9.9 \pm 2.4 \%$  de la vitesse du son est observée pour respectivement les plus petites nanoparticules BS et HS par rapport aux particules massives, avec une variation de la différence de vitesse de son d'environ  $1.3 \%$  avec la diminution de la taille (voir Fig.I.29b). L'augmentation de la rigidité des nanoparticules a été attribuée à la sensibilité des nanoparticules à la nature de l'environnement extérieur (matrices rigides ou possédant une très grande viscosité, etc ...) [123].

Les propriétés thermodynamiques et élastiques semblent être impactées par les effets de taille finie, conduisant à une variation de la différence ces propriétés. Les effets de surface/interface sont donc susceptibles de favoriser un état de spin au détriment de l'autre et par conséquent modifier la stabilité des phases. De plus, l'augmentation de la rigidité, même si elle est effective, signifie que les mécanismes d'interaction élastique sont différents à l'échelle du nanomètre. Dans une vision naïve du phénomène, on pourrait imaginer que la diminution du nombre de liaisons/connexions entre les entités commutables, vecteurs de la coopérativité, soit compensée par un renforcement des liaisons intermoléculaires. Cette modification des comportements collectifs pourrait expliquer tout du moins partiellement l'existence du phénomène de la bistabilité pour des très petites nanoparticules [14].

## I.7.2 Modélisation de la dynamique de réseau

L'étude des propriétés vibrationnelles des nanoparticules SCO s'est poursuivie par Mikolasek et *al* [83] avec la simulation de la densité d'états vibrationnels à l'aide de modèles atomistiques utilisant des méthodes de dynamique moléculaire non-conservative. Cette approche basée sur les équations fondamentales de la dynamique permet d'effectuer de premières analyses quantitatives des effets de surface sur le phénomène de la transition de spin. Le système étudié est un réseau cubique à motifs octaédrique,

qui représente d'une manière générale et simplifiée les complexes à transition de spin. Chaque molécule est alors formée d'un centre métallique entouré de six atomes modélisant six ligands. L'hamiltonien du système s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_{Me}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2M_L} + \sum_{\langle i,j \rangle} (V_{inter} + V_{intra})(r_i, r_j) + \sum_{\langle i,j,k \rangle} V_{angle}(\theta_{ijk}) ; \quad (\text{I.49})$$

où les deux premiers termes sont respectivement les énergies cinétiques des centres métalliques et de ligands.  $V_{inter}$  et  $V_{intra}$  représentent respectivement les potentiels harmoniques intermoléculaire et intramoléculaire, et  $V_{angle}$  le potentiel angulaire ajouté entre un centre métallique et deux ligands pour prévenir d'une contraction thermique indésirable du système (Voir Fig.I.30). Les paramètres des potentiels utilisés dans les simulations numériques sont résumés dans le tableau I.1.

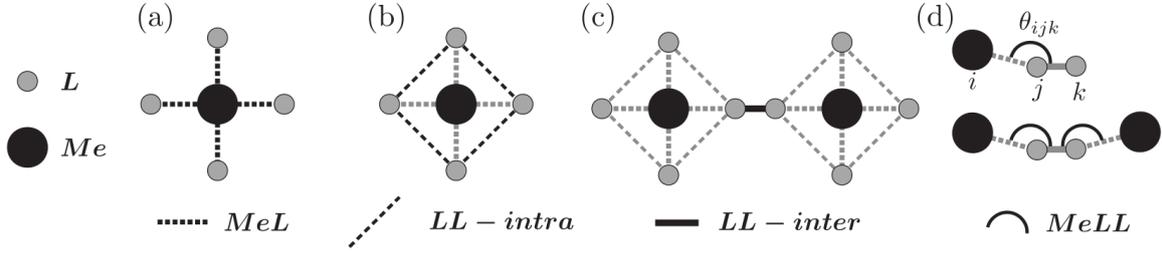


FIGURE I.30 – Représentation schématique bidimensionnelle du système modèle avec les différentes interactions intermoléculaire et intramoléculaire [83].

Masses	$M_{Me} = 50 u$	$M_L = 10 u$
Potentiels harmoniques	Constantes de force	Distances d'équilibre
Me-L (BS)	$k_{MeL}^{BS} = 200$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{MeL}^{BS} = 2.0$ (Å)
Me-L (HS)	$k_{MeL}^{HS} = 150$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{MeL}^{HS} = 2.1$ (Å)
L-L (intra) (BS)	$k_{LL-intra}^{BS} = 100$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{LL-intra}^{LS} = 2\sqrt{2}$ (Å)
L-L (intra) (HS)	$k_{LL-intra}^{HS} = 75$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{LL-intra}^{HS} = 2.1\sqrt{2}$ (Å)
L-L (inter)	$k_{LL-inter} = 250$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{LL-inter} = 1$ (Å)
Potentiel angulaire	Constante de force	Angle d'équilibre
Me-L-L	$C_\theta = 12.5$ (kcal.mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\hat{\theta}_0 = \pi$ (rad)

TABLE I.1 – Paramètres utilisés par Mikolasek et *al.* dans les simulations de dynamique moléculaire [83].

Les équations fondamentales de la dynamique intégrant les champs de force contenus dans l'hamiltonien (Eq. I.49) ont été résolues avec un schéma numérique utilisant l'algorithme de Verlet et dans le cas d'un système en contact avec un bain thermique (ensemble  $(N, V, T)$ ) modélisé par le thermostat de Nosé-Hoover [114, 115]. Ainsi les vecteurs positions et vitesses sont obtenus en temps réels et le calcul de la fonction d'autocorrélation des vitesses permet d'accéder à la densité d'états vibrationnels. La (vDOS) pour le centre métallique, appelé (vDOS) partielle ou (pvDOS), est calculée

	BS	HS
$\langle C \rangle$ (N/m)	306(2)	217(2)
$s$ ( $k_B$ )	2.83(1)	3.30(1)
$u$ (meV)	91.55(5)	87.70(5)
$v_D$ (m/s)	5500(100)	4300(50)

TABLE I.2 – Paramètres extraits de la densité d'états partiels pour les deux états de spin à la température de transition 300 K. Les simulations ont été faites pour un système constitué de  $50^3$  octaèdres possédant des conditions aux limites périodiques [83].

pour les deux états de spin afin de comparer les résultats numériques aux données expérimentales. Ce calcul permet d'extraire des quantités thermodynamiques, telles que la constante de force moyenne, la vitesse du son de Debye, l'énergie interne et l'entropie vibrationnelles. Les résultats obtenus de ces grandeurs physiques sont représentés dans le tableau I.2. En comparant avec l'expérience [19], Mikolasek et *al.* ont pu retrouver les bons ordres de grandeur de l'énergie interne et de l'entropie vibrationnelles ainsi que de la constante des forces moyenne dans les deux états de spin. Cependant, si la variation relative des vitesses entre les deux états de spin est très proche de celle observée expérimentalement, ce n'est pas le cas pour les valeurs absolues. En effet, celles-ci sont environ deux fois plus importantes que les valeurs de vitesse du son obtenues expérimentalement (voir Fig. I.29b).

Par la suite, les effets de taille ont été étudiés. En accord avec les résultats expérimentaux, la dynamique du réseau est indépendante de la taille jusqu'à 5 nm. Dans les plus petites particules (<5–10 nm), le principal effet de réduction de la taille est la quantification de états vibratoires, ce qui conduit également à l'ouverture d'un gap acoustique. Une conséquence directe de ce gap est l'impossibilité d'extraire la vitesse du son de Debye dans les plus petites particules. La quantification de la (pvDOS) affecte la plupart des paramètres dynamiques du réseau. En particulier, elle conduit à

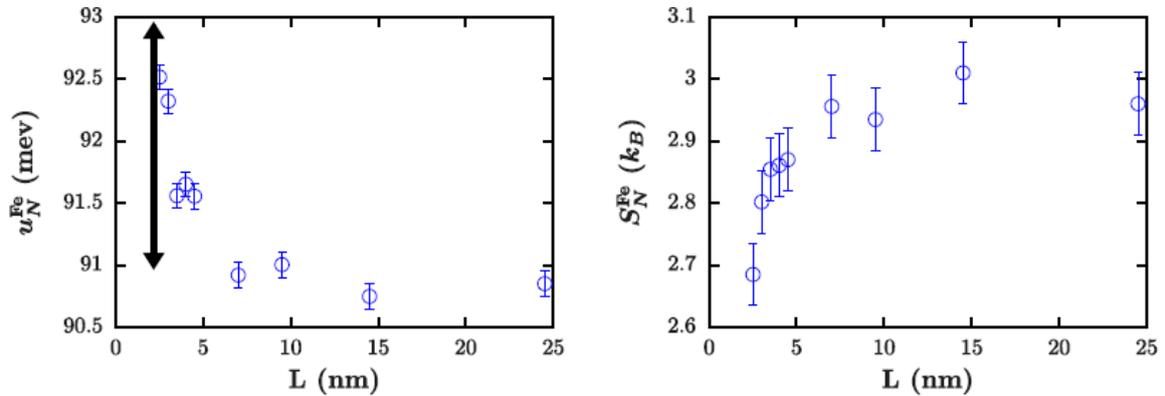


FIGURE I.31 – Évolution en fonction de la taille de l'énergie interne vibrationnelle  $u_N^{Fe}$  par atome (A gauche), et de l'entropie vibrationnelle par atome  $s_N^{Fe}$  (A droite), pour un système HS à une température de 300 K. Des résultats similaires sont obtenus à l'état BS à la même température de transition [83].

une légère diminution de l'entropie vibrationnelle et à une augmentation de l'énergie interne vibrationnelle (voir Fig.I.31), ce qui affecte à la fois la stabilité des phases et la bistabilité de la transition de spin. Ces résultats sont en contradiction avec les mesures expérimentales (Figs.I.28c et d) qui montrent que l'entropie augmente et l'énergie interne vibrationnelle reste constante en diminuant la taille. De plus, les spectres expérimentaux ne révèlent pas de quantification du spectre phononique, due probablement à une polydispersité des échantillons expérimentaux et/ou à un changement de forme des particules, qui tendent à masquer la quantification.

## I.8 Problématiques et objectifs de thèse

La miniaturisation de objets SCO entraîne une modification des propriétés physico-chimiques qui affecte à la fois la stabilité de phases et les propriétés de commutation des molécules. En particulier, sauf quelques exceptions, la perte du cycle d'hystérésis, la diminution de la température de transition ainsi que la formation d'une fraction HS à basse température semblent être la tendance générale dans des nanoparticules SCO. L'origine de ces phénomènes a été l'objet de nombreuses études numériques et théoriques réalisées dans notre équipe en utilisant des approches spin-phonons et nanothermodynamique résolues par des méthodes Monte-Carlo. Ces approches montrent que les effets de surface/interface pourraient jouer un rôle primordial dans le phénomène de transition de spin et seraient probablement à l'origine des modifications de propriétés de commutation à l'échelle nanométrique. De plus, elles ont permis de modéliser les différents phénomènes observés dans des nanoobjets SCO, telles que la chute de la température de transition ainsi que la disparition/réapparition du cycle d'hystérésis. En revanche, ces modèles restent qualitatifs/phénoménologiques et les ingrédients physiques introduits pour prendre en compte les effets de surface ne peuvent pas être reliés facilement à des grandeurs physiques mesurables. En conséquence, il est délicat d'identifier quels ingrédients physiques ou quels effets de taille contribuent le plus aux phénomènes observés à l'échelle nanométrique. Des analyses davantage quantitatives deviennent à l'heure actuelle indispensables. Parmi les approches théoriques évoquées précédemment, c'est le modèle reposant sur le formalisme d'une nanothermodynamique axiomatique qui contient des paramètres pouvant être aisément reliés à des quantités physiques mesurables (mis à part le terme phénoménologique de coopérativité)<sup>9</sup>. Dans ce modèle, les variations d'enthalpie et d'entropie sont déduites de mesures calorimétriques. La valeur de différence d'énergie de surface entre les deux états de spin (environ  $-0.1 \text{ J.m}^{-2}$ ) qui permet de reproduire l'évolution des courbes de transition de spin avec la réduction de la taille constitue certainement un bon ordre de grandeur des valeurs associées aux différentes contributions aux effets de surface. Cependant, la définition de cette "énergie" de surface englobe les divers phénomènes physiques existants à la surface, y compris la contrainte de surface/interface exercée par un milieu extérieur. Il faut donc aller plus loin et définir plus proprement les différentes contributions de surface. Pour cela, il faut utiliser les définitions issues de la physique des solides (énergie de surface, contrainte de surface/interface). Dans cette thèse, nous

---

9. C'est l'un des avantages de la thermodynamique axiomatique. Les grandeurs macroscopiques ne voient qu'une moyenne des comportements microscopiques et doivent être stables et pertinentes à notre échelle. Elles sont le plus souvent issues de l'expérience.

réaliserons une approche quantitative basée sur des modèles atomistiques résolus par des méthodes de dynamique moléculaire, afin de calculer les énergies et contraintes de surface/interface (objectif du chapitre [III](#)). Ceci nous permettra une confrontation directe avec les mesures expérimentales. Avant toute investigation numérique dans ce sens, il est nécessaire de retrouver quantitativement les résultats expérimentaux issus de l'étude de la dynamique de réseau (objectif du chapitre [II](#)) pour permettre une estimation correcte des énergies de surface et des contraintes d'interface, car toutes les deux sont dépendantes des propriétés mécaniques et vibrationnelles.



# Chapitre II

## Étude numérique de la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin

### II.1 Introduction

Au chapitre précédant, nous avons évoqué les différents résultats numériques et expérimentaux obtenus pour des nanomatériaux à transition de spin. Ces études soulignent notamment un changement des propriétés vibrationnelles en diminuant la taille. Cependant, jusqu'à présent, les calculs numériques ne modélisent pas correctement les effets de surface. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude numérique de la dynamique des nanomatériaux SCO, afin de simuler et interpréter les différentes observations expérimentales, mais aussi de donner une perspective de contrôle des propriétés de commutation de ces nanomatériaux, en particulier le contrôle de leurs températures de transition à l'échelle du nanomètre.

Dans une première partie, nous allons présenter la méthodologie numérique qui permet de calculer la densité d'états vibrationnels à partir de simulations de dynamique moléculaire. Ensuite, nous discuterons des résultats obtenus dans le cas de nanoparticules et de films minces.

Dans une deuxième partie, nous aborderons les effets de la réduction de taille sur les propriétés vibrationnelles par la méthode de la matrice dynamique, afin de dégager le rôle des structures surfaciques dans les relations de dispersions des phonons des nano-objets et leurs contributions dans les propriétés mécaniques et thermodynamiques observées.

### II.2 Méthode numérique (DM) pour calculer la (vDOS)

#### II.2.1 La fonction d'autocorrélation des vitesses et la densité d'états vibrationnels

La fonction d'autocorrélation est un outil mathématique souvent utilisée en traitement du signal, qui permet de détecter des régularités, des profils répétés dans un

signal, comme un signal périodique perturbé par beaucoup de bruit. La mesure du spectre optique et de flashes lumineux de très courte durée produits par un laser est une application possible du traitement de signal par autocorrélation optique. C'est également à l'aide de l'autocorrélation des vitesses des atomes vibrant à une température constante que nous obtenons les différents modes phononiques et leurs vecteurs d'ondes de déplacement associés, permettant ainsi de remonter à la densité d'états vibrationnels. Mathématiquement, l'accès à la (vDOS) commence par considérer la transformation de Fourier du vecteur vitesse d'un atome d'indice  $n$  de la manière suivante :

$$\vec{v}_n(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_n(t) e^{-i\omega t} dt ; \quad (\text{II.1})$$

Son module s'écrit :

$$|\vec{v}_n(\omega)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_n^*(t') \vec{v}_n(t) e^{-i\omega(t-t')} dt dt' ; \quad (\text{II.2})$$

En changeant le variable  $t - t'$  par  $t''$ , le module de vitesse de l'atome  $n$  s'écrit alors :

$$|\vec{v}_n(\omega)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_n^*(t') \vec{v}_n(t' + t'') e^{-i\omega t''} dt' dt'' ; \quad (\text{II.3})$$

Le vecteur déplacement  $u_j(t)$  correspondant est un paquet d'onde s'écrivant sous la forme d'une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$u_j(t) = \sum_s Q_{s,j} e^{i\omega_s t} ; \quad (\text{II.4})$$

La vitesse de déplacement devient alors :

$$v_j(t) = \frac{\partial u_j(t)}{\partial t} = \sum_s Q_{s,j} (i\omega_s) e^{i\omega_s t} ; \quad (\text{II.5})$$

En injectant l'équation II.5 dans l'équation II.3 et en sommant sur les  $N$  atomes du système, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N |\vec{v}_n(\omega)|^2 &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \sum_{s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_{s',j}^* Q_{s,j} \omega_s \omega_{s'} e^{-i(\omega - \omega_s)t''} e^{i(\omega_s - \omega_{s'})t'} dt' dt'' \\ &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \sum_{s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( Q_{s',j}^* Q_{s,j} \omega_s \omega_{s'} e^{-i(\omega - \omega_s)t''} dt'' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_s - \omega_{s'})t'} dt' \right) \\ &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \int_{-\infty}^{+\infty} |Q_{s,j}|^2 \omega_s^2 e^{-i(\omega - \omega_s)t''} dt'' ; \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Si on considère qu'une molécule est un ensemble d'atomes liés élastiquement, alors chaque atome peut vibrer et accumuler de l'énergie dans son mouvement de vibration. On peut alors modéliser un mode de vibration d'un atome par un oscillateur harmonique ayant dans son énergie totale les composantes cinétique et potentiel. À l'équilibre thermodynamique, le théorème d'équipartition s'applique de la même manière aux deux composantes de l'énergie totale, chacune comptant pour un degré de liberté. L'oscillateur aura donc une énergie moyenne :

$$|Q_{s,j}|^2 \omega_s^2 = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T; \quad (\text{II.7})$$

Chaque mode de vibration a donc une énergie totale moyenne équivalente à une énergie thermique ( $k_B T$ ). Tenant compte de cette relation, l'équation II.6 se réécrit de la façon suivante :

$$\sum_{n=1}^N |\vec{v}_n(\omega)|^2 = 3N k_B T \sum_s \delta(\omega - \omega_s); \quad (\text{II.8})$$

où  $g(\omega) = \sum_s \delta(\omega - \omega_s)$  est la densité d'états vibrationnels.

De l'autre côté, partant de l'équation II.3 et en considérant le système dans un état stationnaire, on obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N |\vec{v}_n(\omega)|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=1}^N \vec{v}_n(t' + t'') \vec{v}_n^*(t') dt' \right) e^{-i\omega t''} dt'' \\ &= \beta \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{v}_n(t' + t'') \vec{v}_n^*(t') \right\rangle_{t'} e^{-i\omega t''} dt''; \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

où  $\beta$  est une constante et  $\left\langle \sum_{n=1}^N \vec{v}_n(t' + t'') \vec{v}_n^*(t') \right\rangle_{t'}$  la fonction d'autocorrélation de vitesse de l'atome  $n$ . L'identification de la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$  est faite en combinant les deux équations précédentes et puis en changeant les variables  $t' \rightarrow t$  et  $t'' \rightarrow \tau$  :

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{\beta}{3N k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{n=1}^N \vec{v}_n(t + \tau) \vec{v}_n^*(t) \right\rangle_t e^{-i\omega \tau} d\tau \\ &= cste \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\tau) e^{-i\omega \tau} d\tau \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

On voit que la (vDOS) est déterminée par la fonction d'autocorrélation des vitesses :

$$\gamma(\tau) = \frac{\left\langle \sum_n^N \vec{v}_n(t) \vec{v}_n(t + \tau) \right\rangle}{\left\langle \sum_n^N v_n(t) v_n(t) \right\rangle} \quad (\text{II.11})$$

avec  $v_n(t)$  la vitesse à temps  $t$  de l'atome  $n$ ,  $\sum_n^N$  la somme sur les  $N$  atomes considérés et  $\tau$  le temps sur lequel se déroule l'autocorrélation des vitesses. En pratique, nous pouvons écrire l'autocorrélation des vitesses suivant la direction  $x$  pour un atome  $n$  de la manière suivante :

$$\gamma_x^n(\tau) = \frac{v_x^n(t_0, t_0 + 1, \dots, t_{max} - 1, t_{max})^T \bar{\otimes} v_x^n(t_0 + \tau, \dots, t_{max} + \tau)}{v_x^n(t_0, \dots, t_{max})^T \bar{\otimes} v_x^n(t_0, \dots, t_{max})} \quad (\text{II.12})$$

où  $t_0$  est le temps initial souvent fixé à 0,  $\tau = (0, 1, \dots, \tau_{max})$  est un vecteur dont les éléments correspondent aux nombres de pas temporels sur lesquels nous collectons les vitesses suivant la direction  $x$ , et  $t_{max}(\tau) = \tau_{max} - \tau$ . En répétant ce calcul sur les  $N$  atomes considérés, on obtient :

$$\gamma_x(\tau) = \frac{\sum_n^N v_x^n(t_0, t_0 + 1, \dots, t_{max} - 1, t_{max})^T \bar{\otimes} v_x^n(t_0 + \tau, \dots, t_{max} + \tau)}{\sum_n^N v_x^n(t_0, \dots, t_{max})^T \bar{\otimes} v_x^n(t_0, \dots, t_{max})} \quad (\text{II.13})$$

Le calcul est identique pour les deux autres directions  $y$  et  $z$ . Finalement, la fonction d'autocorrélation des vitesses est la moyenne sur les trois directions :

$$\gamma(\tau) = \frac{\gamma_x(\tau) + \gamma_y(\tau) + \gamma_z(\tau)}{3}; \quad (\text{II.14})$$

La figure II.1 représente l'autocorrélation des vitesses pour un atome de Fer suivant les trois directions principales. Comme l'atome de Fer vibre dans un environnement isotrope, il en découle que  $\gamma_x \approx \gamma_y \approx \gamma_z$ . De plus, puisque les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées à un temps fini, il est important de bien choisir une fenêtre temporelle entre  $\tau = 0$  et  $\tau = \tau_{max}$ . En effet,  $\tau_{max}$  détermine la résolution spectrale  $\delta\omega$  de la densité d'états vibrationnels telle que  $\delta\omega = \frac{2\pi}{\tau_{max}}$ . Il suffit alors de choisir un  $\tau_{max}$  suffisamment grand pour assurer une bonne résolution spectrale sans manque d'information. Cependant, une grande valeur de  $\tau_{max}$  est susceptible d'accumuler de bruit du traitement de signal après un  $\tau$  critique. Un bon compromis doit être trouvé entre ces deux temps afin de tracer une (vDOS) contenant un maximum d'information sur la dynamique de réseau et de minimiser le bruit. En particulier, nous avons fixé  $\tau_{max}$  à 3.0 ps après 200000 pas de thermalisation/relaxation ( $\tau_{relax} = 0.2$  ns). De même, la résolution temporelle  $\delta t$  détermine la fenêtre spectrale telle que la pulsation maximale soit  $\omega_{max} = \frac{2\pi}{\delta t}$ , d'où l'intérêt de travailler à un pas temporel court que nous choisissons  $\delta t = 1$  fs. Finalement, pour éviter des oscillations non physiques dues à la coupure du signal,  $\gamma(\tau)$  a été convoluée avec une fonction gaussienne.

La méconnaissance de la constante dans  $g(\omega)$  peut être évitée en normalisant la densité d'états vibrationnels de la manière suivante :

$$\tilde{g}(\omega) = \frac{g(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega}. \quad (\text{II.15})$$

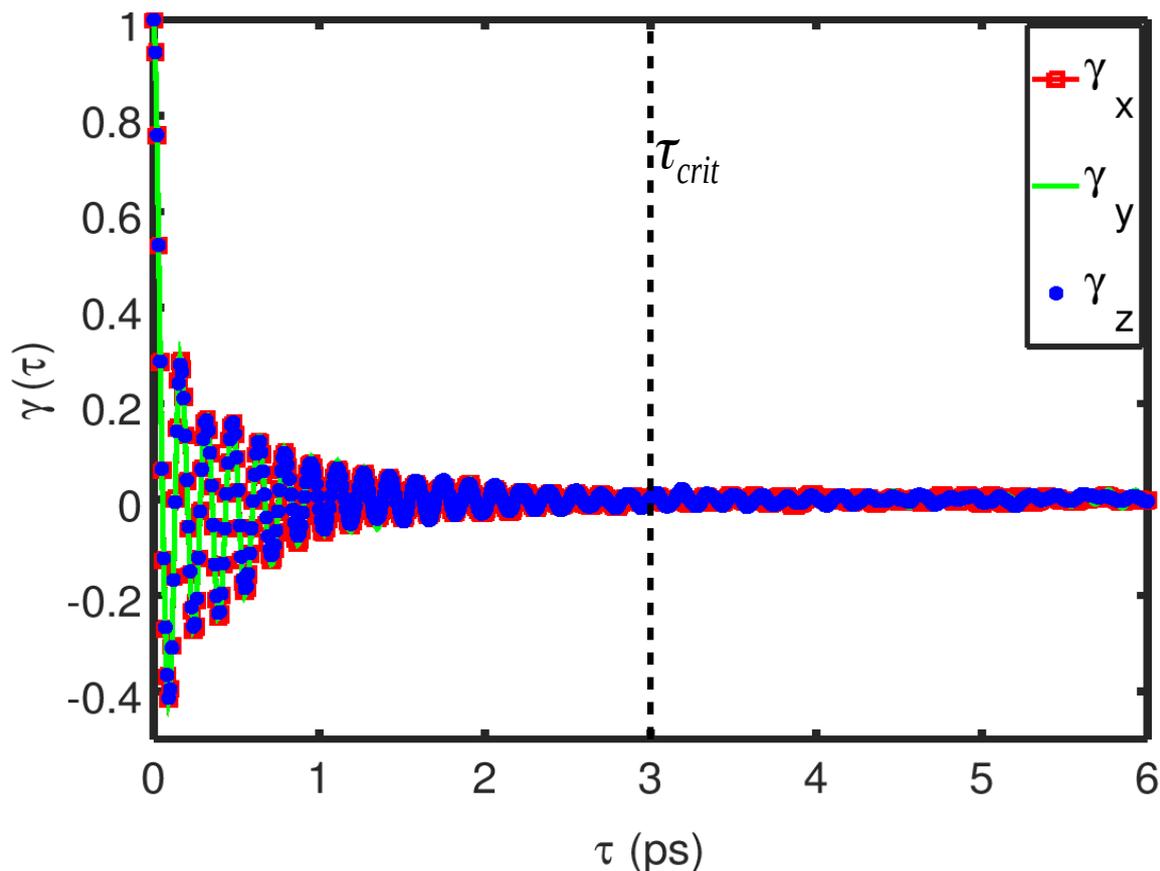


FIGURE II.1 – Exemple de l'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation des vitesses pour un atome de Fer suivant les trois directions principales ( $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$ ,  $\gamma_z$ ) en fonction du temps de relaxation  $\tau$ .  $\tau_{crit} = \tau_{max}$  définie le temps critique au dessous duquel nous récupérons tous les modes de vibrations tout en conservant une bonne résolution spatiale de la (vDOS). Au delà de cette valeur critique, la (vDOS) contient de modes non-physiques liés au bruit du traitement de signal.

## II.2.2 Intégration de positions et vitesses par la méthode de Verlet

Il est important de pouvoir étudier un système conservatif constitué de  $N$  atomes sur une durée suffisamment longue, en particulier lorsque nous nous intéressons à l'étude de modes vibrationnels de longues périodes, tels que les modes acoustiques. La détermination de l'ensemble des modes de vibrations accessibles revient à résoudre un système de  $3N$  équations différentielles couplées, par défaut non-linéaires. Dans le cas d'un système possédant un grand nombre de degrés de liberté, une solution analytique est impossible à établir. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir recours à un traitement numérique du problème. Les algorithmes classiques d'ordre élevé (Runge-Kutta d'ordre 4) fournissent une dynamique aux temps courts de bonne qualité, mais ont le défaut de produire une dérive de l'énergie aux temps longs. Dans ce cas, on a recours à des méthodes numériques dites symplectiques, i.e. qui vérifient intrinsèquement le théorème de Liouville (conservation du volume occupé par les microétats dans l'espace

des phases), particulièrement adaptées aux systèmes conservatifs, car elles présentent une dérive de l'énergie faible aux temps longs.

Un des algorithmes symplectiques le plus simple à mettre en place, et largement utilisé en dynamique moléculaire, est l'algorithme de Verlet [125]. Il repose sur le développement de Taylor du vecteur position à l'ordre 3 aux instants  $t + \delta t$  et  $t - \delta t$  :

$$\begin{cases} \vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \frac{\delta t}{1!} \vec{v}(t) + \frac{(\delta t)^2}{2!} \vec{a}(\vec{r}(t)) + \frac{(\delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \vec{r}(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4); \\ \vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \frac{\delta t}{1!} \vec{v}(t) + \frac{(\delta t)^2}{2!} \vec{a}(\vec{r}(t)) - \frac{(\delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \vec{r}(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4); \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

En sommant ces deux équations, le terme d'ordre un (la vitesse) disparaît. On obtient, aux erreurs d'ordre 4 près, le schéma itératif suivant :

$$\vec{r}_{n+1} = 2\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1} + (\delta t)^2 \vec{a}_n; \quad (\text{II.17})$$

Ce schéma présente l'avantage de posséder la propriété d'invariance par renversement du temps. Par conséquent, il apparaît comme adapté pour l'étude de la dynamique des systèmes conservatifs. Cependant, cet algorithme présente deux défauts. Premièrement, il s'agit d'un schéma à deux pas : l'itération ne peut démarrer que si l'on connaît  $\vec{r}_0$  et  $\vec{r}_{-1}$ . Or, en général, les conditions initiales se résument par la donnée de  $\vec{r}_0$  et  $\vec{v}_0$ . Deuxièmement, si nous intéressons à l'évolution de la vitesse, celle-ci se calcule à l'aide de la formule :

$$\vec{v}_n = \frac{\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_{n-1}}{2\delta t}; \quad (\text{II.18})$$

Nous pouvons donc constater que le calcul de la vitesse consiste à soustraire deux nombres voisins, conduisant à des erreurs d'arrondi importants. C'est pourquoi, on utilise une autre version algorithmique mathématiquement équivalente à la version originale de Verlet, mais qui a l'intérêt d'être un schéma d'intégration à un pas. Cet algorithme, appelé "Verlet vitesse" ou "velocity Verlet", repose sur le schéma itératif numérique suivant :

$$\begin{cases} \vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \frac{\delta t}{1!} \vec{v}_n + \frac{(\delta t)^2}{2!} \vec{a}_n; \\ \vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\delta t}{2} (\vec{a}_n + \vec{a}_{n+1}); \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

### II.2.3 Thermostat-barostat de Nosé-Hoover

L'algorithme de Verlet vitesse que nous avons montré dans la section précédente repose sur des équations de mouvement assurant une conservation de l'énergie totale du système. Leurs intégrations permet alors de travailler dans l'ensemble microcanonique  $(N, V, E)$ . En revanche, nous avons intérêt de contrôler la température du système, car nous allons étudier les propriétés dynamiques d'un matériau à transition de spin dans les deux états de spin à la température de transition. Pour cela, il est nécessaire

de se placer dans d'autres ensembles thermodynamiques, qui modélisent des systèmes partiellement ouverts, tels que l'ensemble canonique  $(N, V, T)$  ou isobare-isotherme  $(N, P, T)$  [114, 115]. Bien que tous les deux ensembles doivent converger vers des résultats identiques dans la limite thermodynamique, il est néanmoins plus intéressant de travailler dans l'ensemble  $(N, P, T)$  pour deux raisons principales :

(1) L'ensemble isobare-isotherme s'approche le mieux des conditions expérimentales, puisque la plupart des expériences sont faites à pression et température constantes.

(2) D'un point de vue numérique, cet ensemble donne davantage de degrés de liberté au système étudié, en lui permettant sa dilatation/contraction. Il est plus convenant alors d'utiliser l'ensemble  $(N, P, T)$ , surtout si les champs de force impliquent des énergies potentielles anharmoniques.

Dans le cadre de la dynamique moléculaire non-conservatrice, les équations du mouvements dans l'ensemble  $(N, P, T)$  pour un système à  $d$  dimensions,  $N$  atomes et  $N_f = dN$  degrés de libertés, peuvent être modélisées par le thermostat-barostat déterministe de Nosé-Hoover [114, 115, 116] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{r}_i = \frac{P_i}{m_i} + \frac{P_\epsilon}{W} r_i ; \\ \dot{P}_i = F_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{P_\epsilon}{W} P_i - \frac{P_\xi}{Q} P_i ; \\ \dot{\epsilon} = \frac{P_\epsilon}{W} ; \\ \dot{P}_\epsilon = dV(p_{int} - p_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{m_i} - \frac{P_\xi}{Q} P_\epsilon ; \\ \dot{V} = \frac{dV P_\epsilon}{W} ; \\ \dot{\xi} = \frac{P_\xi}{Q} ; \\ \dot{P}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{m_i} + \frac{P_\epsilon^2}{W} - (N_f + 1) k_B T_{bain} ; \end{array} \right. \quad (\text{II.20})$$

avec  $r_i$ ,  $\xi$  et  $\epsilon$  sont respectivement les positions de l'atome  $i$ , du thermostat et du barostat,  $P_i$ ,  $P_\xi$  et  $P_\epsilon$  leurs moments conjugués correspondants.  $V$  le volume de la boîte de simulation sur laquelle le thermostat-barostat est appliqué, qui change en fonction de la "quantité" de mouvement du barostat.  $F_i = -\nabla_{r_i} \phi(r, V)$  est la force exercée sur l'atome  $i$  et  $\phi$  le potentiel associé.  $P_{ext}$  et  $P_{int}$  sont respectivement la pression extérieure/appliquée et la pression intérieure.  $m_i$ ,  $W$  et  $Q$  sont respectivement les masses de l'atome, du barostat, et du thermostat.

Ces équations de mouvement sont intégrées par le schéma d'intégration de Verlet vitesse. Dans ce but, il est plus pratique de commencer la dérivation des expressions du

Verlet vitesse pour les équations  $s_i(t) = r_i(t)e^{-\epsilon(t)}$  et  $\dot{s}_i(t) = v_i(t)e^{-\epsilon(t)}$ , et les convertir aux quantités désirables  $\{r_i(t), v_i(t)\}$ . On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_i(n+1) = e^{\epsilon(n+1)-\epsilon(n)} [r_i(n) + \delta t v_i(n)] \\ \quad + \frac{(\delta t)^2}{2} e^{\epsilon(n+1)-\epsilon(n)} \left[ \frac{F_i(n)}{m_i} - v_i(n)v_\xi(n) - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) v_i(n)v_\epsilon(n) \right]; \\ \xi(n+1) = \xi(n) + \delta t v_\xi(n) + \frac{(\delta t)^2}{2} G_\xi(n); \\ \epsilon(n+1) = \epsilon(n) + \delta t v_\epsilon(n) + \frac{(\delta t)^2}{2} \left[ \frac{F_\epsilon(n)}{W} - v_\epsilon(n)v_i(n) \right]; \\ v_i(n+1) = e^{\epsilon(n+1)-\epsilon(n)} v_i(n) \\ \quad + e^{\epsilon(n+1)-\epsilon(n)} \frac{\delta t}{2} \left[ \frac{F_i(n)}{m_i} - v_i(n)v_\xi(n) - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) v_i(n)v_\epsilon(n) \right] \\ \quad + e^{\epsilon(n+1)-\epsilon(n)} \frac{\delta t}{2} \left[ \frac{F_i(n+1)}{m_i} - v_i(n+1)v_\xi(n+1) - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) v_i(n+1)v_\epsilon(n+1) \right]; \\ v_\xi(n+1) = v_\xi(n) + \frac{\delta t}{2} [G_\xi(n) + G_\xi(n+1)]; \\ v_\epsilon(n+1) = v_\epsilon(n) + \frac{\delta t}{2} \left[ \frac{F_\epsilon(n)}{W} + \frac{F_\epsilon(n+1)}{W} - v_\epsilon(n)v_\xi(n) - v_\epsilon(n+1)v_\xi(n+1) \right] \end{array} \right. \quad (\text{II.21})$$

où  $G_\xi = \frac{1}{Q} \left\{ \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + W v_\epsilon^2 - (N_f + 1) k_B T \right\}$  et

$$F_\epsilon = dV(p_{int} - p_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2.$$

Ces équations obtenues par le schéma de Verlet vitesse sont résolues de manière itérative. Les différentes étapes sont :

- (1) Initialisation du pas temporel  $\delta t = 1$  fs, de la durée totale de simulation  $T_{max}$ .
- (2) Initialisation des conditions initiales :  $t = 0$ ,  $\{\mathcal{R}_0\} = \{\vec{r} = \vec{r}_0; \xi = \xi_0 : \epsilon = \epsilon_0\}$  et  $\{\mathcal{V}_0\} = \{\vec{v} = \vec{v}_0; v_\xi = v_{\xi_0}; v_\epsilon = v_{\epsilon_0}\}$ .
- (3) Tant que  $t \leq T_{max}$  faire :
  - a. Calcul des accélérations pour les positions initiales.
  - b. Calcul de nouvelles positions  $\{\mathcal{R}'\}$ .
  - c. Calcul des accélérations pour les nouvelles positions.
  - d. Calcul de nouvelles vitesses  $\{\mathcal{V}'\}$
  - e.  $t' = t + \delta t$
  - f. Enregistrement des données.

La figure II.2a montre qu'au bout de 200000 pas de temps ( $\delta t = 1$  fs), l'intégration des équations (II.21) en utilisant le logiciel LAMMPS [126] amène le système à un état stationnaire où sa température et sa pression est stabilisée. (Des fluctuations de la température et de la pression du système autour des valeurs que veut imposer l'environnement extérieur subsistent car, contrairement aux méthodes Monte-Carlo, le

thermostat et la barostat issus de la dynamique moléculaire ne sont pas idéaux.) Au delà de la ligne verticale en pointillée, nous récupérons les données. Sur la figure II.2a, le système est initialement préparé à température nulle (zéro absolu) ; le système relaxe ensuite vers une température proche de la température du thermostat. Cette relaxation peut être "brutale". Le saut de température entre  $T=0\text{K}$  et une température finie peut parfois entraîner la présence d'un gradient de température qui provoque l'endommagement du système et perturbe ainsi les données extraites. Ce problème pourrait être résolu en appliquant la statistique de Maxwell-Boltzmann [127, 128] avant l'intégration de équations (II.21), qui génère une distribution des vitesses qui donne au système une température initialement finie, supprimant ainsi le gradient de température interne (voir Fig. II.2b). Il est important de préciser qu'au premier instant et suite

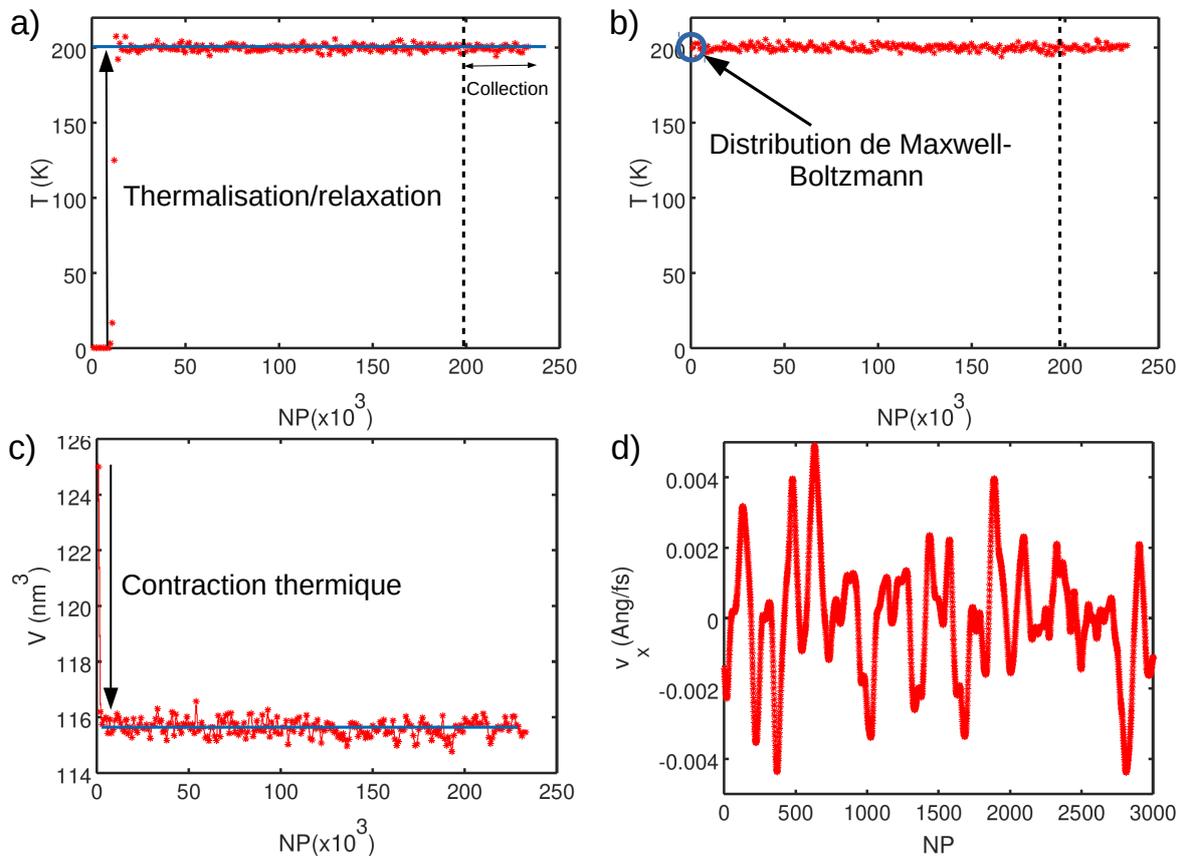


FIGURE II.2 – **a)** Température du bain  $T$  dans l'ensemble  $(N, P, T)$  en fonction du nombre de pas (NP) d'intégration des équations (II.21). La flèche indique le saut en température. C'est au delà de la ligne verticale en pointillée que nous collectons les données sur la vitesse. **b)** Le saut en température peut être supprimé en utilisant au premier instant (cercle bleu) la distribution de Maxwell-Boltzmann [127, 128]. **c)** Le volume du système  $V$  en fonction de (NP). La flèche indique la contraction du système suite au saut de température. La ligne bleu horizontale indique également le volume constante du système pendant et après l'étape de thermalisation/relaxation. **d)** Le profil de vitesse suivant la direction  $x$  ( $v_x$ ) pour un atome de Fer, extrait après l'étape de thermalisation/relaxation, en fonction de (NP).

au saut de température, le système de volume  $V = 125 \text{ nm}^3$  se contracte et continue sa contraction/dilatation autour d'un volume moyen  $V_{\text{moy}} \approx 115.9 \text{ nm}^3$  (voir Fig. II.2c). Lorsque le système est relaxé (thermiquement et mécaniquement), nous récupérons le profil de vitesse ( $v_x$ ) (voir Fig. II.2d) pour traiter par la fonction d'autocorrélation des vitesses (Eq. II.11) pour pouvoir extraire la densité d'états vibrationnels.

## II.2.4 Extraits de propriétés thermoélastiques

Le calcul de la (vDOS) à l'aide de l'équation II.15 donne la possibilité d'extraire des quantités thermodynamiques jouant un rôle important dans le phénomène de transition de spin, telles que l'entropie vibrationnelle  $s_{\text{vib}}$  par atome, l'énergie interne vibrationnelle par atome  $u_{\text{vib}}$ , et la constante de force moyenne  $\langle C \rangle$ , qui s'écrivent de la manière suivante [86] :

$$u_{\text{vib}} = \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} \tilde{g}(E) E \frac{e^{\beta E} + 1}{e^{\beta E} - 1} dE ; \quad (\text{II.22})$$

$$s_{\text{vib}} = 3k_B \int_0^{+\infty} \tilde{g}(E) \left[ \frac{\beta E}{2} \frac{e^{\beta E} + 1}{e^{\beta E} - 1} - \ln(e^{\frac{\beta E}{2}} - e^{-\frac{\beta E}{2}}) \right] dE ; \quad (\text{II.23})$$

$$\langle C \rangle = \frac{\tilde{m}}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} \tilde{g}(E) E^2 dE ; \quad (\text{II.24})$$

où  $k_B$  et  $\hbar$  sont respectivement la constante de Boltzmann et la constante de Planck réduite.  $\tilde{m}$  est la masse de l'atome résonnant, c'est-à-dire l'atome pour lequel la densité d'états vibrationnels est calculée. Si le calcul implique uniquement l'atome de  $^{57}\text{Fe}$ , alors  $\tilde{m} = M_{\text{Fe}} = 57 \text{ u}$  (avec u est l'unité de masse unifiée). Ces équations ont été utilisées par Chumakov et Struhahn [86] et ensuite par notre équipe pour analyser les spectres vibrationnels menés par la technique de diffusion inélastique nucléaire (NIS) [19, 87].

L'extraction des propriétés de surface est également intéressante dans notre étude afin de pouvoir quantifier les contributions de surface dans les différentes quantités thermodynamiques d'un objet à transition de spin. Dans ce but, considérons un système dont les propriétés physiques (ou chimiques) peuvent être caractérisées par une grandeur macroscopique, variable additive notée  $X$ . Si le système ne possède pas de surface (ce qui est le cas dans la limite thermodynamique où le nombre de constituants du système macroscopique et son volume  $V$  tendent vers l'infini, le rapport  $N/V$  reste constante), alors on peut définir une densité volumique de la quantité  $X$ , la grandeur est alors dite extensive. Si cette densité est homogène, alors le profil de  $X$  selon un axe  $z$ , noté  $x(z)$  est une constante. En revanche, si le système est délimité par deux surfaces normales à l'axe  $z$ , la densité linéique  $x(z)$  peut varier à l'approche de ces surfaces, sur une certaine épaisseur (appelé "profondeur de peau"), tandis qu'elle reste constante dans le cœur du système, là où les effets de surface ne se font pas ressentir (la longueur du système selon  $z$  doit être plus grande que l'épaisseur des surfaces pour que la valeur prise par le profil dans le matériau massif subsiste dans le cœur du

système de taille finie) (voir Fig.II.3). La contribution des surfaces dans les grandeurs thermodynamiques extraites ( $X = s_{\text{vib}}, u_{\text{vib}}, \dots$ ) peut être déterminée en considérant comme référence les fonctions d'état correspondant au système infini qui ne présente pas des effets de surface. On notera  $X_b$  cette valeur de référence. Les grandeurs de surface peuvent alors être vues comme des grandeurs thermodynamiques en excès  $X^s$  [129] :

$$X = \int_{s_1}^{s_2} x(z) dz = \int_{b_1}^{b_2} x_b dz + X^{s_1} + X^{s_2} ; \quad (\text{II.25})$$

avec  $X^{s_1} = \int_{s_1}^{b_1} x(z) dz$  et  $X^{s_2} = \int_{s_2}^{b_2} x(z) dz$  correspondent aux quantités thermodynamiques en excès du fait de la présence de surfaces. Étant donnée la contribution équivalente des deux surfaces ( $X^{s_1} = X^{s_2} = X^s$ ), nous définissons alors la quantité en excès  $X^s$ , associée à la grandeur thermodynamique  $X$  liée à la présence de ces deux surfaces de la manière suivante :

$$X^s = \frac{1}{2} \left( X - \int_{b_1}^{b_2} x_b dz \right) = \frac{1}{2} (X - X^b) . \quad (\text{II.26})$$

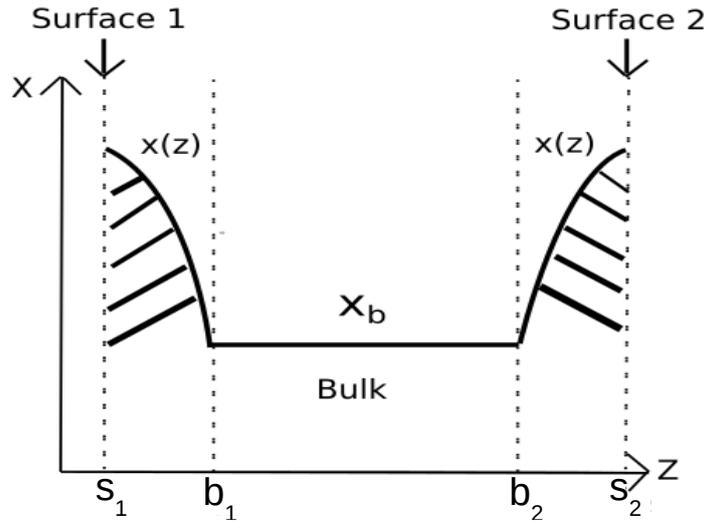


FIGURE II.3 – Représentation schématique du profil de la variable thermodynamique  $X = \{s_{\text{vib}}, u_{\text{vib}} \dots\}$  pour un système borné par deux surfaces, en fonction de la distance  $z$ . Les aires hachées entre  $z = [s_1, b_1]$  et  $z = [b_2, s_2]$  proches de deux surfaces représentent l'excès de la variable thermodynamique. Pour  $z = [b_1, b_2]$ , la quantité en excès est négligeable et les propriétés thermodynamiques dans ce domaine ( $X_b$ ) correspondent en moyenne à celles d'un système massive ou virtuellement infini, modélisé par duplication périodique en transformant les surfaces en deux "miroirs", c'est-à-dire en appliquant des conditions périodiques.

D'autre part, il est possible d'extraire à partir de vDOS des informations sur les propriétés mécaniques des matériaux comme la vitesse de son de Debye. Dans le contexte

des matériaux à transition de spin, la vitesse du son de Debye peut nous renseigner sur la différence de rigidité des deux phases. Cette différence a été identifiée comme étant un critère possible permettant d'identifier les matériaux dits fortement coopératifs, i.e. pouvant présenter une transition de spin abrupte avec hystérésis. Dans le modèle de Debye, la vitesse du son est calculée à partir de la partie basse fréquence du spectre phononique, où l'approximation de Debye est valide [86] :

$$v_D = \lim_{E \rightarrow 0} \left( \frac{\tilde{m}}{2\pi^2 \rho \hbar} \frac{E^2}{\tilde{g}_D(E)} \right)^{\frac{1}{3}} ; \quad (\text{II.27})$$

où  $\rho = N \langle m \rangle / V$  est la masse volumique du matériau, qui est définie à partir du volume de la maille élémentaire  $V$ , contenant un nombre d'atome  $N$  des masses  $\langle m \rangle$  (cela suppose que le système reste dans l'ensemble homogène). En utilisant la vitesse du son de Debye, il est possible d'estimer le module de Young à l'aide des équations de Navier. En effet, pour un milieu infini, les vitesses du son transversale et longitudinale s'écrivent de la manière suivante :

$$v_t = \sqrt{\frac{Y}{2(1+\nu)\rho}} \quad (\text{II.28})$$

$$v_l = \sqrt{\frac{Y(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}} \quad (\text{II.29})$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson et  $Y$  le module de Young. D'autre part, à partir des densités d'états de vibration transversale et longitudinale, nous pouvons déduire les relations suivantes entre  $v_D$ ,  $v_t$  et  $v_l$  :

$$\frac{1}{v_D^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \quad (\text{II.30})$$

En injectant II.28 et II.29 dans la relation précédente, on obtient le module de Young élastique :

$$Y = \left( \frac{2c_1 + c_2}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \rho v_D^2 ; \quad (\text{II.31})$$

avec

$$c_1 = [2(1+\nu)]^{\frac{2}{3}} ; \quad c_2 = \left[ \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{1-\nu} \right]^{\frac{2}{3}} ; \quad (\text{II.32})$$

deux constantes dépendantes de  $\nu$ . De plus, le module de bulk isostatique peut être calculé par la relation suivante :

$$B = \frac{Y}{3(1-2\nu)} . \quad (\text{II.33})$$

## II.3 Application à une structure cubique à motifs octaédrique

Nous avons simulé un cristal cuboïde de dimensions  $L_x$ ,  $L_y$ , et  $L_z$ , ayant une symétrie de réseau cubique à motifs octaédriques, qui modélise de manière simple

la structure des complexes de coordination SCO. Les octaèdres sont constitués d'un atome "lourd" de masse  $M_{Me}$ , correspondant au cation métallique entouré de six atomes de masse ( $M_L$ ), modélisant les six ligands de manière simple (voir Fig.II.4a). La masse volumique de ce matériau est calculée de la façon suivante :

$$\rho = \frac{N \langle m \rangle}{V} = \frac{N_{Me}M_{Me} + N_L M_L}{V} \quad (\text{II.34})$$

où  $V = l^3$  est le volume de la cellule unité,  $l$  étant le paramètre de maille équivalant au segment reliant deux centres métalliques. Sachant que  $V$  dans la phase HS est souvent plus grand que celui de la phase BS en raison de l'expansion volumique se produisant de la transition de phase (BS  $\rightarrow$  HS).  $N_{Me}$  et  $N_L$  sont respectivement le nombre d'ions et de ligands dans la cellule unité cubique dont chaque coin est occupé par 1/8 du centre métallique. Le nombre d'ions dans la cellule unité est alors :  $N_{Me} = (1/8) \cdot 8 = 1$ , correspond effectivement à un ion. De plus, chaque bord est occupé par deux  $\times 1/4$  de ligand, il en découle que le nombre de ligands est :  $N_L = 2 \cdot (1/4) \cdot 12 = 6$ . La cellule unité est de forme cubique et contient une molécule SCO, définissant la première zone irréductible de Brillouin dans l'espace réciproque.

En général, les énergies potentielles utilisées pour construire un champ de forces dans les simulations numériques sont de type empirique (harmonique quadratique et anharmonique de type Lennard-Jones), ayant l'avantage d'être simples à employer et peu coûteux en temps de simulation en comparaison aux simulations numériques utilisant des potentiels semi-empiriques ou bien basées sur des méthodes *ab initio* telles que les calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais). Les calculs DFT permettent d'analyser très finement les modes optiques (de grandes fréquences) et de reproduire de manière très quantitative le spectre phononique des matériaux SCO dans les deux états de spin. En revanche, il n'est possible d'effectuer ces calculs que sur des clusters de quelques molécules ou monomères. Il n'est donc pas possible de reproduire le spectre des phonons "en entier" (acoustique et optique) à cause du temps de calcul trop important. En particulier, les modes acoustiques (de grandes longueurs d'onde) demandent d'effectuer des simulations sur des tailles de systèmes importantes et pendant un temps suffisamment long pour observer les déplacements collectifs et en phase des atomes. De ce fait, nous utiliserons des potentiels empiriques qui nous permettront d'effectuer des calculs sur des systèmes ayant un nombre de degrés de liberté suffisant ( $> 45000$  atomes) et accéder à la partie acoustique de la densité d'états vibrationnels. En revanche, l'utilisation de potentiels empiriques conduira inéluctablement à une modélisation très qualitative de la partie optique du spectre. Le choix se limite aux potentiels empiriques car nous nous intéressons au spectre global des phonons et nous avons donc besoin de systèmes suffisamment grands pour observer les modes vibrationnels collectifs à longues portées, élément indispensable pour calculer l'entropie vibrationnelle et pour analyser le phénomène de transition de spin.

Tout d'abord, nous avons fait le même choix de potentiel que Mikolasek et *al.* [83] pour tester la fiabilité de la nouvelle méthodologie. Les différents atomes de l'octaèdre sont connectés par des puits harmoniques de différentes profondeurs, appelés  $V_{Me-L}$  et  $V_{LL-intra}$ , représentant respectivement les interactions métal-ligands (Me-L) et ligand-ligand intramoléculaire (LL-intra). De plus, nous avons employé des potentiels harmoniques pour modéliser les interactions intermoléculaires nommées  $V_{LL-inter}$ .

Le potentiel harmonique s'écrit de la façon suivante :

$$V_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{ij} k (\vec{r}_{ij}(t) - \vec{r}_0)^2 ; \quad (\text{II.35})$$

où  $k$  est la constante de force,  $r_{ij}(t)$  la distance instantanée entre deux atomes interagissant  $i$  et  $j$ , et  $r_0$  la distance d'équilibre. Les différentes distances d'équilibre ont été choisies afin de garder la symétrie octaédrique parfaite. Dans le but de limiter la rotation des octaèdres et d'éviter par conséquent une contraction thermique anormale des cellules unitaires, un potentiel angulaire harmonique a été introduit entre un

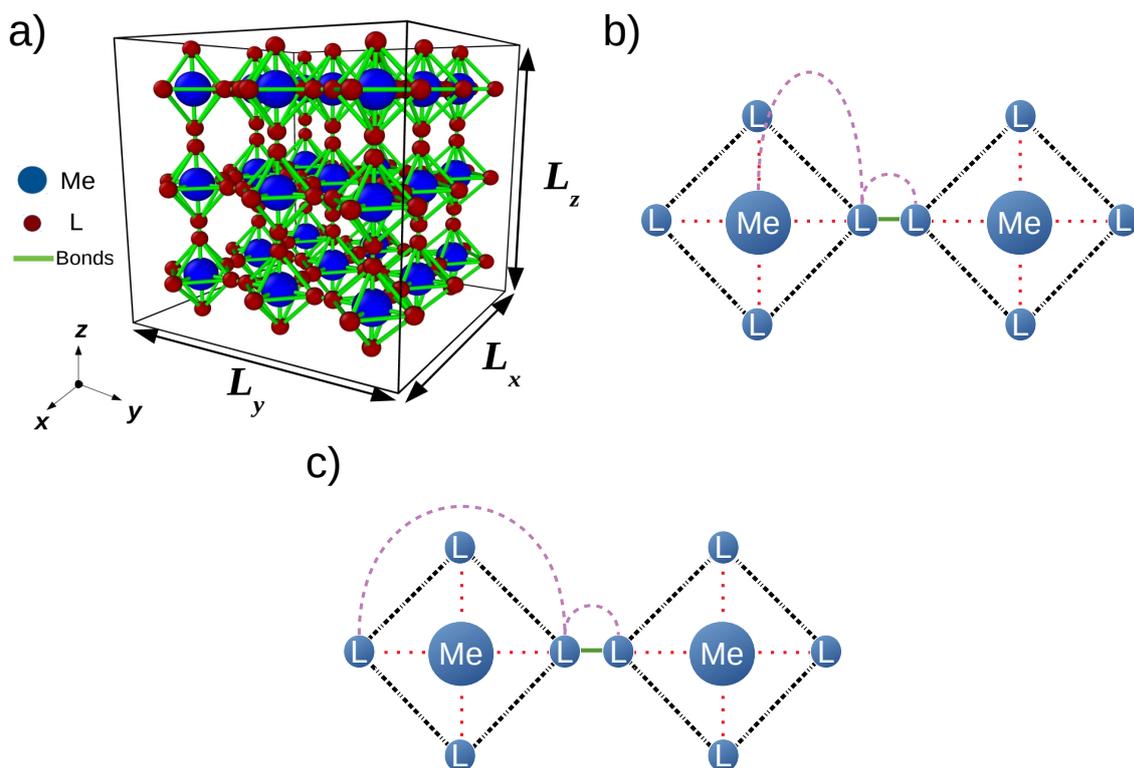


FIGURE II.4 – a) Image capturée de la structure cuboïde (SCO) extraite par l'outil de visualisation OVITO [169], illustrant la coordination du métal (Me) avec six ligands (L). b) Représentation schématique des différentes liaisons incluses dans le champ de force utilisé par Mikolasek et *al* [83]. Au sein d'un octaèdre : deux potentiels harmoniques utilisés pour modéliser les interactions métal-ligand (Me-L) (ligne rouge pointillée) et les liaisons intra-octaèdre ligand-ligand (LL-intra) (ligne noire pointillée). Entre octaèdres : le potentiel angulaire harmonique entre un centre métallique et deux ligands consécutifs est représenté par des lignes courbes violet en pointillés. Le potentiel inter-octaèdres harmonique est symbolisé par une ligne verte continue. c) Le potentiel angulaire entre un centre métallique et deux ligands est remplacé par une interaction entre trois ligands consécutifs. De plus, l'interaction inter-octaèdres harmonique est remplacée par un puits de potentiel anharmonique de type Lennard-Jones (LJ).

centre métallique et deux ligands consécutifs (voir Fig.II.4b), qui s'écrit sous la forme :

$$V_{LLL-angle} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} C_{\theta} (\hat{\theta}_{ijk}(t) - \hat{\theta}_0)^2 ; \quad (\text{II.36})$$

où  $\hat{\theta}_0$  est l'angle d'équilibre,  $C_{\theta}$  est la constante de force angulaire, et  $\hat{\theta}_{ijk}(t)$  est l'angle instantané entre un centre métallique et deux ligands. Les différents paramètres numériques sont résumés dans le tableau Tab.I.1.

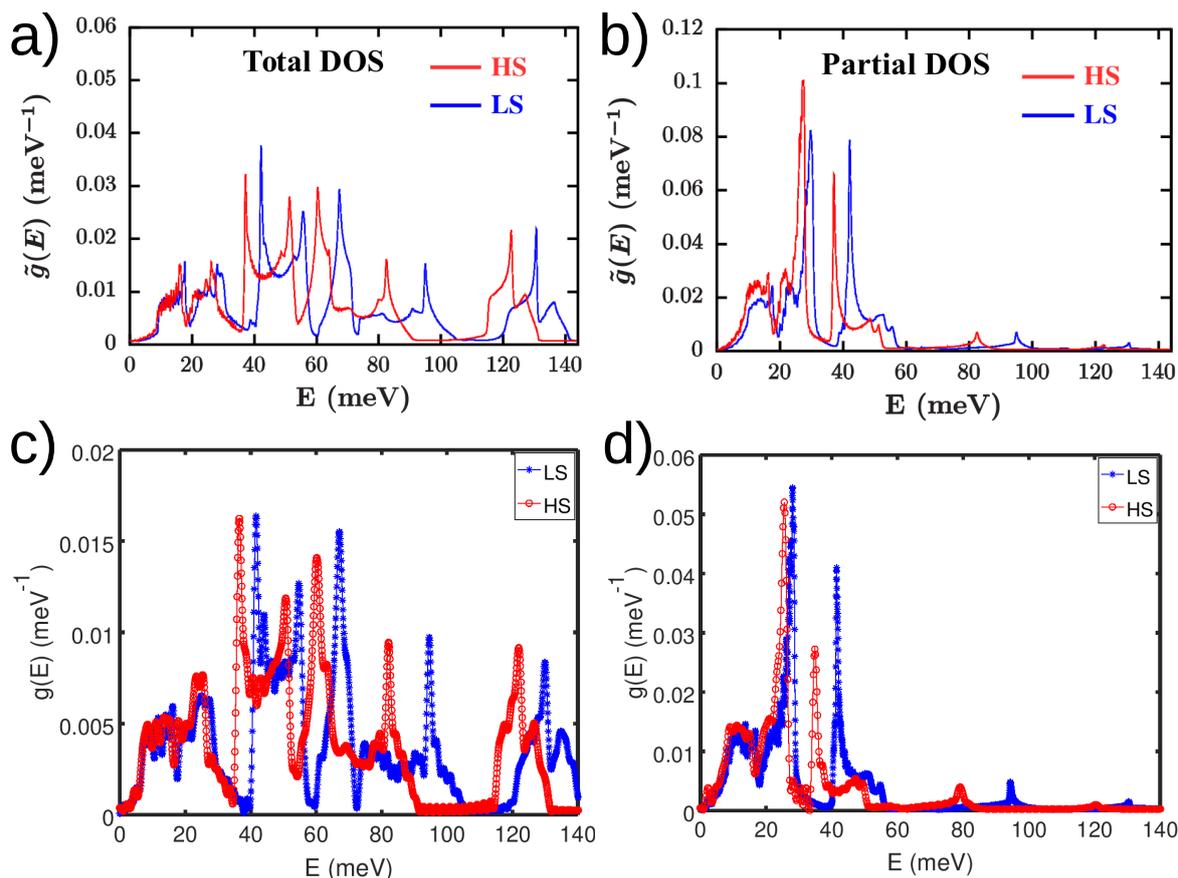


FIGURE II.5 – Les densités d'états totales **a)** et partielles **b)** obtenues par Mikolasek et *al.* dans les deux états de spin [83]. **c)** et **d)** représentent nos calculs de densités d'états en utilisant le même champ de force que la référence [83] appliqué au système cubique à motifs octaédrique.

Les figures II.5 a) et b) représentent les densités d'états totales et partielles calculées par Mikolasek et *al.* [83] pour un matériau massif dans les deux états de spin. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus avec nos simulations numériques (Figs.II.5 c) et d)), démontrant la fiabilité de notre méthodologie. De plus, la (vDOS) totale montre tous les modes de vibrations intramoléculaires et un décalage des modes vers les basses fréquences bien remarqué en passant de l'état BS à l'état HS, reflétant le ramollissement du réseau lors de la transition de phase, en accord avec les résultats expérimentaux. Concernant la (vDOS) partielle, celle-ci ne montre que les modes de vibrations qui impliquent des déplacements des centres métalliques, tels que les modes

d'élongation (Me-L) positionnés à  $E = 42$  (resp. 39) meV pour l'état BS (resp. HS) et les modes de vibration angulaire (Me-L-L) à  $\approx 27$  meV dans les deux états de spin.

### II.3.1 Effet du potentiel angulaire sur l'élasticité du système

Le potentiel angulaire est un artefact numérique que nous avons employé afin d'empêcher une contraction thermique non désirée de la structure. Cependant, il présente le désavantage d'être trop "invasif" et son influence sur les grandeurs thermodynamiques n'est pas négligeable. En effet, la présence d'un mode à 27 meV correspondant au mouvement vibratoire angulaire entre les centres métalliques et les ligands indique que ce choix non-physique impacte les parties acoustique et optique, contribuant ainsi à l'augmentation significative des vitesses du son dans les deux états de spin, en désaccord avec les résultats expérimentaux. Deux solutions sont mises en place pour résoudre ce problème :

(1) Jusqu'à présent, l'interaction angulaire inclut le centre métallique pour lequel nous calculons la densité d'états vibrationnels. Par conséquent, l'impact de ce paramètre est significatif pour les propriétés thermodynamiques du centre métallique. Pour éviter ce problème, nous avons procédé à une simulation numérique en changeant les atomes interagissant par cette force angulaire (voir Fig. II.4c).

(2) Les effets du potentiel angulaire dans la densité d'états vibrationnels sont amplifiés par la grande valeur de la constante angulaire ( $C_\theta = 12.5 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{rad}^{-2}$ ). On a donc été amené à diminuer de manière significative la valeur prise par cette constante angulaire ( $C_\theta^{novv} = 2 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{rad}^{-2}$ ).

La mise en place de ces solutions permet la diminution de l'intensité du pic à 27 meV dans les deux états de spin (flèches vertes dans la figure II.6). Cette minimisation des effets de ce potentiel angulaire se répercute sur les grandeurs caractérisant les propriétés mécaniques et les quantités thermodynamiques. En particulier, une diminution des vitesses du son est constatée et les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que les données expérimentales existantes (voir Tab. II.1). De plus, on peut voir que l'augmentation de température provoque une augmentation de l'entropie vibrationnelle qui atteint des valeurs proches de celles qui sont attendues dans l'état HS autour de la température ambiante. Le nouveau choix de potentiel angulaire permet alors de conserver la stabilité structurale du système tout en donnant des valeurs raisonnables aux différentes quantités thermoélastiques.

	BS (50 K)	HS (310 K)
$s_{vib} (k_B)$	0.25	2.1
$v_D (m/s)$	2060	1871

TABLE II.1 – Calculs des propriétés thermoélastiques pour les deux états de spin en utilisant les équations II.23 et II.27.

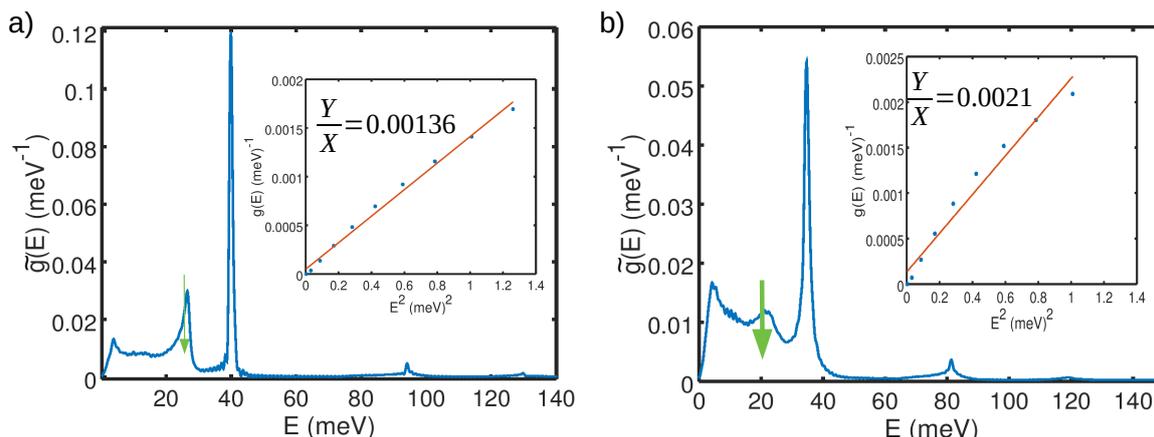


FIGURE II.6 – Calcul de (vDOS) partielles dans l'état BS à 50 K **a**), et dans l'état HS à 310 K **b**). Les flèches vertes descendantes indiquent la diminution de mode angulaire lorsqu'on diminue la constante de force angulaire de 12.5 à 2  $\text{kcal.mol}^{-1}\text{rad}^{-2}$ . Les figures insérées représentent les pentes  $\tilde{g}(E)/E^2$  lorsque  $E \rightarrow 0$  dans les deux états de spin, tracées afin de calculer les vitesses du son.

### II.3.2 Modification du champ de forces : choix du potentiel intermoléculaire

Sur les bases des résultats obtenus à partir du modèle de champ de force employé précédemment par Mikolasek *et al.* [83], un nouveau champ de force a été proposé afin de répondre aux nouvelles problématiques exposés dans le chapitre précédent. Alors que les interactions intramoléculaires restent de type harmonique, nous avons adopté le nouveau potentiel angulaire entre trois ligands consécutifs pour les raisons mentionnées dans la section précédente. De plus, nous avons remplacé le potentiel harmonique intermoléculaire par une interaction anharmonique de type Lennard-Jones. En effet, les potentiels harmoniques permettent de simuler des propriétés vibrationnelles de matériaux cristallins. L'approximation harmonique est valable tant que l'on considère des faibles déplacements autour de la position d'équilibre. Dans ce cas, le système d'équations différentielles du mouvement qui gouverne les déplacements des atomes est linéaire et offre la possibilité d'accéder à des solutions exactes. Cependant, lorsque les déplacements deviennent très importants, ce qui est le cas lorsque l'on considère des phénomènes qui impliquent des déformations locales importantes (à l'origine de l'existence de régimes plastiques à l'échelle meso-macro-scopique), il est nécessaire de prendre en compte les effets non-linéaires. La différence de volume moléculaire entre les états HS et BS est telle qu'il est indispensable de considérer les effets non-linéaires. Si le caractère anharmonique du changement d'état de spin n'est pas explicitement introduit dans les interactions intramoléculaires (double puits de potentiel), il peut être inclus dans les énergies potentielles intermoléculaires. Le potentiel de Lennard-Jones permet à la structure cristalline de mieux relaxer et simuler un ramollissement des liaisons dans la limite des grandes déformations (et éviter des singularité non physique telles qu'une divergence de l'énergie d'interaction). Plus important encore, le potentiel de Lennard-Jones permet de considérer la dissociation des liaisons, étape

indispensable à la formation de surfaces et d'interfaces. Le potentiel de (LJ) s'écrit de la manière suivante :

$$V_{LL-inter} = 4 \sum_{ij} \epsilon_{inter} \left( \left( \frac{\sigma}{\vec{r}_{ij}(t)} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\vec{r}_{ij}(t)} \right)^6 \right) ; \quad (\text{II.37})$$

où  $\epsilon_{inter}$  est l'énergie de cohésion intermoléculaire,  $\sigma$  la distance pour laquelle  $V_{LL-inter}$  est zéro. Notons que la portée des interactions se limite aux premiers voisins.

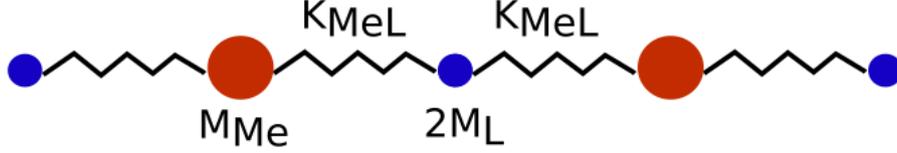


FIGURE II.7 – Représentation schématique de la chaîne diatomique infinie avec des interactions harmoniques entre les métaux et les ligands employée pour établir un lien entre les différents paramètres du champ de forces et les données expérimentales issues des mesures spectroscopiques.

Les différents paramètres numériques employés pour les potentiels sont ajustés à partir des données issues de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman, à l'exception du potentiel angulaire, qui n'est pas relié à des quantités physiques mesurables (*vide supra*). En effet, en se basant sur le principe fondamental de la dynamique, la matrice dynamique fournit l'expression de la constante de force élastique  $k_{MeL}$  en fonction des fréquences Raman  $\omega_R$  correspondant aux modes d'élongation. Pour la chaîne diatomique infinie illustrée dans la Fig.II.7, nous avons calculé  $k_{MeL}$  en résolvant le problème aux valeurs propres de la matrice dynamique de la manière suivante :

$$\det \left( \overline{\overline{D}}(k, k_{MeL}) - \nu_R^2 I \right) = 0 ; \quad (\text{II.38})$$

La solution obtenue pour les modes optiques Me-L peut s'écrire en fonction de  $\omega_R^2$  :

$$k_{MeL} = 4\pi^2 \alpha \frac{\omega_R^2}{\frac{1}{M_{Me}} + \frac{1}{2M_L} + \sqrt{\left( \frac{1}{M_{Me}} + \frac{1}{2M_L} \right)^2 - \frac{2}{M_{Me}M_L}}} ; \quad (\text{II.39})$$

où  $\alpha = 2.148 \times 10^{-6}$  est le préfacteur de conversion de  $(\text{cm}^{-1})^2 \cdot \text{g/mol}$  en  $\text{kcal}/(\text{mol} \cdot \text{Å}^2)$ . Nous pouvons alors estimer  $k_{MeL}$  pour l'état BS en injectant les fréquences de vibrations mesurées par spectroscopie Raman  $\omega_R$  entre  $200-400 \text{ cm}^{-1}$  [84, 130]. Il en découle un  $k_{MeL}$  comprise entre 36 et 145 Kcal/(mol.Å<sup>2</sup>), en bon accord avec les calculs DFT [131]. Nous avons choisi la valeur médiane  $k_{MeL} = 90 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{Å}^2)$ , qui correspond à  $\omega_R \approx 270 \text{ cm}^{-1}$ . Selon les mesures expérimentales, on considère une diminution de  $k_{MeL}$  après la transition BS  $\rightarrow$  HS ( $k_{MeL}^{HS} = \frac{2}{3} k_{MeL}^{BS}$ ), et une diminution de  $k_{LL-intra}$  ( $k_{LL-intra} = \frac{2}{3} k_{MeL}$ ). De plus, nous avons fixé l'énergie de cohésion intermoléculaire dans l'état BS (resp. HS) à  $\epsilon_{BS} = 5.73$  (resp.  $\epsilon_{HS} = 5.55$ ) kcal/mol, pour simuler l'énergie

moyenne des interactions reliant les molécules. Les différents paramètres numériques sont résumés dans le tableau II.2.

Dans l'ensemble isobare-isotherme ( $N, P, T$ ), nous résolvons l'hamiltonien suivant par les méthodes de dynamique moléculaire que nous avons exposées dans la section II.2.3 :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_{Me}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2M_L} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{inter}(r_i, r_j) + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{intra}(r_i, r_j) + \sum_{\langle i,j,k \rangle} V_{angle}(\theta_{ijk}) ; \quad (\text{II.40})$$

où les deux premiers termes sont respectivement les énergies cinétiques du métal et des ligands.

Masse	$M_{Me} = 57 u$	$M_L = 14 u$
Potentiel de Lennard-Jones	Énergie de cohésion	Distance d'équilibre
L-L (interoctaèdre) (BS)	$\epsilon_{inter}^{BS} = 5.73$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$a_{inter}^{BS} = 1.0$ (Å)
L-L (interoctaèdre) (HS)	$\epsilon_{inter}^{HS} = 5.55$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$a_{inter}^{HS} = 1.0$ (Å)
Potentiel harmonique	Constante de force	Distance d'équilibre
Me-L (BS)	$k_{MeL}^{BS} = 90$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{MeL}^{BS} = 2.0$ (Å)
Me-L (HS)	$k_{MeL}^{HS} = 60$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{MeL}^{HS} = 2.1$ (Å)
L-L (intraoctaèdre) (BS)	$k_{LL-intra}^{BS} = 60$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{LL-intra}^{BS} = 2\sqrt{2}$ (Å)
L-L (intraoctaèdre) (HS)	$k_{LL-intra}^{HS} = 40$ (kcal.mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$a_{LL-intra}^{HS} = 2.1\sqrt{2}$ (Å)
Potentiel angulaire	Constante de force	Angle d'équilibre
L-L-L	$C_\theta = 2$ (kcal.mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\hat{\theta}_0 = \pi$ (rad)

TABLE II.2 – Résumé des paramètres utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire.

### II.3.3 Propriétés vibrationnelles du matériau massif

Tout d'abord, la (vDOS) partielle d'un matériau massif est simulée dans les deux états de spin en utilisant des conditions de bords périodiques dans toutes les directions principales (voir Fig.II.9a). Ce matériau est soumis à une pression extérieure  $P = 1$  atm et à une température  $T = 200$  K. Nous considérons un système avec une épaisseur  $L_z = 25$  nm (5000 octaèdres), qui est suffisamment grande pour que les effets de taille soient négligeables. En effet, même si les conditions périodiques assurent l'absence d'effets de surface et modélisent un milieu virtuellement infini, le système doit contenir un nombre suffisant de degrés de liberté du réseau pour obtenir un grand nombre d'états vibrationnels. Cela nécessite de simuler des grands systèmes constitués d'un très grand nombre d'atomes. La (vDOS) résultante est similaire aux structures de bandes énergétiques pour des matériaux macroscopiques. Néanmoins, l'absence d'effets de taille finie ne peut être constatée qu'après une étude de l'évolution en taille des propriétés vibrationnelles. Les (vDOS) partielles correspondants aux matériaux massifs dans les deux états de spin sont représentées sur la figure II.8a. Lors de la transition de spin de l'état BS à l'état HS, nous constatons un décalage globale des modes de vibration vers les basses fréquences, dû au ramollissement des modes

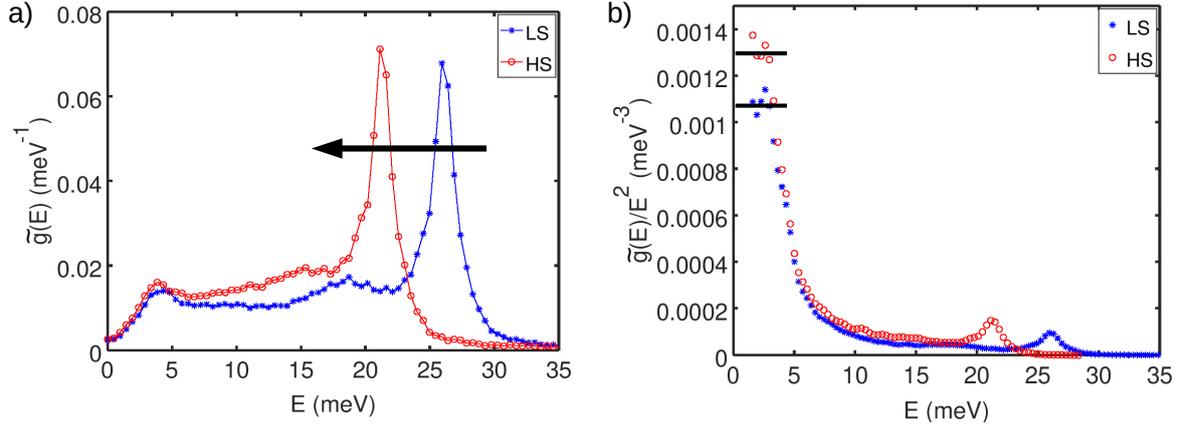


FIGURE II.8 – **a)** Spectres (vDOS) partiels du matériau massif dans l'état HS (cercles rouges) et BS (étoiles bleues). La flèche indique le décalage des fréquences lors de la transition BS  $\rightarrow$  HS. **b)**  $\tilde{g}(E)/E^2$  en fonction de  $E$  pour les deux états de spin. La partie  $E = [0 - 5]$  meV (lignes noires) correspond au domaine de validité de l'approximation de Debye [86].

optiques et acoustiques. Contrairement aux observations expérimentales, la (vDOS) conserve la même forme dans les deux états de spin car la symétrie octaédrique parfaite est préservée dans les états BS et HS. Le pic observé à hautes fréquences autour de 21 meV pour le spectre HS (resp. 26 meV pour le spectre BS) correspond au mode optique d'élongation Me-L de l'octaèdre HS (resp. BS), en bon accord avec les valeurs typiques de modes optiques mesurés par les techniques NIS ou la spectroscopie Raman ( $\nu_{HS}^{exp} \approx 176 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{BS}^{exp} \approx 208 \text{ cm}^{-1}$ ) [84, 130]. Les valeurs extraites de la constante de force moyenne  $\langle C \rangle$  (voir Tab.II.3) caractérisant la partie haute fréquence des spectres (vDOS) confirment un ramollissement des modes optiques lors de la transition BS  $\rightarrow$  HS. Bien que la variation relative du  $\langle C \rangle$  ( $\langle C_{BS} \rangle / \langle C_{HS} \rangle \approx 1.5$ ) correspond au décalage de fréquence attendu du mode d'étirement optique Me-L lors de la transition de spin, les valeurs absolues de  $\langle C \rangle$  sont plus petites que les observations expérimentales. En effet, une grande partie de la contribution à la valeur de  $\langle C \rangle$  provient non seulement des modes Me-L, mais aussi des modes vibrationnels à hautes fréquences produits par le ligand. Évidemment, la description simplifiée du ligand ne permet pas de reproduire cette partie du spectre vibrationnel. Les vitesses du son de Debye  $v_D$  des deux états de spin ont été calculées à partir de la partie basse fréquence des spectres (vDOS) (voir Fig.II.8b) [86]. La diminution de  $v_D$  lors d'une transition BS à HS confirme que la phase HS est plus molle que celle BS [21]. De plus, il est important de souligner le bon ordre de grandeur des valeurs calculées de  $v_D$  avec les données expérimentales ( $v_{BS}^{exp} = 2063 \pm 27 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $v_{HS}^{exp} = 1933 \pm 20 \text{ m.s}^{-1}$ , [19]), obtenues pour différents complexes SCO. La rigidité du réseau est alors réaliste, ce qui est essentiel pour étudier les effets de réduction de taille. En effet, les énergies de liaison ainsi que la rigidité du réseau jouent un rôle clé dans les propriétés de surface et le confinement spatial des phonons. On note que la différence d'entropie vibrationnelle entre l'état HS et BS,  $\Delta S = S_N^{HS} - S_N^{BS}$ , est positive car la densité d'états vibrationnels est plus élevée dans l'état HS. La variation d'entropie calculée entre les deux états de spin est 1.97(1)

$\text{J.K.}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , proche de la valeur obtenue par la technique NIS ( $\approx 4 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , [19]). Qu'elle soit obtenue expérimentalement ou numériquement, la variation d'entropie est bien inférieure à la valeur attendue pour un matériau de transition de spin ( $40\text{-}80 \text{ J.K.}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). L'expression de l'entropie donnée par l'équation II.23 prend principalement en compte les modes situés à basse fréquence et néglige les modes optiques, ce qui explique cette différence importante.

	BS	HS
$s_{\text{vib}} (k_B)$	$1.67 \pm 0.01$	$1.90 \pm 0.01$
$u_{\text{vib}} (\text{meV})$	$30.2 \pm 0.1$	$28.90 \pm 0.01$
$\langle C \rangle (\text{N/m})$	$63 \pm 5$	$43 \pm 5$
$\rho (\text{kg/m}^3)$	1804.8	1604.5
$v_D (\text{m/s})$	$2070 \pm 10$	$2004 \pm 10$

TABLE II.3 – Quantités physiques extraites de la densité d'états vibrationnels partielle du matériau massif dans les deux états BS et HS en utilisant la méthode décrite dans la référence [86].

### II.3.4 Densité d'états vibrationnels dans le cas des films minces

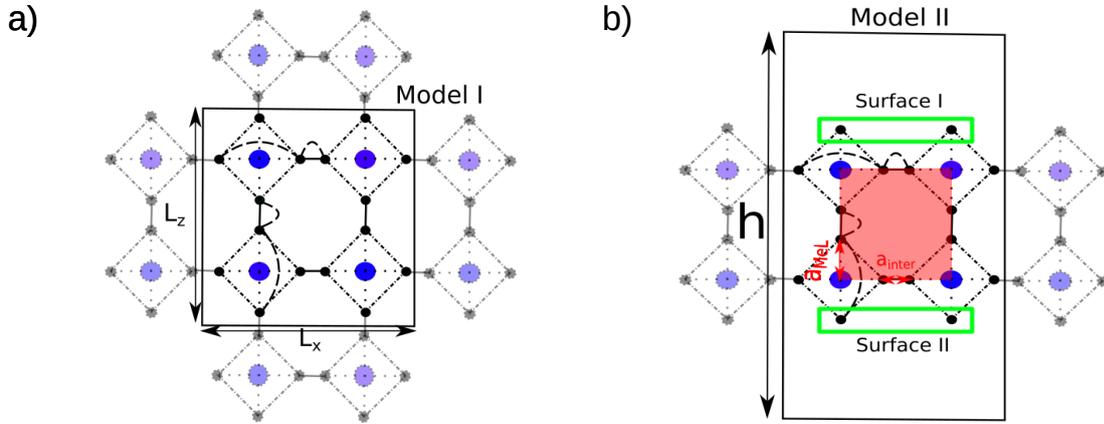


FIGURE II.9 – a) Représentation schématique bidimensionnelle du système "bulk" (modèle I) avec des conditions aux bords périodiques appliquées dans toutes les directions. Les atomes transparents sont la réflexion des atomes à l'intérieur de la boîte de simulation. b) Modèle II : la méthode "slab" est appliquée en augmentant les conditions périodiques dans la direction  $z$  jusqu'à une longueur  $h$ , conduisant à la formation d'une couche mince d'épaisseur  $L_z$  constitué de deux surfaces normales à la direction  $z$ . Le carré rouge dont les coins sont constitués de quatre centres métalliques, représente la maille élémentaire d'aire  $a_s = l^2$ , où  $l = (2a_{MeL} + a_{LL-inter})$  est le paramètre de maille.

La dynamique de réseau des matériaux SCO a été simulée à l'aide des modèles I et II et pour différentes épaisseurs de film  $L_z$  (voir Fig.II.9). Si nous comparons le spectre

(vDOS) du matériau massif précédemment obtenu avec le film le plus mince ( $L_z = 2.5$  nm) (voir Fig.II.10), nous constatons qu'il n'y a pas de modification drastique de l'apparence du (vDOS) avec la réduction de la taille. La forme générale de la courbe est conservée pour les systèmes très minces. Ce n'est pas surprenant puisque dans cette simulation la symétrie cristalline et la géométrie de l'octaèdre parfait n'est pas fortement affectée à l'approche de l'échelle nanométrique. En particulier, la position et l'aire du pic optique autour de 21 meV sont identiques pour le matériau massif et le film mince. Cependant, si la (vDOS) est inspectée plus attentivement, certaines différences peuvent être distinguées : la (vDOS) de la couche mince semble être plus "bruitée", une signature d'une raréfaction de nombre de modes vibrationnels accessibles. De plus, l'apparition de plusieurs pics dans la partie acoustique du spectre, autour de 5 meV peut être observée (flèche noire pointant vers le haut sur la Fig.II.10).

La réduction de la taille implique l'apparition de deux phénomènes : des effets de taille finie (réduction du nombre de degrés de liberté du réseau), qui conduisent à une discrétisation du spectre d'énergie et des effets de surface liés à une rupture de l'invariance par translation dans l'espace des propriétés physico-chimiques du système. Les effets de taille finie produisent un spectre (vDOS) discontinu et l'apparition d'un gap acoustique aux basses fréquences [83]. Pour un film mince, ces phénomènes ne sont pas observables car la surface  $L_x \times L_y$  reste tellement grande que le système conserve un grand nombre de degrés de liberté de réseau.

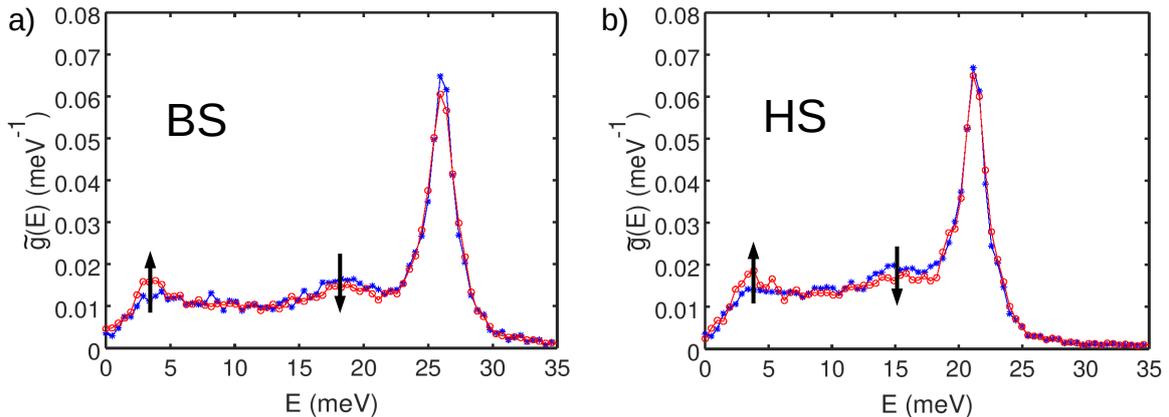


FIGURE II.10 – **a)** La (vDOS) partielle pour un film mince d'épaisseur  $L_z \approx 2.5$  nm à l'état BS (cercles rouges ouverts). La (vDOS) correspondante au matériau massif est superposée pour comparaison avec le film mince (étoiles pleines bleues). Les flèches indiquent le changement dans la (vDOS) partielle. **b)** Des résultats similaires ont été obtenus dans l'état HS.

D'autre part, les surfaces libres impliquent la présence de modes vibrationnels supplémentaires, appelés modes de Rayleigh, qui se propagent le long de la surface [134, 133]. Ces modes sont situés dans la partie basse fréquence du (vDOS), à proximité des modes acoustiques. L'amplitude des ondes de Rayleigh est atténuée à l'intérieur du film mince au fur et mesure que l'on s'éloigne de la surface. Ces modes de surface subsistent dans la limite continue (grandes valeurs de  $L_z$ ) et leur existence peut être prédite par l'équation de Navier, en considérant un milieu continu élastique

avec une contrainte élastique nulle à la surface. Par conséquent, ces modes de surface apparaissent dès qu'une surface libre est créée, quelle que soit la caractéristique du potentiel intermoléculaire (harmonique ou anharmonique). La nature anharmonique des vibrations intermoléculaires augmente l'amplitude des modes de Rayleigh et ajoute de nouveaux modes de surface puisque les octaèdres situés à la surface peuvent avoir des déplacements plus importants autour de leurs positions d'équilibre. Le principal avantage de notre approche est la possibilité de séparer les effets de surface des effets de taille finie.

### II.3.5 Étude en taille des quantités thermodynamiques

Après avoir calculé les (vDOS) pour différentes tailles  $L_z$ . Nous avons déterminé la dépendance avec l'épaisseur du film mince des différentes quantités thermodynamiques, telles que l'énergie interne vibrationnelle  $u_N$ , l'entropie vibrationnelle  $s_N$  et la constante de force élastique  $\langle C_N \rangle$ . L'énergie interne vibrationnelle et la constante de force moyenne restent pratiquement les mêmes avec la réduction de la taille dans les deux états de spin (voir Fig.II.11), aucune différence majeure ne peut être détectée

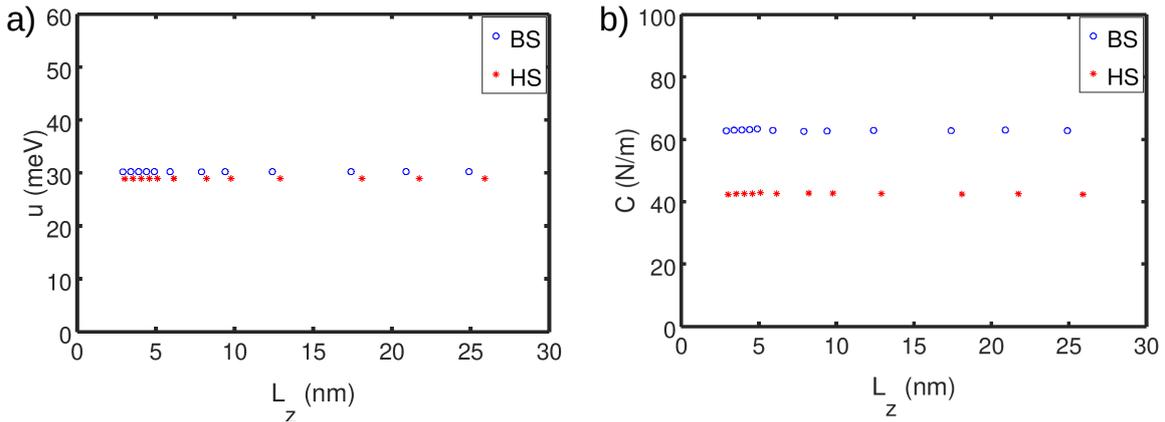


FIGURE II.11 – Pour les deux états de spin : **a)** L'énergie interne vibrationnelle  $u_{vib}$  en fonction de la taille  $L_z$ . **b)** La constante de force moyenne  $\langle C \rangle$  en fonction de la taille  $L_z$ .

entre les calculs effectués sur un système avec des conditions aux limites périodiques et un film mince. Cela signifie que la contribution des modes vibrationnels surfaciques due à la présence d'une surface libre n'est pas significative pour ces deux grandeurs. Ce résultat peut être compris de la manière suivante : les définitions de  $u_N$  et  $\langle C_N \rangle$  [86] montrent que la contribution principale de ces deux quantités provient de la partie haute fréquence du vDOS, qui n'est pas affectée par la réduction de taille. La situation semble différente pour la simulation de nanoparticules pour lesquelles une augmentation des deux quantités a été observée avec la réduction de taille. Ceci est probablement dû à un confinement spatial, dont les effets de discrétisation tendent à augmenter l'aire sous le spectre vDOS dans la partie optique au détriment de l'aire occupée par la partie acoustique. Au contraire, nous observons une augmentation de l'entropie vibrationnelle avec la réduction de taille pour les deux états de spin (voir

Fig.II.12 a) et b), ce qui est clairement attribuée à la présence de modes de surface dans la partie basse fréquence du spectre (vDOS). La principale contribution à l'entropie vibrationnelle est donnée par la partie acoustique du spectre vibrationnel. En effet, du film le plus épais à un film d'épaisseur  $L_z = 12$  nm, l'entropie vibrationnelle totale du film  $S_N$  correspond à celle du matériau massive  $S_b^N$ . En d'autres termes, l'entropie de surface  $S_N^s$  est nulle puisque les effets de surface sont négligeables (voir Fig.II.12c). En dessous de  $L_z = 12$  nm, cependant, l'entropie vibrationnelle de surface  $S_N^s$  augmente, tandis que l'entropie vibrationnelle du matériau sans surface  $S_b^N$  reste pratiquement constante. (La variation observée pour le film le plus mince du système sans surfaces libres peut être probablement due à un artefact numérique attribué à un problème d'auto-interactions.). L'amplitude des ondes de Rayleigh diminue de façon

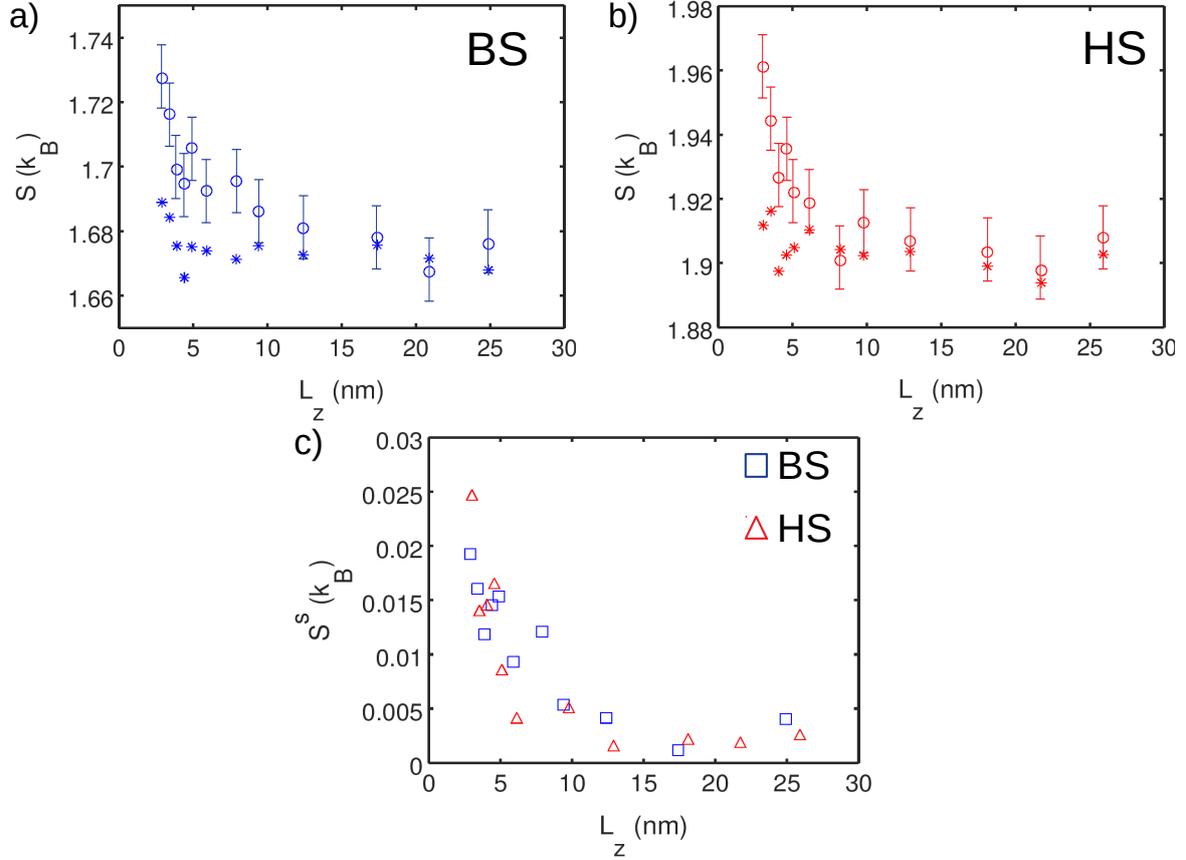


FIGURE II.12 – L'évolution de l'entropie vibrationnelle en fonction de la taille  $L_z$  pour un système "bulk"  $s_N^b$  (étoiles pleines) et film mince "totale"  $s_N$  (cercles ouverts) dans l'état BS **a)** et HS **b)**. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes numériques dues à la création du vide (pour les détails du calcul, voir Appendix.A) .c) L'entropie de surface  $s_N^s$  calculées en utilisant l'équation II.26 dans les deux états de spin.

exponentielle au sein du nanomatériau au fur et à mesure que l'on s'éloigne des surfaces libres. Pour les grands systèmes, la dynamique du réseau des couches minces n'est pas affectée par les effets de surface puisque les ondes de Rayleigh sont négligeables au delà de quelques couches (environ 5 nm) sous la surface. Lorsque l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration des ondes de surface,

les propriétés vibrationnelles de l'ensemble du système sont impactées par les effets de surface. En effet, le nombre de coordination plus faible produit par la présence de surfaces libres permet aux octaèdres de surface de vibrer avec une amplitude plus grande et l'existence de modes acoustiques de surface conduit à une propagation de cette perturbation au cœur du matériau. Ceci peut être vu comme une augmentation locale de la température (ou une diminution de la température de Debye) entraînant une augmentation de l'entropie.

### II.3.6 Densité d'états vibrationnels dans le cas de nanoparticules

La simulation numérique des propriétés vibrationnelles des nanoparticules cubiques nécessite la création de six surfaces équivalentes par l'application de conditions de bords libres dans toutes les directions. Nous nous attendons alors à un effet de surface plus significatif que celui qui a été observé dans les films minces. Au dessus d'une taille de  $L_x \times L_y \times L_z = 6 \times 6 \times 6$  octaèdres, les modes vibrationnels des nanoparticules ne sont pas quantifiés et la (vDOS) conserve la même forme que le matériau massif. De plus, le caractère harmonique et anharmonique du potentiel d'interaction ne semble pas avoir d'influence sur la forme de la vDOS au delà de cette taille. Dans ce cas, le système peut être considéré comme un milieu continu. Au contraire, au dessous de cette taille, l'approximation de Debye et la théorie de l'élasticité linéaires deviennent invalides en raison de la quantification des modes vibrationnels qui mène à la présence d'un gap acoustique à très basse fréquence.

La nature du potentiel intermoléculaire (harmonique ou anharmonique) impacte différemment les propriétés de surface. Le potentiel harmonique quadratique est une bonne approximation du potentiel de Lennard-Jones à condition qu'un faible déplacement autour d'une position d'équilibre soit considéré. En revanche, il ne représente pas correctement les interactions intermoléculaires loin de cette position. Par conséquence, les interactions intermoléculaires à la surface sont très mal représentées par le potentiel harmonique en raison de la grande mobilité des atomes de surface. Cela se reflète dans le spectre des phonons des nanoparticules. Quelque soit le potentiel utilisé, les effets de surface sont présents dans les nanosystèmes du fait de l'absence de liaisons à la surface. En revanche, l'amplitude de ces effets dépend de la nature du potentiel choisi. Dans la figure II.13, nous pouvons constater qu'un potentiel anharmonique appliqué aux interactions intermoléculaires conduit à une amplification des effets de surface en ajoutant des modes surfacique à basse fréquence. Le potentiel anharmonique permet également une meilleure relaxation mécanique des structures cristallines, l'élimination de contraintes élastiques résiduelles et lève la dégénérescence de certains modes de vibration, amoindrissant de ce fait la discrétisation de la vDOS. Un potentiel d'interaction anharmonique est alors essentiel pour prendre en compte les effets de surface dans la dynamique du réseau [134]. En effet, la création de surface peut être considérée comme un processus de dissociation des liaisons, qui ne peut être réalisé avec des potentiels harmoniques (apparition de singularité mathématique, non physique).

En diminuant la taille des nanoparticules, l'entropie vibrationnelle aura tendance à diminuer car il y a de moins en moins de degrés de liberté de vibration dans le sys-

tème ; les modes acoustiques disparaissent par effet de confinement. La présence d'un gap acoustique supprime l'aire sous le spectre vDOS dans un domaine de fréquences qui contribue largement à l'entropie vibrationnelle telle qu'elle est définie par l'équation II.23. En revanche, l'influence de six surfaces sur quelques couches atomiques contribue également à un décalage important vers les basses fréquences de modes acoustiques de volume et à l'apparition significative de modes de surface discrétisés, engendrant une production d'entropie capable de compenser la diminution du nombre de modes acoustiques liée aux effets de confinement, voire même d'inverser la tendance. On assiste alors à une augmentation de l'entropie avec la diminution de la taille et cette augmentation est plus importante lorsque le potentiel intermoléculaire est anharmonique (voir Fig.II.14). D'ailleurs, l'augmentation de l'énergie de cohésion ou de la constante de force donne lieu à une structure plus rigide qui limite les effets de surface et donc l'augmentation de l'entropie observée pour les plus petites tailles.

Par conséquent, nous pouvons conclure qu'il existe deux phénomènes antagonistes dans l'évolution avec la taille de l'entropie vibrationnelle. Dans le cas des surfaces libres, l'augmentation ou la diminution de l'entropie dépend de la force du confinement spatial (dimensionnalité et morphologie du nano-objet) et des modes de Rayleigh de la surface dont l'amplitude vibrationnelle est contrôlée principalement par la rigidité et les propriétés cristallographiques du nanomatériau. Plus le nanomatériau est

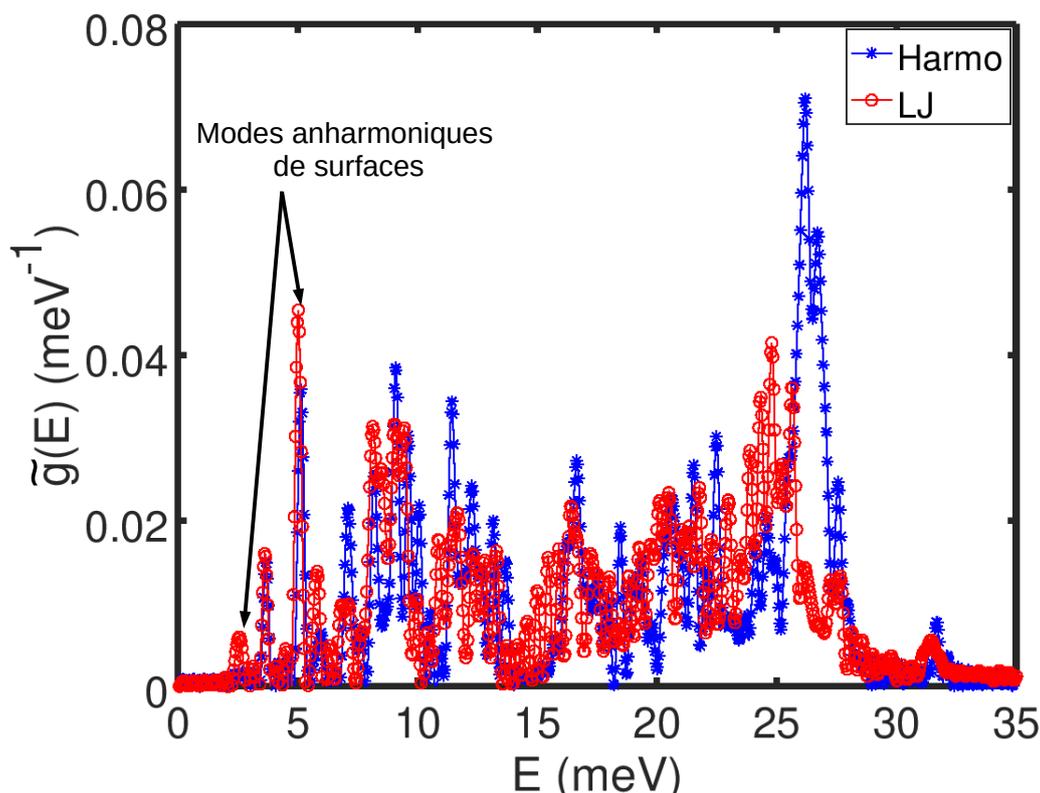


FIGURE II.13 – Les (vDOS) partielles pour une nanoparticule de taille  $L_x \times L_y \times L_z = 4 \times 4 \times 4$  octaédres dans le cas où le potentiel intermoléculaire est harmonique (étoiles bleues) et anharmonique (cercles rouges). Les flèches montrent l'amplification des modes surfaciques dans le cas d'un potentiel anharmonique.

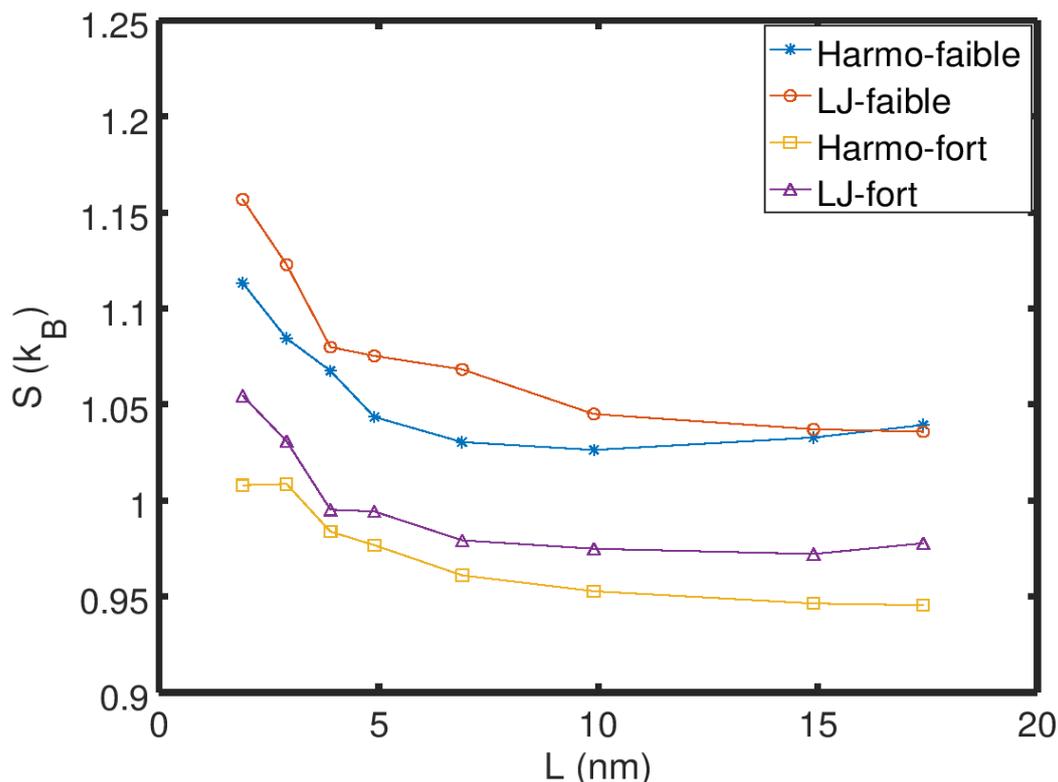


FIGURE II.14 – Variation en fonction de la taille de l'entropie vibrationnelle des nanoparticules. Deux types de potentiels intermoléculaires sont utilisés : harmonique et LJ.

rigide, plus l'amplitude de vibration des modes de Rayleigh est faible. En conséquence, les propriétés thermodynamiques d'un nano-système possédant une grande vitesse du son sont régies par le confinement spatial et l'entropie vibrationnelle devrait rester constante (couches minces) ou diminuer (nanoparticules) [83]. A l'inverse, l'amplitude des modes de surface est plus importante dans des nanomatériaux moins rigide, alors il est possible que ces modes de surface supplémentaires soient capables de contrebalancer l'effet du confinement spatial et une augmentation de l'entropie peut être observée. Dans le travail de Mikolasek et *al.* [83], le confinement spatial était dominant car la vitesse du son était trop élevée. Une diminution de l'entropie a alors été observée avec la réduction de la taille. L'observation expérimentale d'une augmentation de l'entropie vibrationnelle dans les nanoparticules de coordination SCO à l'approche de l'échelle nanométrique suggère que leurs propriétés thermodynamiques soient principalement régies par des effets de surface du fait d'une vitesse du son plus faible [19], en comparaison avec des structures denses comme par exemple les métaux et les oxydes [170, 171]. Cependant, l'impact d'une surface libre sur la stabilité des phases des films minces apparaît plutôt faible car la différence d'entropie entre les phases HS et BS reste quasiment inchangée. En effet, l'entropie vibrationnelle de surface des deux états de spin se comporte de manière identique avec la réduction de taille de sorte que  $\Delta S_N^s \approx 0$  (voir Fig. II.12c). Dans ce travail, les états HS et BS sont structurellement très similaires de sorte qu'aucune différence ne devrait apparaître avec la réduction de taille.

Ces résultats corroborent des études théoriques antérieures sur les effets de taille sur les propriétés de commutation des matériaux à transition de spin à travers des approches de physique statistique réalisées sur des modèles masse-ressort et résolus par des méthodes Monte Carlo [82]. Le défaut de coordination en surface ne produit qu'une légère diminution de la température de transition avec la réduction de taille, loin de la variation observée expérimentalement.

## II.4 Étude de la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin par des méthodes de matrice dynamique

Dans la section précédente, nous avons proposé que les modes additionnels qui apparaissaient dans la vDOS des nano-objets possédant des surfaces libres dont les effets sur la dynamique de réseau sont non-négligeables, étaient des modes de surface. En particulier, nous avons affirmé que les modes observés à basses fréquences étaient des modes de Rayleigh. D'un point de vue de la mécanique des milieux continus, les modes de Rayleigh existent dès lors qu'une surface libre est créée, pour satisfaire des conditions aux limites qui brisent l'invariance par translation dans une ou plusieurs directions de l'espace (annulation du tenseur des contraintes à la surface). Il est nécessaire de conforter cette affirmation à l'aide d'une autre approche théorique qui repose sur un principe et une méthodologie différente de celle employée dans les simulations de dynamique moléculaire. La matrice dynamique est une méthode numérique/analytique idéale pour appréhender les propriétés vibrationnelles des solides et nano-objets. Tout comme le calcul de la fonction d'autocorrélation des vitesses par dynamique moléculaire, elle permet d'accéder à la vDOS. Elle possède un atout supplémentaire, car elle donne assez aisément, en comparaison avec d'autres méthodes numériques, des informations concernant la symétrie des modes de vibration au travers de la relation de dispersion. Dans la suite, nous présentons la méthodologie générale de la technique de la matrice dynamique pour ensuite l'appliquer aux solides à transition de spin.

Considérons un atome  $i$  sur un site de référence  $\vec{r}_i^0$ , son déplacement vers une position instantanée dans une cellule unité  $[\vec{R}]$  s'exprime à travers du vecteur déplacement :  $\vec{u}_i(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i^0$ . Dans une autre cellule unité voisine de position  $[\vec{R} + \vec{R}_j]$ , il y existe un atome  $j$  de vecteur déplacement  $\vec{u}_j(t) = \vec{r}_j(t) - \vec{r}_j^0$  (voir Fig.II.15). Dans un but de simplification, nous considérons par la suite une valeur nulle des vecteurs de références  $\{r_i^0, r_j^0\}$ . Ainsi, l'écriture de l'expansion de Taylor de l'énergie potentielle instantanée de l'atome  $i$  s'écrit simplement en fonction du vecteur déplacement  $\vec{u}_i = \vec{r}_i$  :

$$V(u_i) = V(0) + \frac{1}{1!} \underbrace{\frac{\partial V_i}{\partial u_i}}_0 u_i + \frac{1}{2!} \sum_j u_j \underbrace{\frac{\partial^2 V_i}{\partial u_j [\vec{R} + \vec{R}_j] \partial u_i [\vec{R}]}_{\phi_{ij}}}_{\text{App. Harmo.}} u_i + \underbrace{\mathcal{O}(t^3)}_{\text{App. Harmo.}} \quad (\text{II.41})$$

avec  $\phi_{ij}$  est une matrice dont les éléments correspondent aux constantes de couplage harmonique entre les atomes  $i$  et  $j$ . Cette constante satisfait l'invariance par translation

dans l'espace. Les termes d'ordre supérieur sont négligés dans le cadre de l'approximation "harmonique". L'expansion thermique due aux effets anharmoniques est ainsi négligeable. D'après la deuxième loi de Newton, nous pouvons écrire que la résultante des forces exercées par les atomes voisins  $j$  sur l'atome  $i$  (les atomes interagissant avec  $i$  au travers de forces de couplages) est proportionnelle au produit de la masse inertielle  $M_i$  par son accélération, définie ici comme la dérivée seconde du vecteur déplacement par rapport au temps dans un référentiel galiléen :

$$M_i \ddot{u}_i + \phi_{ij} u_j = 0 ; \quad (\text{II.42})$$

Pour  $N$  cellules unités contenant  $r$  atomes dans un système tridimensionnel, il en découle  $3rN$  équations différentielles linéaires du mouvement à résoudre. Dans une structure périodique ou un matériau massif, le déplacement d'un atome s'écrit sous la forme d'une onde plane progressive invariante par translation dans les trois directions de l'espace :

$$u_i^b(t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_0(\vec{k}) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad ; \quad u_j^b(t) = \frac{1}{\sqrt{M_j}} u_0(\vec{k}) e^{-i[\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{R}_j) - \omega t]} \quad (\text{II.43})$$

En revanche, le déplacement des atomes surfaciques s'exprime sous la forme d'une onde locale non-progressive parallèle à la surface (dans la direction  $xx$ , voir Fig.II.16a), mais elle conserve la réversibilité dans le temps :

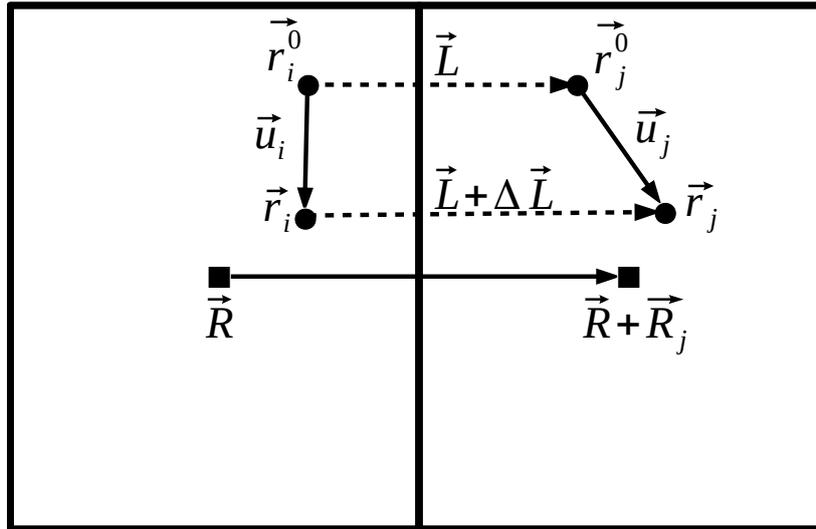


FIGURE II.15 – Représentation schématique du déplacement de deux atomes  $i$  et  $j$  existant dans deux cellules unités différentes.

$$u_i^s(t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_0(\vec{k}) e^{-(\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R} - i\omega t)} \quad ; \quad u_j^s(t) = \frac{1}{\sqrt{M_j}} u_0(\vec{k}) e^{-(\alpha \vec{k}_x \cdot (\vec{R} + \vec{R}_j) - i\omega t)} \quad (\text{II.44})$$

où  $\alpha \in ]0, +\infty]$  est un pré-facteur déterminant de la longueur d'onde de déplacement des atomes surfaciques. Si  $\alpha \approx 1$ , il s'agit des modes de surface dans la bande interdite entre les modes acoustiques et optiques. Si  $0 < \alpha \ll 1$ , la longueur d'onde de déplacement est très grande, correspondant aux ondes de Rayleigh. Dans ce cas, le développement limité de l'exponentielle du déplacement est :

$$e^{-\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R}_j} = 1 - \frac{\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R}_j}{1!} + \frac{(\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R}_j)^2}{2!} + \mathcal{O}(t^3). \quad (\text{II.45})$$

En insérant les équations de déplacement de surface II.44 et de volume II.43 dans la relation fondamentale de la dynamique, on obtient :

$$\omega_{bulk}^2 u_0 = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \phi_{ij} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}_j}}_{D_{ij}^b} u_0 \quad ; \quad \omega_{surf}^2 u_0 = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \phi_{ij} e^{-\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R}_j}}_{D_{ij}^s} u_0 \quad (\text{II.46})$$

où  $D_{ij}^b$  et  $D_{ij}^s$  sont respectivement les matrices dynamiques des atomes de volume et de surface. Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore exprimé les directions de déplacement dans l'équation de mouvement. Pour un système bidimensionnel, la matrice dynamique totale de volume est formée des matrices qui prennent en compte les différentes directions de déplacements dans l'espace réciproque ( $xx$ ,  $xy$ ,  $yy$ ), alors que celle de la surface est une matrice obtenue en considérant le déplacement unidirectionnel suivant l'axe de  $x$ . Elles s'écrivent de la manière suivante :

$$\overline{D}^b = \begin{pmatrix} D_{ij}^{b,xx} & D_{ij}^{b,xy} \\ D_{ij}^{b,yx} & D_{ij}^{b,yy} \end{pmatrix} \quad ; \quad \overline{D}^s = D_{ij}^{s,xx} \quad (\text{II.47})$$

Sachant que la dimension d'un élément est :  $\dim(D_{ij}) = m \times n$ , où  $m$  est le nombre d'atomes dans une cellule unité et  $n$  le nombre+1 de plus proches voisins de chaque atome. D'ailleurs, pour un atome  $i$  ayant  $j$  voisins, un élément de direction  $kl$  de la matrice dynamique s'écrit :

$$D_{ij}^{b,kl} = \left( \frac{\partial^2 V_i^{kl}[\vec{R}]}{\partial u_j[\vec{R} + \vec{R}_j] \partial u_i[\vec{R}]} \right) e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad ; \quad D_{ij}^{s,kl} = \left( \frac{\partial^2 V_i^{kl}[\vec{R}]}{\partial u_j[\vec{R} + \vec{R}_j] \partial u_i[\vec{R}]} \right) e^{-\alpha \vec{k}_x \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{II.48})$$

où  $\vec{k} = k_x \hat{e}_{xx} + k_y \hat{e}_{yy}$ .  $V_i$  est l'énergie d'interaction harmonique de l'atome  $i$  avec les  $j$  atomes voisins de vecteur unitaire  $\hat{e}_{ij}$ <sup>1</sup> :

1. Si la distance initial de deux atomes  $i$  et  $j$  est  $\vec{L}$ , la distance instantanée après déplacement est alors :  $\vec{L} + \vec{u}_j - \vec{u}_i$ . La norme de la différence entre la position initiale et finale est  $\Delta L = \hat{e}_{ij} \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i)$  d'énergie potentiel correspondante  $E = \frac{1}{2} k (\Delta L)^2$ .

$$V_i[\vec{R}] = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} k_{ij} \left[ \hat{e}_{ij} \cdot \left( \vec{u}_j[\vec{R} + \vec{R}_j] - \vec{u}_i[\vec{R}] \right) \right]^2 \quad (\text{II.49})$$

La projection de l'équation précédente suivant les directions principales ( $kl=xx$ ,  $yy$ ,  $xy$  ou  $yx$ ) d'un système bidimensionnel donne :

$$\begin{cases} V_i^{xx}[\vec{R}] = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} k_{ij} \left[ \hat{e}_{xx} \cdot \hat{e}_{ij} \cdot \left( \vec{u}_j[\vec{R} + \vec{R}_j] - \vec{u}_i[\vec{R}] \right) \right]^2 ; \\ V_i^{yy}[\vec{R}] = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} k_{ij} \left[ \hat{e}_{yy} \cdot \hat{e}_{ij} \cdot \left( \vec{u}_j[\vec{R} + \vec{R}_j] - \vec{u}_i[\vec{R}] \right) \right]^2 ; \\ V_i^{xy}[\vec{R}] = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} k_{ij} \left[ \left\{ \frac{\hat{e}_{xx} + \hat{e}_{yy}}{\sqrt{2}} \right\} \cdot \hat{e}_{ij} \cdot \left( \vec{u}_j[\vec{R} + \vec{R}_j] - \vec{u}_i[\vec{R}] \right) \right]^2 ; \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

Le calcul de la matrice hessienne harmonique  $\phi_{ij}$  de l'une de ces expressions conduit à la matrice dynamique pour les atomes de surface et de volume dans une direction  $kl$ . Par la suite, nous calculons les fréquences de vibrations en cherchant les valeurs propres des matrices dynamiques de surface et de volume de la manière suivante :

$$\det \left( \overline{\overline{D}}^b - \omega_{bulk}^2 \overline{\overline{I}} \right) = 0 \quad ; \quad \det \left( \overline{\overline{D}}^s - \omega_{surf}^2 \overline{\overline{I}} \right) = 0 \quad (\text{II.51})$$

La structure de bande totale est ainsi la superposition des bandes phononiques obtenues pour la surface et le volume dans la zone de Brillouin 2D. Par la suite, nous calculons la densité d'états vibrationnels. En effet, pour un système bidimensionnel, la densité des phonons dans l'espace des fréquences est :

$$g_{2D}(\omega) = \frac{1}{l^2} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{l^2} \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{l^2} \frac{dN}{dk} \frac{1}{v_g} ; \quad (\text{II.52})$$

où  $l$  est un paramètre de maille,  $v_g = d\omega/dk$  est la vitesse de groupe et  $N$  le nombre de modes accessibles. Lorsque  $k \rightarrow 0$ , chaque vecteur d'onde accessible (mode, ou état) occupe une région d'aire  $(2\pi/l)^2$ . Dans un cercle de rayon  $\vec{k}$ , le nombre de modes accessibles est :

$$N(\vec{k}) = \frac{\pi k^2}{(2\pi/a)^2} = \frac{k^2 a^2}{4\pi} ; \quad (\text{II.53})$$

La densité des phonons à basses fréquences devient alors :

$$g_{2D}(\omega) = \frac{k}{2\pi} \frac{1}{v_g}. \quad (\text{II.54})$$

### II.4.1 Application à une structure octaédrique bidimensionnelle

Nous avons calculé la structure de bande des phonons pour un système bidimensionnel constitué d'un centre métallique entouré de quatre ligands. Le choix d'une symétrie octaédrique permet de comparer et comprendre les études de la dynamique

de réseau réalisées par les simulations de dynamique moléculaire. La cellule unité pour les atomes situés dans le volume contient une molécule de cinq atomes ( $N_b=5$ ), alors qu'à la surface une cellule unité est formée d'un ligand ( $N_s=1$ ) (voir Fig. II.16a). La taille de la matrice dynamique pour le volume (resp. la surface) est  $p^b \times p^b$  (resp.  $p^s \times p^s$ ), avec  $p^s = N_s \times \dim(\text{surf}) = 1 \times 1 = 1$  et  $p^b = N_b \times \dim(\text{bulk}) = 5 \times 2 = 10$ . En utilisant la méthode décrite dans la section précédente, nous avons obtenu la matrice dynamique de volume  $\overline{\overline{D}}^b$  qui s'écrit sous la forme :

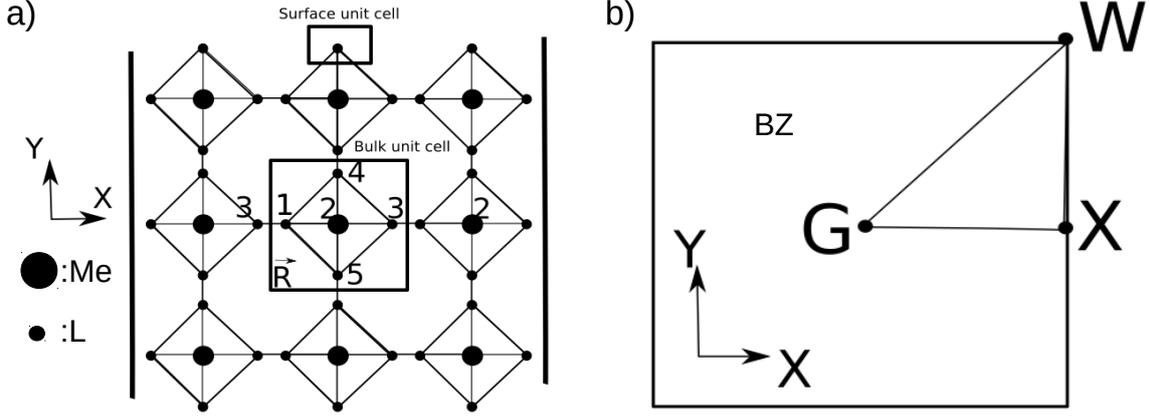


FIGURE II.16 – **a)** Représentation de la structure octaédrique bidimensionnelle constituée de centres métalliques et de ligands respectivement de masses  $M$  et  $m$ . **b)** Représentation de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque pour un système bidimensionnel, avec  $G=(0,0)$ ,  $X=(\pi/a_{inter},0)$  et  $W=(\pi/a_{inter},\pi/a_{inter})$ .

$$D_{ij}^{xx} = \begin{pmatrix} \frac{k_1 + k_2 + k_3}{m} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & -\frac{k_2}{m} e^{ik_x a_2} & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ \frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & \frac{2k_1}{M} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & 0 & 0 \\ -\frac{k_2}{m} e^{-ik_x a_2} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & \frac{k_1 + k_2 + k_3}{m} & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ -\frac{k_3}{2m} & 0 & -\frac{k_3}{2m} & \frac{k_3}{m} & 0 \\ -\frac{k_3}{2m} & 0 & -\frac{k_3}{2m} & 0 & \frac{k_3}{m} \end{pmatrix} \quad (\text{II.55})$$

$$D_{ij}^{yy} = \begin{pmatrix} \frac{k_3}{m} & 0 & 0 & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ 0 & \frac{2k_1}{M} & 0 & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} \\ 0 & 0 & \frac{k_3}{m} & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & -\frac{k_3}{2m} & \frac{k_1 + k_2 + k_3}{m} & -\frac{k_2}{m} e^{-ik_y a_2} \\ -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_2}{m} e^{ik_y a_2} & \frac{k_1 + k_2 + k_3}{m} \end{pmatrix} \quad (\text{II.56})$$

$$D_{ij}^{xy} = D_{ij}^{yx} = \begin{pmatrix} \frac{k_3}{m} & 0 & 0 & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_3}{m} & -\frac{k_3}{2m} & -\frac{k_3}{2m} \\ -\frac{k_3}{2m} & 0 & -\frac{k_3}{2m} & \frac{k_3}{m} & 0 \\ -\frac{k_3}{2m} & 0 & -\frac{k_3}{2m} & 0 & \frac{k_3}{m} \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

où  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont les constantes de couplage harmonique respectivement pour les interactions (Me-L), intermoléculaire et intramoléculaire.  $a_2 = a_{inter}$  est la distance intermoléculaire.  $m$  et  $M$  sont respectivement les masses du ligand et du centre métallique. Les valeurs utilisées pour les différentes constantes harmoniques sont celles employées dans les simulations de dynamique moléculaire (voir Tab.II.2).

La figure II.17a représente la structure de bande énergétique des atomes de volume dans la zone de Brillouin, obtenue par le calcul des valeurs propres de la matrice dynamique  $\overline{D}^b$ . Cette relation de dispersion montre 2 branches acoustiques correspondant aux modes longitudinale et transversale ainsi que 8 branches optiques attribuées aux modes (Me-L) et intra L-L. De plus, nous pouvons clairement constater le décalage de la totalité des branches entre les deux états de spin dû aux différences de couplages harmoniques, conduisant au décalage des modes dans la densité d'états vibrationnels. L'interprétation quantitative de la structure de bande des phonons doit commencer par une identification des modes optiques actifs, car même si certaines branches optiques existent dans la structure de bande, le fait que leurs dérivés  $d\omega/dk < 0$  signifie une vitesse de groupe négative ou l'absence d'une activité optique, comme dans le cas du diamant [172]. Dans les matériaux à transition de spin, la différence de structures de bandes entre les deux états de spin est discutable. En particulier, le passage des phonons d'un état à un autre peut coûter plus ou moins d'énergie selon la symétrie du mode de vibration. Par exemple, les phonons d'énergie 110 meV correspondant à des modes optiques intramoléculaires HS et BS coexistent au point actif de symétrie W (symbole ( $\times$ ) vert)<sup>2</sup>, cela signifie qu'un très faible apport en énergie est suffisant pour activer, dans un premier temps, les modes optiques intramoléculaire à une température où l'état HS est stable. Il est alors possible d'activer des modes optiques (MeL) (voir les flèches vertes). Notons qu'après un temps relativement grand (par rapport au temps nécessaire à une molécule pour changer d'état de spin), un nombre suffisant de molécules se convertissent dans l'état HS par des effets coopératifs, impliquant la création de modes acoustiques à longues-portées.

La densité d'états des phonons correspondante est tracée pour le système bidimensionnel en utilisant l'équation II.52 (voir Fig. II.17b). En accord avec l'approximation de Debye,  $g(E)$  est linéaire lorsque  $E \rightarrow 0$ . De plus, en comparant ces résultats avec la densité spectrale totale obtenue par la dynamique moléculaire, nous avons pu qualitativement reproduire les différentes positions de pics optiques et acoustiques. Cependant, le calcul numérique se fait sur un système tridimensionnel de très grand nombre

2. Ce constat n'est finalement pas surprenant. Du fait de la symétrie carré du réseau cristallin, il est plus facile de déformer la maille élémentaire en étirant ou en comprimant ses diagonales (transformation carré-losange)

d'atomes, conduisant à la présence d'un mode acoustique transversal additionnel, ainsi qu'à une structure de bande continue.

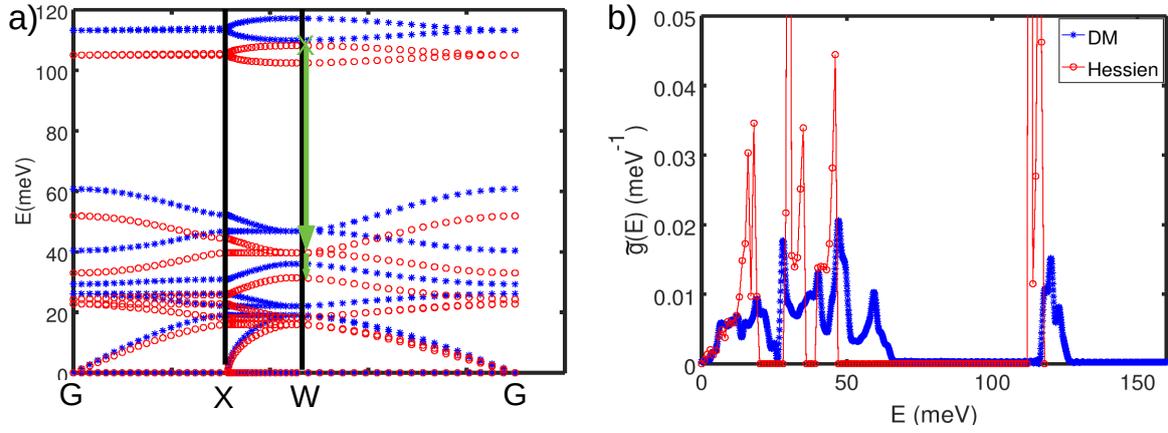


FIGURE II.17 – a) Structures de bandes énergétiques dans la zone de Brillouin pour l'état BS (étoiles bleues) et HS (cercles rouges). Le symbole (x) vert correspond au point d'intersection de deux modes optiques actifs et les flèches vertes représentent l'enchaînement de l'activation des modes optiques à une température où l'état HS est stable. b) Spectres des phonons dans l'état BS, calculés par des simulations de dynamique moléculaire (étoiles bleues) et par la matrice "Hessienne" (cercles rouges).

## II.4.2 Étude des effets de taille par la matrice dynamique

### Cas d'une surface monoatomique

L'étude des effets de taille par l'analyse de la structure de bande nécessite de prendre en considération la dynamique des atomes superficiels, en particulier, la forme non-progressive de la fonction d'onde de déplacement qui permet de remonter à la matrice dynamique de surface  $\overline{D}^s$  et aux fréquences de vibrations correspondantes :

$$\omega_s^2 = \frac{k_3}{m} (1 - e^{-\alpha k_x a_2}) \quad (\text{II.58})$$

Ces modes peuvent être superposés sur la relation de dispersion du matériau massif. En effet, la création d'une surface ajoute sur le spectre vibrationnels de volume des modes de surface (voir Fig.II.18a). Afin de comparer ces résultats aux données issues des expériences (NIS) et des simulations de (DM) et d'étudier en fonction de la taille l'effet de la présence de surfaces, nous avons défini une relation de dispersion "moyenne" qui prend en compte les fréquences de vibration surfacique et volumique pondérées par le nombre de couches de surface et de volume :

$$\langle \omega \rangle = \frac{l^s \omega_s + l^b \omega_b}{l^s + l^b} \quad (\text{II.59})$$

sachant que cette relation n'est applicable qu'aux modes de même nature. Par exemple, si l'onde de surface est transversale, elle doit se coupler avec une onde de volume de

même type. Pour un nombre de couches de volume  $l^b > 7$  et  $l^s = 2$ , la structure de

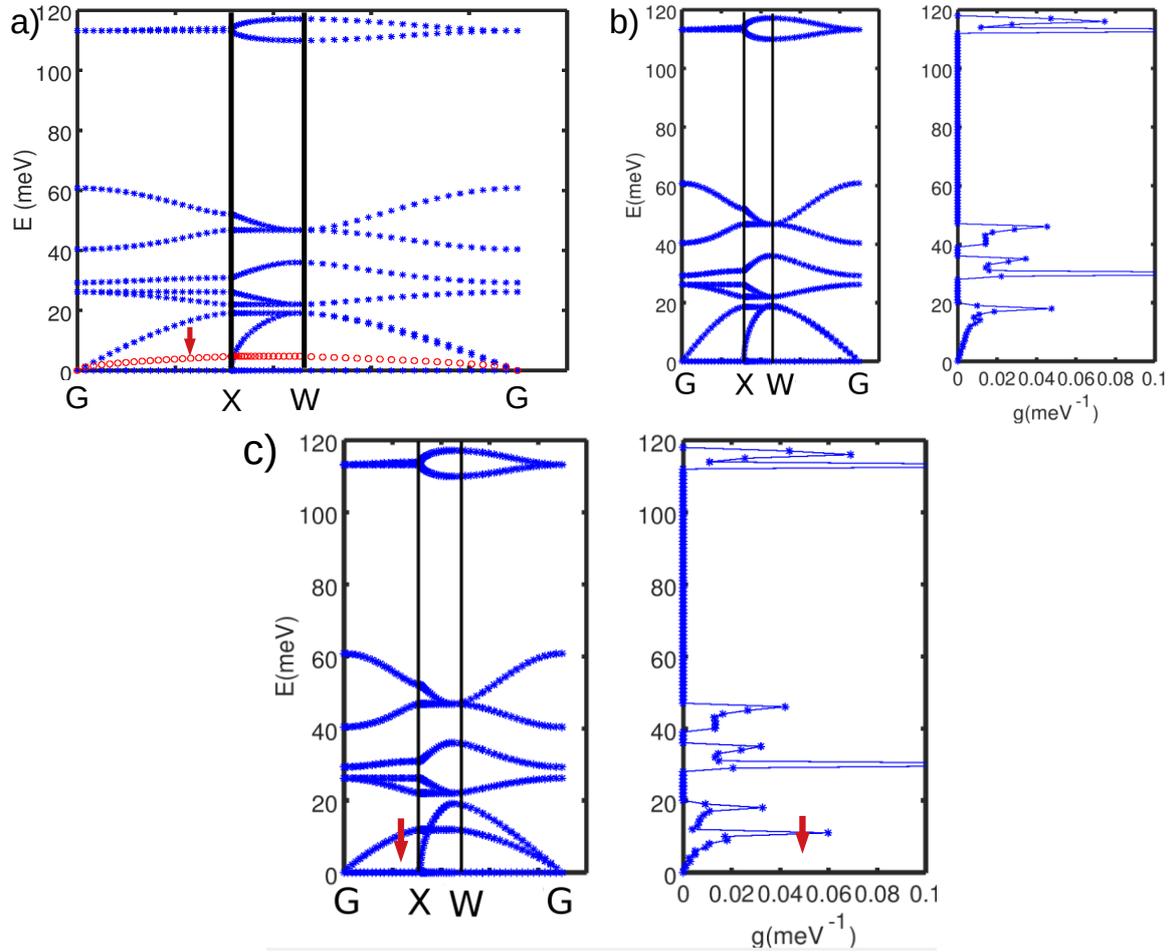


FIGURE II.18 – **a)** Relation de dispersion dans la première zone de Brillouin, la flèche rouge indique le mode de surface de Rayleigh. Représentation de la structure de bande moyenne et de la vDOS correspondante dans le cas où **b)**  $l^b = 50$  et  $l^s = 2$  et **c)**  $l^b = 2$  et  $l^s = 2$ . La flèche rouge indique le décalage des fréquences des modes acoustiques dû à la présence de mode de Rayleigh.

bande phononique correspond à celle du matériau massif, aucune modification apparente des modes acoustiques et optiques n'est observée (voir Fig.II.18b). En revanche, pour  $l^b < 7$ , nous observons un décalage des modes acoustiques vers les basses fréquences du fait de l'existence de modes de Rayleigh (voir Fig.II.18c).

### Cas d'une surface polyatomique : chaîne de centres métalliques et des ligands

En réalité, un ligand est un ensemble de plusieurs types d'atomes possédant des masses différentes. L'atome de ligand unifié vibrant en phase conduit à l'apparition d'un mode acoustique unique à basse fréquence. Ce modèle est une simplification drastique d'une réalité beaucoup plus complexe. En effet, l'existence de plusieurs types d'atomes à la surface, peuvent impacter par leurs vibrations la totalité du spectre

vibrationnel. Dans le but d'améliorer le modèle initial, considérons le cas d'une chaîne triatomique en surface dont la cellule unité est composée d'un centre métallique et de deux ligands (voir Fig.II.19a). Dans ce cas, la matrice dynamique de surface s'écrit de la manière suivante :

$$\overline{\overline{D}}^s = \begin{pmatrix} \frac{k_1 + k_3}{m} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & -k_3 e^{-\alpha k_x a_1} \\ -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & \frac{2k_1}{M} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} \\ -k_3 e^{-\alpha k_x a_1} & -\frac{k_1}{\sqrt{Mm}} & \frac{k_1 + k_3}{m} \end{pmatrix} \quad (\text{II.60})$$

Avec cette nouvelle structure de surface, des modes optiques de surface apparaissent au dessus du mode de Rayleigh, toujours présent dans la partie basse fréquence. Ces nouveaux modes impactent les modes optiques de volume (comme indiqué par deux flèches vertes dans la figure II.19b). Ce couplage surface/volume des modes optiques se répercute évidemment sur les quantités thermodynamiques. En particulier, il conduit à une augmentation de la constante de force moyenne ainsi qu'à une modification de la rigidité globale du matériau et ce, quelque soit l'état de spin. De plus, l'effet de surface sur les modes optiques de volume pourrait impacter le couplage électron-phonon conduisant à une redistribution de la charge à l'échelle nanométrique. Dans ce cas, un renforcement des liaisons à la surface est possible, ce qui impacte à la fois la stabilité des phases et les mécanismes coopératifs durant le changement d'état de spin. Ce couplage électron-phonon de surface nécessitera l'écriture de l'Hamiltonien électronique ainsi que les termes de couplage avec les phonons. Avant toutes investigations théoriques dans ce sens, il serait souhaitable de détecter expérimentalement les ondes de surface par des techniques de réflexion de surface [135], ou par la technique d'interaction magnéto-élastique [173].

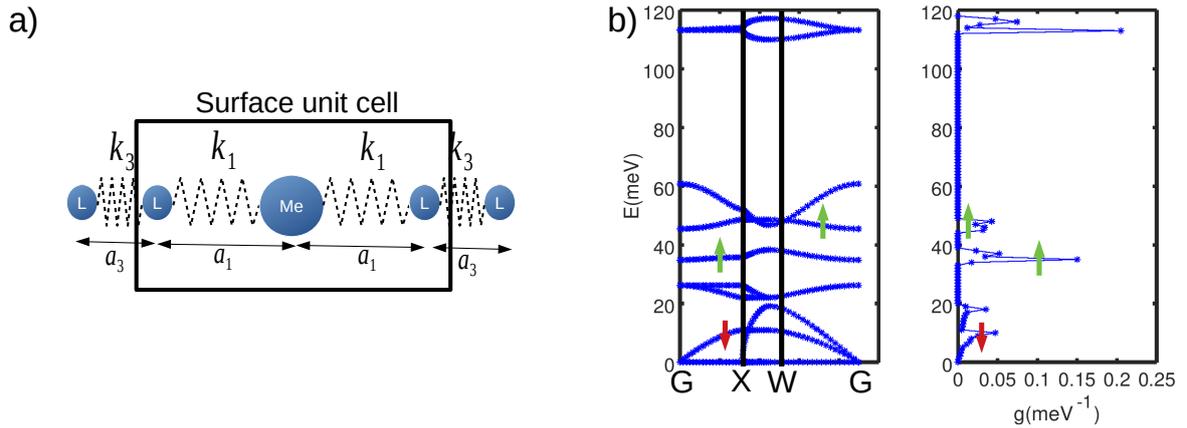


FIGURE II.19 – **a)** Représentation de la cellule unité pour une chaîne de surface triatomique **b)** La structure de bande et la densité d'états vibrationnels correspondante pour un système dont la surface est constituée de deux type d'atomes (un ligand et un centre métallique). Les flèches vertes indiquent l'impact de ces modes optiques de surface sur la relation de dispersion et la vDOS du matériau.

## II.5 Conclusions

En conclusion, nous avons poursuivi l'étude théorique de la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin, débutée quelques années auparavant dans notre équipe de recherche. A l'époque, les méthodes numériques de simulation de dynamique moléculaire avaient été développées pour modéliser principalement les expériences de diffusion inélastiques nucléaires. Malgré la pertinence des méthodes de dynamique moléculaire pour simuler les propriétés vibrationnelles de ces matériaux, il a été impossible de reproduire -même qualitativement- les observations expérimentales. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de combiner les simulations de dynamique moléculaire avec la méthode "*slab*", largement utilisée en physique des surfaces. Cette approche permet de séparer les effets de taille proprement dits (effet de confinement) des effets de surfaces (rupture de l'invariance par translation dans l'espace causée par des conditions de bords spécifiques). Le champ de force a été reconsidéré pour limiter l'impact de paramètres non physiques sur les résultats numériques. Tout d'abord, cette nouvelle méthodologie nous permet d'obtenir un premier résultat important concernant les ordres de grandeur obtenus pour les grandeurs physiques caractérisant les propriétés mécaniques des matériaux. Les valeurs de vitesses du son (et donc celles des modules d'Young) extraites à partir des spectres de densités d'états vibrationnels simulés sont très proches de celles obtenues par les expériences de diffusion inélastique nucléaire. Cette première étape est indispensable pour espérer reproduire la dynamique de réseau de ces nano-objets commutables au travers de leur densité d'états vibrationnels. En effet lorsque l'on diminue l'épaisseur des couches minces, la diminution du nombre d'états vibrationnels est compensée par l'émergence de modes de surface dans la partie acoustique du spectre. Une augmentation de l'entropie vibrationnelle est alors obtenue, en bon accord avec les données expérimentales actuellement accessibles. Il semblerait donc que les propriétés thermoélastiques soient plutôt gouvernées par des effets de surface et très peu par le phénomène de confinement.<sup>3</sup> La faible rigidité de ces matériaux est certainement à l'origine de cette observation. Même si la contribution des effets de surface a été souvent invoquée dans la communauté scientifique pour expliquer les changements de propriétés de commutation des matériaux à transition de spin à l'approche de l'échelle du nanomètre, ce résultat constitue une première preuve théorique. Le fait que les matériaux à transition de spin soient des matériaux "mous" (en comparaison avec les métaux nobles, les oxydes ou les alliages par exemple) exacerbe les phénomènes de surface, en particulier l'amplitude des modes surfaciques acoustiques. Avec des vitesses du son allant de  $1600 \text{ m.s}^{-1}$  (matériaux moléculaires) à  $2700 \text{ m.s}^{-1}$  (analogues de bleu de Prusse), on s'attend à ce que les phénomènes de surface restent dominants dans les complexes moléculaires et les polymères de coordination. Ce sont très certainement les effets de surfaces et interface qui gouvernent la stabilité des phases des nano-objets. Cependant, la modélisation de la structure reste trop simpliste et l'absence de différence en terme de symétrie entre les deux phases HS et BS ne permettent pas de quantifier la

---

3. Il faut toutefois rester prudent : les effets confinement ne semblent pas contribuer dans les propriétés thermodynamiques et dans l'élasticité de ces nanomatériaux, mais cela signifie pas qu'ils ne jouent pas un rôle crucial dans les processus de transport (chaleur, électrique, ...) et dans les mécanismes coopératifs. Ce point reste bien évidemment à démontrer.

variation d'entropie de surface entre les deux états observée expérimentalement. Dans ce but, il sera nécessaire de modéliser une structure plus "réaliste", voire une structure d'un composé précis en prenant en compte de manière explicite la composition et la structure des ligands.

Les modes de surface apparaissent dans un domaine de fréquences caractéristique des modes correspondants à des oscillations collectives (en phase) des atomes de surfaces, appelés modes de Rayleigh dans le cas d'une couche mince possédant des surfaces libres. Nous avons pu confirmer la nature et la symétrie de ces modes de Rayleigh par la méthode de la matrice dynamique qui permet d'accéder à la relation de dispersion phononique. La modélisation des propriétés mécaniques et dans une moindre mesure des propriétés thermodynamiques constitue une étape indispensable avant toutes investigations quantitatives des effets de la surface ou des interfaces sur la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin. La seconde étape consiste à déterminer deux grandeurs fondamentales, qui caractérisent les surfaces et les interfaces et qui sont de surcroît potentiellement accessibles expérimentalement : l'énergie et la contrainte de surface et d'interface.



# Chapitre III

## Étude quantitative des énergies et contraintes de surface dans les nanomatériaux SCO

### III.1 Introduction

En physique des solides, les matériaux condensés sont de taille finie et présentent donc des surfaces/interfaces qui peuvent être caractérisées d'un point de vue fondamentale par deux quantités essentielles : l'énergie de surface et la contrainte d'interface. La mesure de celles-ci est relativement facile pour les liquides, elle correspond à la force nécessaire pour détacher un anneau solide suspendu d'un côté à un dynamomètre et de l'autre au film capillaire de la surface liquide, divisée par l'aire de l'anneau. Cependant, la mesure de ces quantités devient moins aisée pour les solides en raison de l'existence de structure en facettes des surfaces, celle-ci devient encore plus difficile notamment pour les solides ayant une faible énergie de surface (de quelque  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), du fait de la basse résolution des techniques expérimentales connues.

De cette complexité expérimentale émerge une alternative théorique : calculer analytiquement et numériquement ces quantités de surface et d'interface. Au chapitre précédant, nous avons établi une méthodologie efficace pour simuler, en fonction de la taille, les différentes quantités thermodynamiques et mécaniques. En se basant sur le bon accord qu'elle montre avec l'expérience, nous avons pu l'appliquer à la détermination des énergies de surface et des contraintes d'interface, afin de nous diriger vers une étude plus quantitative des effets de surface sur les propriétés de commutation des nanomatériaux à transition de spin. Il est important de mentionner à ce stade que nous ne disposons d'aucune estimation expérimentale de ces grandeurs pour les matériaux moléculaires commutables et qu'aucun calcul numérique ou théorique n'a encore été réalisé pour le moment.

Le but de ce chapitre sera de combiner la dynamique moléculaire et la mécanique des milieux continus pour obtenir, à partir de la même structure introduite dans le chapitre précédent, des premières estimations de l'énergie de surface induite par les défauts de coordination en surface, et de la contrainte d'interface produite par la différence de volume entre deux couches homogènes d'état de spin différents.

En se basant sur les définitions des quantités de surface/interface issues de la

physique des solides, nous l'adapterons ensuite au cas des matériaux à transition de spin. Dans un second temps, nous discuterons des valeurs obtenues des quantités de surface/interface ainsi que de leur potentielle influence sur la stabilité des phases dans les nanomatériaux à transition de spin à l'aide d'un modèle thermodynamique prenant en compte ces quantités.

## III.2 Approches théoriques des surfaces et des interfaces

Dans cette section, nous présentons la méthodologie employée pour déterminer analytiquement ou numériquement les quantités de surface et d'interface. L'approche thermodynamique pour décrire la stabilité des phases en présence de surface/interface est également développée. Ces deux formalismes nécessitent de définir et calculer des quantités thermodynamiques et mécaniques. Ces dernières seront la plupart du temps extraites à partir des simulations de la (vDOS) obtenues par dynamique moléculaire. Ces calculs sont appliqués principalement à la surface solide-vide  $\{100\}$  qui est la plus favorable en terme d'énergie dans le cas d'une structure cubique et à une interface solide-solide HS/BS.

### III.2.1 Aspects thermodynamiques et stabilité des phases

La stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin peut être étudiée en s'appuyant sur une approche qui prend en compte dans la fonction de Gibbs totale les grandeurs en excès de surface et d'interface. En particulier, nous nous intéressons à l'évolution en taille des quantités liées à la surface ainsi qu'à l'élasticité de l'interface, qui sont susceptibles d'influencer la température de transition des nanomatériaux à transition de spin. Dans ce but, considérons une couche mince en contact avec un thermostat et barostat, correspondant à l'ensemble de Gibbs  $(T, P, N)$ , avec une pression  $P = 0$  bar et une température  $T = 200$  K. Dans le cadre du modèle I et pour un système suffisamment large ( $L_z \rightarrow +\infty$ ), la variation de l'énergie libre de Gibbs par molécule  $\Delta G(T)$  entre les deux états de spin peut être assimilée à celle du matériau massif :  $\Delta G_b = \Delta H - T\Delta S$ , avec  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement la variation de l'enthalpie et de l'entropie par molécule. En présence d'une surface solide-vide (Modèle II) et d'une interface solide-solide (Modèle III, voir Fig.III.1c), les contributions de la surface/interface doivent être prises en compte dans les propriétés thermodynamiques d'une couche mince. Elles viennent s'ajouter à la quantité extensive  $\Delta G_b$  du volume. La variation d'enthalpie libre de Gibbs pour un système en présence d'une surface et une interface s'écrit sous la forme :

$$\Delta G = \Delta G_b(T) + \Delta G_s(L_z) + \Delta G_{\text{int}}(L_z) ; \quad (\text{III.1})$$

où  $\Delta G_s(L_z) = \Delta H_s(L_z) - T\Delta S_s(L_z)$  (resp.  $\Delta G_{\text{int}} = \Delta H_{\text{int}}(L_z) - T\Delta S_{\text{int}}(L_z)$ ) correspond à l'enthalpie libre de Gibbs pour une surface (resp. pour une interface) par molécule. Ces fonctions d'état sont dépendantes de la taille et évidemment négligeables pour les matériaux massifs de grandes tailles. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la différence de l'entropie de surface (par molécule)  $\Delta S^s$  reste négligeable

même en diminuant la taille dans le cas du système modèle. La contribution d'une interface solide-solide dans l'entropie est plus difficile à estimer, mais on peut raisonnablement supposer que  $\Delta S_{\text{int}}(L_z) \approx 0$  tant qu'une interface cohérente entre les deux phases limite la création d'une entropie configurationnelle. Cela ne signifie pas qu'il n'y ait pas de contribution de surface/interface dans la différence d'entropie entre les deux phases. En réalité, les expériences (NIS) montrent un changement de la variation de l'entropie vibrationnelle entre les deux phases avec la diminution de la taille et une dépendance des quantités thermodynamiques est bien constatée selon la nature des matrices entourant des nanoparticules. Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur les propriétés mécaniques et énergétiques des surfaces libres et des interfaces HS/BS cohérentes.

Il est bien connu que l'équilibre de spin se produit lorsque les deux phases coexistent dans les mêmes proportions, c'est-à-dire lorsque  $\Delta G = 0$ , donnant la possibilité de calculer la température d'équilibre :

$$T_{\text{eq}} \approx \frac{\Delta H + \Delta G_s + \Delta G_{\text{int}}}{\Delta S} = T_{\text{eq}}^{\text{b}} + \delta T_{\text{eq}}^{\text{s}} + \delta T_{\text{eq}}^{\text{I}} ; \quad (\text{III.2})$$

où  $T_{\text{eq}}^{\text{b}}$  est la température d'équilibre d'un matériau massif fixée par la suite à 200 K.  $\delta T_{\text{eq}}^{\text{s}}$  et  $\delta T_{\text{eq}}^{\text{int}}$  représentent le changement de la température de transition due respectivement à la présence de surfaces et d'interfaces.

Dans la suite, nous allons introduire les différents calculs théoriques sur lesquels nous nous appuyons pour déterminer chaque quantité présente dans l'expression de  $T_{\text{eq}}$ , ce qui nous permettra de remonter à l'évolution avec la diminution de la taille de la stabilité des phase.

### III.2.2 Estimation de $\Delta S$ et $\Delta H$ du système massif

L'entropie est la mesure de désordre statistique d'un système possédant un grand nombre de degrés de liberté et s'exprime mathématiquement par une fonction d'état extensive non-conservative. Dans les matériaux à transition de spin, cet grandeur varie en fonction de l'état électronique ainsi que de la dynamique spatiale des atomes. Il est ainsi raisonnable d'exprimer la différence d'entropie totale entre les deux états de spin comme étant la somme des variations d'entropies de ces deux contributions (électronique et vibrationnelle) du matériau massif.

La partie électronique de l'entropie est attribuée au moment total de spin, qui est calculé en utilisant l'expression (Eq.I.7). Dans le cas de l'ion Fe(II), la différence d'entropie électronique est de l'ordre de  $1.6 k_B$ . Cette valeur sera ajoutée à la différence d'entropie vibrationnelle  $\Delta S_{\text{vib}}$ , ce qui permettra de remonter à la variation d'entropie totale.

De l'autre côté, nous avons utilisé une expression pour l'entropie vibrationnelle qui est différente de celle qui avait été utilisée dans le chapitre précédent. En fait, l'expression II.23 prend principalement en compte les modes situés à basses fréquences et néglige les modes optiques. Cependant, l'accès à l'entropie vibrationnelle totale nécessite d'écrire une expression, qui prend en considération le spectre phononique en entier, que l'on obtient en s'appuyant sur la statistique de Bose-Einstein. En effet, une quasi-particule de vibration "phonon" appartenant à la famille des bosons est

décrite par une fonction d'onde symétrique. Le postulat de symétrisation des fonctions d'onde implique que deux bosons peuvent se trouver dans le même état quantique (contrairement aux fermions) : il n'y a aucune restriction quant à l'occupation des états pour les bosons et donc les phonons. Si on considère les spectres en énergie ou le niveau  $i$  d'énergie  $\epsilon_i$  contient  $n_i$  phonons, la fonction de partition grand canonique pour l' $i$ ème niveau s'écrit :

$$z_i(\beta) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(n_i\epsilon_i - \mu n_i)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i}} ; \quad (\text{III.3})$$

Pour des particules indépendantes, la fonction de partition est le produit des fonctions de partition de bosons pour chaque niveau :

$$\mathcal{Z}(\beta) = \prod_i z_i(\beta) = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i}} \quad (\text{III.4})$$

où  $\beta = 1/k_B T$  et  $\mu$  est le potentiel chimique. Dans le cas général, le niveau  $i$  peut contenir plusieurs états ; il est alors dégénéré. Notons  $g_i$ , cette dégénérescence, la fonction de partition devient :

$$\mathcal{Z}(\beta) = \prod_i \left[ \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i}} \right]^{g_i} \quad (\text{III.5})$$

Le calcul du grand potentiel  $J$  donne :

$$J = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \frac{1}{\beta} \sum_i g_i \ln \left( 1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right) \quad (\text{III.6})$$

Tout comme les photons et de manière générale comme toutes les particules bosoniques qui véhiculent une interaction, le nombre de phonons (qui véhiculent la déformation élastique dans un milieu dense) dans le système n'est pas fixé et ne peut pas être contrôlé. Le potentiel chimique  $\mu$  est donc nul. Les dérivées partielles du grand potentiel  $J$  (ou de l'énergie libre  $F$  car  $\mu = 0$ ) permet de déterminer toutes les grandeurs thermodynamiques pertinentes, en particulier l'entropie vibrationnelle :

$$S_{\text{vib}} = -\frac{\partial J}{\partial T} = -\frac{\partial J}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = k_B \sum_i g_i \left[ -\ln \left( 1 - e^{-\beta\epsilon_i} \right) + \frac{\epsilon_i}{k_B T} \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}} \right] \quad (\text{III.7})$$

La résolution de l'oscillateur harmonique quantique, permet d'écrire que l'énergie d'un phonon sur le niveau  $i$  vaut  $\epsilon_i = \hbar\omega_i$  (en négligeant l'énergie du vide), où  $\omega_i$  est la pulsation propre associée au niveau  $i$ . Dans la limite d'un continuum en énergie, l'expression de l'entropie vibrationnelle  $S_{\text{vib}}$  peut s'écrire sous forme intégrale :

$$S_{\text{vib}} = k_B \int_0^{+\infty} g(\omega) d\omega \left[ -\ln \left( 1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) + \frac{\beta\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] \quad (\text{III.8})$$

Après le calcul de la différence d'entropie totale ( $\Delta S = \Delta S_{\text{vib}} + 1.6 k_B$ ), l'enthalpie libre est déduite à partir de la relation suivante :

$$\Delta H = T_{\text{eq}}^{\text{b}} \Delta S . \quad (\text{III.9})$$

où  $T_{\text{eq}}^{\text{b}}$  est la température d'équilibre du matériau massif fixée à 200K.

### III.2.3 Énergie de surface

Le calcul de l'énergie de surface se fera en utilisant deux expressions différentes. Dans une première partie, nous déterminerons une expression de l'énergie de surface en fonction de termes qui possèdent l'avantage d'être reliés à des quantités physiques accessibles expérimentalement. La deuxième expression est celle qui sera utilisée pour effectuer le calcul numérique de cette énergie de surface à partir des simulations de dynamique moléculaire réalisées sur la structure cubique à motifs octaédriques introduite dans le chapitre précédent.

#### Estimation d'ordre de grandeur à partir des données expérimentales

L'ordre de grandeur de l'énergie de surface peut être estimé à partir des données expérimentales en développant une théorie introduite dans la référence [164]. L'énergie de surface de chaque état de spin peut être calculée de la manière suivante : considérons un corps plan, au dessus duquel se trouve une coquille d'une épaisseur d'un atome. Nous supposons que la force entre le corps et la coquille est une fonction de la distance  $x$  séparant les deux domaines, elle est obtenue par dérivation du potentiel correspondant suivant cette direction :

$$F(x) = -\frac{dV_{LJ}}{dx} ; \quad (\text{III.10})$$

Nous rappelons que la force du potentiel de Lennard-Jones (LJ) entre le corps et la coquille est répulsive à petite distance, et attractive à grande distance, et que la distance d'équilibre est  $a$  pour laquelle :

$$F(a) = 0 = -\frac{dV_{LJ}}{dx}(a) \quad (\text{III.11})$$

Dans le but de séparer la coquille du corps pour trouver une énergie d'adhésion proportionnelle à l'énergie de surface, une force supérieure ou égale à la force d'attachement entre le corps et la coquille doit être appliquée dans le sens opposé. L'énergie correspondante par unité d'aire pour séparer la coquille est l'énergie de surface. Mathématiquement, l'énergie pour dissocier une liaison de type Lennard-Jones d'un paire d'atomes est définie comme étant l'intégrale de l'énergie entre la position d'équilibre  $a$  et l'infini :

$$|\delta w|_{a \rightarrow +\infty} = \int_a^{+\infty} F(x) dx = - \int_a^{+\infty} \frac{dV_{LJ}}{dx} dx = V_{LJ}(a) - V_{LJ}(+\infty) = V_{LJ}(a) ; \quad (\text{III.12})$$

où  $V_{LJ}(\infty)=0$ . En réalité, l'interaction de type Lennard-Jones devient négligeable lorsque la distance entre le cœur et la coquille devient supérieure à une distance critique de dissociation des deux sous-systèmes. L'énergie pour dissocier une interaction de type Lennard-Jones correspond au puits de potentiel d'énergie  $V_{LJ}(a)$ . L'énergie de surface est le travail par une unité d'aire nécessaire pour séparer la coquille, en d'autres termes, pour créer une surface :

$$\gamma = \frac{|\delta w|_{a \rightarrow \infty}}{dA} = \frac{V_{LJ}(a)}{dA} \quad (\text{III.13})$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface et  $dA$  l'aire de référence. L'énergie de surface est typiquement positive, car la création d'une surface coûte toujours de l'énergie.

D'autre part, le module de Young élastique peut être calculé en compressant la coquille d'une distance  $\delta x$ . La réponse du système à cette compression est une contrainte répulsive proportionnelle au module de Young qui s'écrit, après un développement de Taylor de la force à l'ordre un et l'injection de l'équation III.10, de la manière suivante :

$$\frac{F(a - \delta x)}{dA} = \frac{a}{dA} \frac{d^2V}{dx^2}(a) \frac{\delta x}{a} = Y \frac{\delta x}{a} \quad (\text{III.14})$$

où

$$Y = \frac{a}{dA} \frac{d^2V}{dx^2}(a) ; \quad (\text{III.15})$$

Par la suite, en divisant  $\gamma$  (Eq.III.13) par  $aY$ , on obtient le nombre adimensionnel suivant :

$$\frac{\gamma}{aY} = - \frac{V_{LJ}(a)}{a^2 \frac{d^2V_{LJ}}{dx^2}(a)} \quad (\text{III.16})$$

Après avoir calculé la dérivée seconde de l'expression du potentiel de Lennard-Jones, l'énergie de surface est déduite alors en fonction de  $Y$  et  $a$  :

$$\gamma = -aY \frac{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 - 1}{156 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 - 42} = \frac{1}{72} Y a \quad (\text{III.17})$$

où  $\sigma = 2^{-\frac{1}{6}}a$ . Dans la plupart des cas,  $a_{HS} > a_{BS}$  et  $Y_{HS} < Y_{BS}$ . Il est important de noter que, pendant le processus de clivage, deux surfaces équivalentes et identiques sont créées. Pour compter l'énergie d'une seule surface, l'équation précédente doit être multipliée par un facteur 1/2. Il vient :

$$\gamma = \frac{1}{144} Y a \quad (\text{III.18})$$

L'avantage de cette approche est l'estimation directe de l'énergie de surface à partir des données mécaniques et structurales accessibles expérimentalement. Cependant, les valeurs que nous obtiendrons de cette expression ne sont que d'ordre de grandeur. En effet, seules les méthodes numériques de dynamique moléculaire peuvent être pertinentes et quantitatives pour décrire, avec une bonne précision, les propriétés physico-chimiques de surface et d'interface et la stabilité des phases dans les nanomatériaux à transition de spin.

### Calcul de l'enthalpie de Gibbs de surface $\Delta G_s(L_z)$ à température nulle

En dynamique moléculaire, l'énergie d'une surface d'orientation arbitraire (hkl) est calculée à température nulle de la manière suivante :

$$\gamma_0 = \frac{E^{\text{II}} - E^{\text{I}}}{2A} \quad (\text{III.19})$$

où  $\Delta E = E^{\text{II}} - E^{\text{I}} > 0$  est l'excès d'énergie potentielle dans un système possédant deux surfaces (modèle II, revoir Fig.II.9b) par rapport au matériau massif sans surfaces (modèle I, revoir Fig.II.9a). Le facteur 1/2 est pris en compte pour compter l'énergie d'une seule surface. L'énergie de surface dépend du nombre de liaisons rompues et du nombre d'atomes à la surface et elle contribue dans l'énergie totale du système à travers une énergie de surface effective définie de la manière suivante :

$$\gamma_{eff}(L_z) = \alpha_s \gamma_0 ; \quad (\text{III.20})$$

où  $\alpha_s = N_s/N \approx 2/L_z$  est le facteur de forme d'une couche mince,  $N_s$  est le nombre de molécules de surface, et  $N = N_b + N_s$  est le nombre total de molécules. Ainsi, la différence d'enthalpie libre par molécule liée à la création des surfaces dans une couche mince est :

$$\Delta G_s(L_z) = \gamma_{eff}^{HS} a_s^{HS} - \gamma_{eff}^{BS} a_s^{BS} ; \quad (\text{III.21})$$

avec  $a_s = l^2$  est l'aire de la cellule unité élémentaire de la surface (voir le carré rouge dans la figure II.9b).

### Calcul de l'enthalpie de Gibbs de surface $\Delta G_s(L_z, T)$ à une température non-nulle

L'énergie libre de surface (en Joule) dépendante de la température peut être écrite de la manière suivante :

$$F^s(T) = F_0^s - T S_{loc}^s ; \quad (\text{III.22})$$

avec  $F_0^s$  est l'énergie libre de surface à  $T=0\text{K}$ .  $S_{loc}^s$  est l'entropie locale de surface obtenue dans les deux états de spin lorsque l'épaisseur d'une couche mince vaut presque la taille d'une surface, c'est-à-dire à  $L_z \approx 1$  nm. Elle s'écrit de la façon suivante :

$$S_{loc}^s = \lim_{L_z \rightarrow 1} S_N^s(L_z) ; \quad (\text{III.23})$$

En divisant l'énergie libre de surface par l'unité d'aire élémentaire correspondante ( $a_s$ ), on obtient l'énergie de surface (en  $\text{J/m}^2$ ) en fonction de la température :

$$\gamma(T) = \gamma_0(T=0) - \frac{S_{loc}^s}{a_s} T = aT + b ; \quad (\text{III.24})$$

avec  $a = S_{loc}^s/a_s$  est une pente négative de la fonction linéaire en température. L'énergie de surface effective à une température non nulle est alors :

$$\gamma_{eff}(L_z, T) = \alpha_s \left( \gamma_0 - \frac{S_{loc}^s}{a_s} T \right) ; \quad (\text{III.25})$$

Cette expression sera injectée dans Eq.III.21 pour obtenir la différence d'enthalpie libre de surface  $\Delta G_s(L_z, T)$  dépendante de la taille et de la température.

### III.2.4 Élasticité d'interface

#### Calcul de l'enthalpie de Gibbs de l'interface HS/BS ( $\Delta G_{int}(L_z)$ )

Dans la section précédente, nous avons présenté différentes approches (analytique et numérique) qui permettent d'accéder à l'énergie de surface dont l'origine est essentiellement la présence de liaisons dites pendantes. Ces calculs ont été effectués en supposant que les systèmes HS et BS sont complètement homogènes et qu'aucune fraction résiduelle HS (resp. BS) ne peut exister dans le système BS (resp. HS). Cependant, les expériences montrent que les transitions de spin ne sont jamais complètes et qu'une fraction résiduelle HS subsiste toujours en surface d'un matériau d'état BS (voir Fig.III.1a). De même, une fraction résiduelle BS peut subsister en surface d'un matériau d'état HS (voir Fig.III.1b). Une interface HS/BS est alors formée entre les deux états de spin où la différence de paramètres de mailles, engendre des contraintes mécaniques qui peuvent jouer un rôle primordial dans les propriétés de transition. Leurs études s'avèrent avoir d'autant d'importance que les énergies de surface.

L'étude des propriétés mécaniques d'interface peut être faite de la manière suivante : considérons les milieux semi-infinis  $\mathcal{A}=\{\text{BS}; \text{HS}\}$  de domaine  $[z_A, z_0]$ , où  $z_A$  et  $z_0$  sont deux points situés à la surface. La variation de l'énergie élastique totale liée à une déformation infinitésimale  $\delta\varepsilon_{ij}(z)$  à l'interface HS/BS (voir Fig. III.1c) s'écrit :

$$\delta w = \int_V \sigma_{ij}(z) \delta\varepsilon_{ij}(z) dV \quad (\text{III.26})$$

où  $V$  est le volume de la boîte de simulations sur lequel les contraintes interfaciales sont exercées. L'énergie élastique en excès de l'interface est définie comme étant la soustraction de l'énergie élastique totale du système en présence de l'interface par l'énergie totale du matériau massif (sans surfaces et interfaces) [129] :

$$\delta w^{\text{int}} = \int_V \sigma_{ij}(z) \delta\varepsilon_{ij}(z) dV - \sigma_{ij}^{\text{b}} \delta\varepsilon_{ij}^{\text{b}} V^{\text{b}}. \quad (\text{III.27})$$

En décomposant les tenseurs en composantes parallèles et perpendiculaires à l'interface,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{\parallel} + \sigma_{ij}^{\perp}$  et  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{\parallel} + \varepsilon_{ij}^{\perp}$ , nous obtenons

$$\delta w^{\text{int}} = \int_V \sigma_{ij}^{\parallel}(z) \delta\varepsilon_{ij}^{\parallel}(z) dV - \sigma_{ij}^{\text{b}\parallel} \delta\varepsilon_{ij}^{\text{b}\parallel} V^{\text{b}} + \int_V \sigma_{ij}^{\perp}(z) \delta\varepsilon_{ij}^{\perp}(z) dV - \sigma_{ij}^{\text{b}\perp} \delta\varepsilon_{ij}^{\text{b}\perp} V^{\text{b}}. \quad (\text{III.28})$$

On utilise ensuite les conditions d'équilibre mécanique (en l'absence de forces volumiques) et la cohérence lors d'une déformation infinitésimale de la surface pour écrire

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{ij}^{\parallel}(z) &= \delta\varepsilon_{ij}^{\text{b}\parallel}, \\ \sigma_{ij}^{\perp}(z) &= \sigma_{ij}^{\text{b}\perp} = \sigma_{ij}^{\text{vide}} = 0. \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

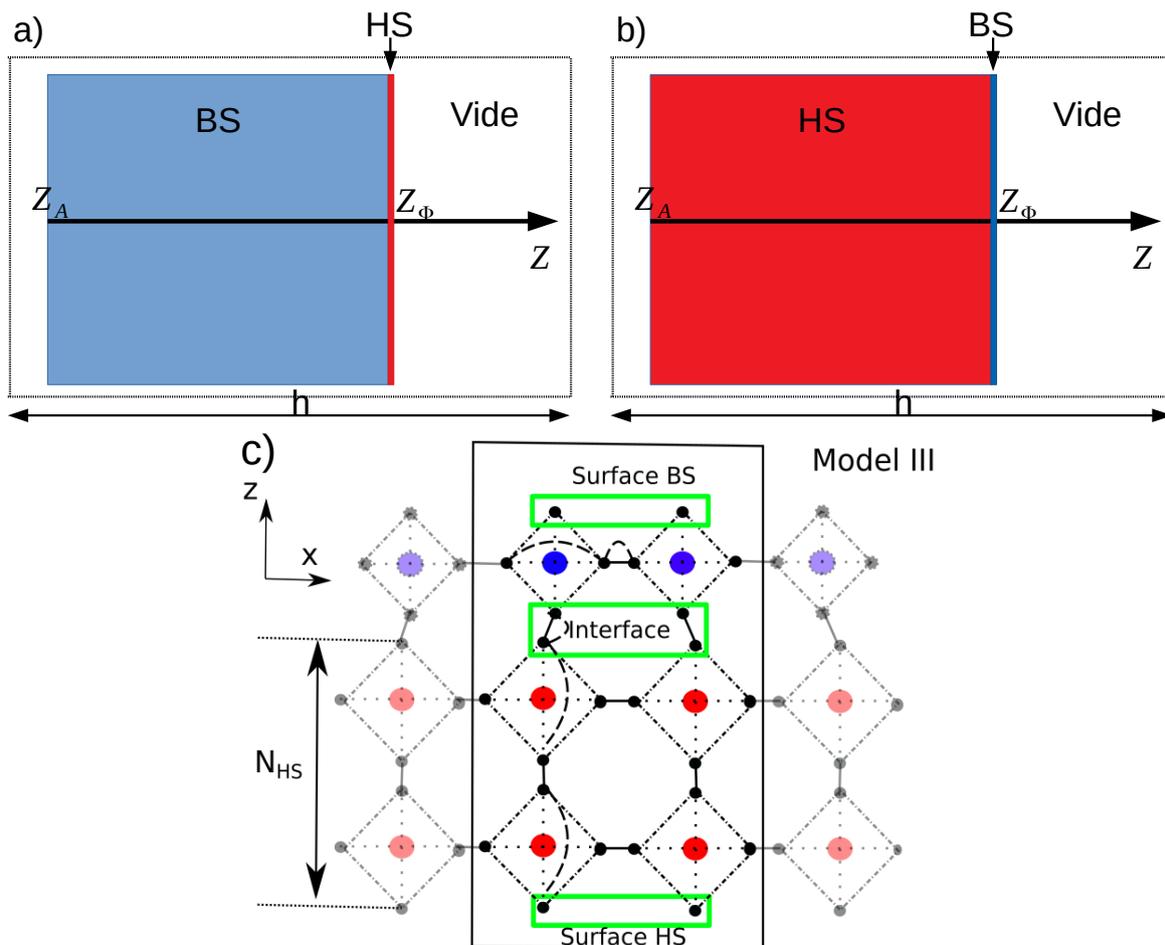


FIGURE III.1 – **a)** Représentation schématique d'un système BS composé de multicouches BS et d'une mono-couche de fraction résiduelle HS en surface. Le nombre de couches BS varie avec la taille, alors qu'au contraire, le nombre de molécules HS à la surface reste constant. **b)** Système HS composé de multicouches HS et d'une mono-couche de fraction résiduelle BS en surface. **c)** Représentation à l'échelle atomique de la figure **b)**. Le nombre de couches HS ( $N_{HS}$ ) varie avec la taille, alors que le nombre de couche BS demeure constant :  $N_{BS} = 1$ . A l'interface HS : le désaccord de paramètres de mailles entre les deux sous-systèmes génère des contraintes résiduelles parallèles aux plans de l'interface. A la surface HS, une énergie de surface existe due aux liaisons HS rompues, calculée dans la section III.2.3. La somme des contraintes d'interface et de l'énergie de surface peut affecter la phase HS et donc la stabilité des phases lorsque la dimension du matériau est du même ordre de grandeur que la portée du champ élastique de l'interface. L'interface HS/BS peut être vue comme une interface substrat/matériau SCO.

En insérant ces conditions dans l'équation III.28, on obtient :

$$\delta w^{\text{int}} = A \delta e_{ij}^{\parallel} s_{ij}, \quad (\text{III.30})$$

où  $s_{ij}$  est la quantité en excès de la composante parallèle du tenseur des contraintes

du matériau massif, étant homogène à un rapport d'énergie sur une surface :

$$s_{ij} = \frac{1}{A} \left[ \int_V \sigma_{ij}^{\parallel}(z) dV - \sigma_{ij}^{\text{b}\parallel} V^{\text{b}} \right] \quad (\text{III.31})$$

Ce tenseur caractérise la réponse du système à une déformation élémentaire effectuée dans le plan de l'interface, à nombre d'atomes constant. Il est important de mentionner que le tenseur  $s_{ij}$  correspond à la contrainte résiduelle emmagasinée dans le plan de l'interface et ne doit pas être confondue avec la surpression de Laplace existant dans un cristal courbe. Dans ce dernier cas, la composante normale du tenseur des contraintes  $\sigma_{zz}$  n'est plus nulle et suit l'équation de type Young-Laplace appelée pour une interface solide l'équation de Gibbs-Thompson. Tant que nous avons affaire à une surface plane libre, seule une contrainte d'interface tangentielle est attendue. Cette condition est remplie pour des petites déformations, en particulier pour des petits désaccords de paramètre de maille notés  $m$ . En effet, pour de grands  $m$ , la couche mince se plie et une déflexion peut alors être observée. La contrainte d'interface doit alors être compensée par des contraintes de cisaillement massif, l'équilibre mécanique n'est pas forcément atteint et la loi de Hooke n'est plus valable. Cette situation sort du cadre de ce travail et fera l'objet d'investigations ultérieures car le formalisme ci-dessus doit être modifié.

Une autre grandeur importante est le tenseur de déformation d'interface,  $e_{ij}$ , qui correspond à la quantité en excès du tenseur de déformation du matériau massif. C'est un tenseur ayant l'unité d'une longueur. Il s'écrit :

$$e_{ij} = \frac{1}{A} \left[ \int_V \epsilon_{ij}^{\parallel} dV - \epsilon_{ij}^{\text{b}\parallel} V^{\text{b}} \right] . \quad (\text{III.32})$$

En pratique, la contrainte interfaciale est calculée numériquement en utilisant la méthode de minimisation du gradient conjugué [167] qui permet au système d'atteindre un équilibre mécanique partiel :

$$\bar{s}_{ij}(m) = h \bar{\sigma}_{ij}(m) ; \quad (\text{III.33})$$

où  $h$  est la hauteur de la boîte de simulation le long de l'axe  $z$  (voir Fig. III.1 a) et b), et  $\bar{\sigma}_{ij}(m)$  est la contrainte d'interface résiduelle moyenné spatialement, qui dépend du désaccord de paramètre de maille à l'interface  $m$ . Ensuite, une contrainte d'interface effective peut être introduite de la manière suivante :

$$\bar{s}_{eff}(L_z, m) = \sum_i \sum_j \bar{s}_{ij}(m) \epsilon_{ij}^{\parallel} ; \quad (\text{III.34})$$

Enfin, la contribution élastique interfaciale à la différence d'enthalpie libre de Gibbs par molécule peut être déterminée :

$$\Delta G_{\text{int}}(L_z, m) = a_I \left[ \bar{s}_{eff}^{\text{HS}} - \bar{s}_{eff}^{\text{BS}} \right] . \quad (\text{III.35})$$

où  $a_I = (a_s^{\text{BS}} + a_s^{\text{HS}})/2$  est l'aire élémentaire moyenne de l'interface HS/BS. Ces grandeurs seront caractérisées dans nos simulations atomiques de surface/interface (100) du système cubique à motifs octaédrique.

### III.3 Énergie de surface : Estimation d'ordre de grandeur

L'ordre de grandeur de l'énergie de surface des matériaux à transition de spin peut être calculé en utilisant l'équation III.18. L'avantage de cette approche est l'estimation directe de l'énergie de surface à partir des données expérimentales, telles que le module de Young ( $Y$ ) et le paramètre de maille ( $a$ ) (ici  $Y$  est égale au module de bulk isostatique  $B$  pour un coefficient de Poisson  $\nu = 1/3$  [165]). La référence [165] donne une liste exhaustive des composés SCO dont les propriétés élastiques ont été déterminées expérimentalement. A l'exception du composé  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ , relativement très mou en raison de l'existence de chaînes alkyles, le module de bulk isostatique est compris entre 9 – 14 GPa pour la plupart des composés à transition de spin, malgré leurs différences structurales parfois très importantes [165]. Le tableau III.1 montre la liste des composés à transition de spin que nous avons sélectionnée. Leurs modules de bulk ont été extraits à partir des mesures (NIS) et/ou en ajustant les courbes Pression-Volume obtenues par la technique de diffraction de rayon X (XRD) [165, 79, 166]. Concernant les paramètres de mailles de ces composés dans les états BS et HS, ceux-ci sont des valeurs moyennes des paramètres de maille extraits par la technique (XRD) suivant les trois directions de l'espace.

Composés	$B_{HS}$ (GPa)	$B_{BS}$ (GPa)	$a_{HS}$ (Å)	$a_{BS}$ (Å)
$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$	9.3	12.2	13.6	13.03
$\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$	8.3	11.2	13.42	13.22
$\text{Fe}(\text{pyrazine})(\text{Ni}(\text{CN}))_4$	10.4	13.5	7.25	7.04
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2(\text{phen}))$	4.7	5.2	11.24	11.04

TABLE III.1 – Propriétés structurales et mécaniques extraites des références [165, 79, 166].

Les valeurs des énergies de surface obtenues dans les deux états de spin sont représentées sur la figure III.2. Dans l'état BS, les valeurs de l'énergie de surface sont comprises entre 0.04 et 0.12 ( $\text{J}/\text{m}^2$ ), alors que dans l'état HS, les énergies de surface varient entre 0.037 et 0.09 ( $\text{J}/\text{m}^2$ ), avec une différence  $\Delta\gamma = \gamma_{HS} - \gamma_{BS}$  entre -0.002 et -0.03 ( $\text{J}/\text{m}^2$ ). Les valeurs de l'énergie de surface suivent les valeurs des modules de bulk isostatique dans les deux états de spin. Plus ce dernier est grand, plus l'énergie de surface est élevée. Il est important de mentionner qu'une grande différence d'énergie de surface entre les deux états de spin ne produira pas nécessairement une modification importante de la température de transition, car cette dernière dépend de l'énergie de surface qui est définie comme le produit de l'énergie de surface par la surface elle-même. Les valeurs absolues de l'énergie de surface ainsi que leurs différences seront utiles pour une comparaison ultérieure avec des valeurs quantitatives des énergies de surfaces qui seront extraites numériquement par dynamique moléculaire.

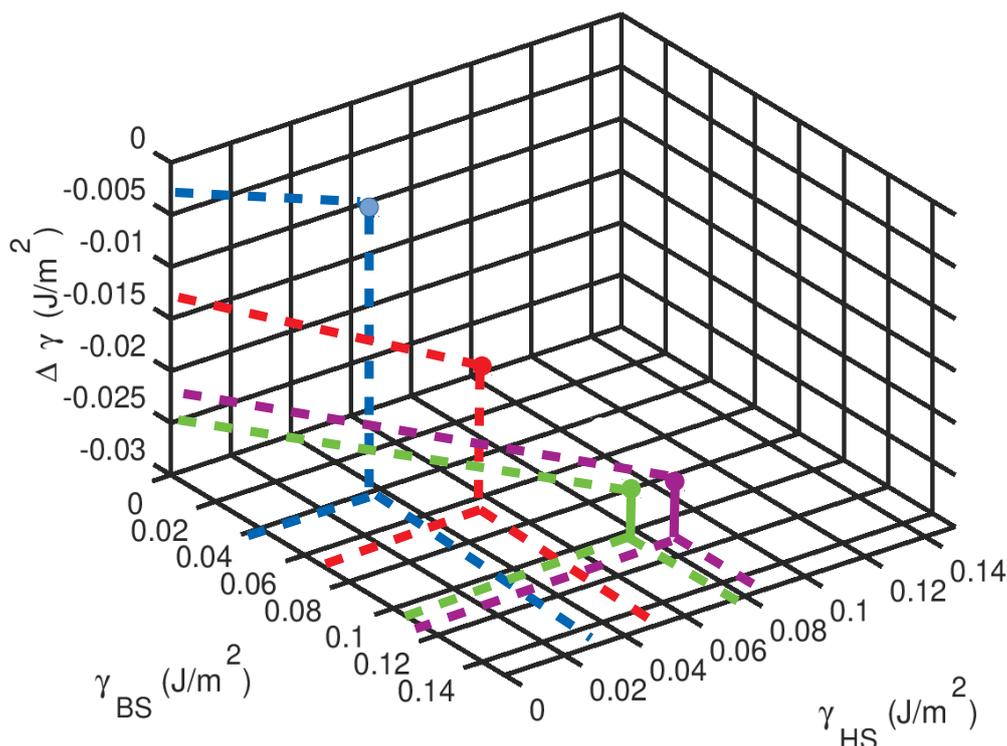


FIGURE III.2 – Estimation des énergies de surface entre les deux états de spin en utilisant l'équation III.18 pour les composés :  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  (disque violet),  $\text{Fe(Btz)}_2(\text{NCS})_2$  (disque vert),  $\text{Fe(pyrazine)(Ni(CN))}_4$  (disque rouge),  $\text{Fe(H}_2\text{B(pz)}_2(\text{phen}))$  (disque bleu).

### III.4 Application à la structure cubique à motifs octaédriques

Dans cette partie, nous allons étudier la dynamique de réseau de la structure cubique à motifs octaédriques correspondant au cas du matériau massif introduit dans le chapitre précédent, afin d'extraire les propriétés mécaniques et thermodynamiques utiles pour discuter la stabilité des phases. L'énergie de surface solide-vide due aux liaisons pendantes ainsi que la contrainte d'interface solide-solide sont également calculées pour la même structure. Les effets de surface, de l'isotropie et de l'anisotropie des contraintes d'interface sur la stabilité des phases seront discutés en utilisant un modèle nanothermodynamique.

#### III.4.1 Calculs des propriétés mécano-thermodynamiques du matériau massif

L'étude de la stabilité des phases nécessite d'extraire des informations sur les propriétés thermodynamiques et mécaniques du matériau massif à partir de la dynamique du réseau. Dans les deux états de spin, la densité d'états vibrationnels totale a été calculée pour une couche mince de taille 13 nm (2500 octaédres) en utilisant le modèle

I. (revoir Fig.II.9a pour plus de détails sur le modèle I.) Cette épaisseur s'est avérée suffisamment importante pour modéliser les propriétés vibrationnelles d'un matériau massif. Outre les modes d'élongation (Me-L) observés dans les (vDOS) partiels (*cf.* chapitre II), nous notons l'existence de deux pics situés à  $E = 40$  meV et  $E = 60$  meV à l'état BS (resp.  $E = 36$  meV et  $E = 48$  meV à l'état HS) qui correspondent aux modes de vibration ligand-ligand au sein des octaèdres. Comme discuté précédemment, aucun changement drastique de forme n'a pu être mis en évidence lorsque l'on compare les densités d'états vibrationnels BS et HS, en désaccord avec l'observation expérimentale, mais en cohérence avec les hypothèses théoriques faites dans ce travail. En effet, dans les systèmes réels, lors du changement d'état de spin, la molécule ne change pas seulement son volume moléculaire, mais aussi sa forme, conduisant à des différences plus importantes de vDOS entre les deux états de spin. Dans ce travail, seule l'expansion volumique de l'octaèdre lors d'une transition BS à HS est prise en compte.

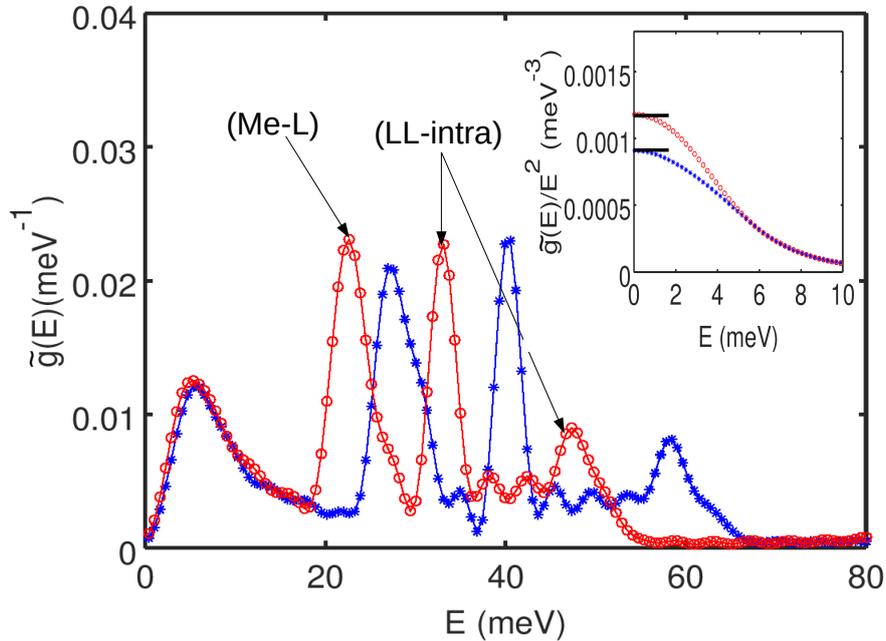


FIGURE III.3 – Densités d'états vibrationnels totales dans l'état HS (cercles rouges) et BS (étoiles bleues). Figure insérée :  $\tilde{g}(E)/E^2$  en fonction de  $E$  pour les deux états de spin. La partie  $E = [0 - 1]$  meV (lignes noires) correspond au domaine de validité de l'approximation de Debye [86].

Le calcul de la (vDOS) totale nous permet d'extraire des quantités thermodynamiques à partir de la statistique de Bose-Einstein, telles que l'entropie vibrationnelle, qui vaut approximativement dans les deux états de spin ( $S_{vib}^{BS} = 108.5 k_B$ ,  $S_{vib}^{HS} = 117.2 k_B$ ). Nous avons également ajouté la différence d'entropie électronique ( $= 1.6 k_B$ ) à la contribution vibrationnelle pour remonter à l'entropie totale du système ( $\Delta S = \Delta S_{vib} + \Delta S_{el}$ ). Les résultats sont résumés dans (Tab. III.2). Il est important de noter que la différence d'entropie vibrationnelle ( $\approx 72.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) est en bon accord avec les mesures calorimétriques, qui se situent entre  $35\text{-}80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  pour

	BS	HS	HS-BS
$l$ (Å)	5	5.2	0.2
$A$ (Å <sup>2</sup> )	2500	2704	204
$a_s$ (Å <sup>2</sup> )	25	27.04	2.04
$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	1804.8	1604.5	-200.3
$S_{\text{vib}}$ ( $k_B$ )	108.5	117.2	8.7
$S_{\text{el}}$ ( $k_B$ )	0	1.6	1.6
$S$ ( $k_B$ )	108.5	118.8	10.3
$H$ (kJ/mol)	-	-	14.4
$v_D$ (m/s)	1778	1694	-84
$B$ (GPa)	7.6	6.1	-1.5

TABLE III.2 – Résumé des propriétés structurales, thermoélastiques et mécaniques du matériau massif dans les deux états de spin.

les composés SCO [44, 45, 46, 88]. De même, la valeur obtenue pour la différence d'enthalpie totale ( $\Delta H = 14.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) correspond aux mesures expérimentales (10-20  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ). De la partie basses fréquences du spectre (vDOS), les vitesses du son de Debye qui caractérisent les propriétés mécaniques du film mince ont été extraites par l'interpolation de  $\tilde{g}(E)/E^2$  entre 0-1 meV (voir la figure insérée III.3) [86]. La masse résonante utilisée dans l'expression de  $v_D$  est la masse effective des ligands et du centre métallique dans la maille élémentaire :  $\tilde{m} = 6M_{Me}M_L/(M_{Me} + 6M_L)$ . Il en découle une variation relative de  $v_D$  entre l'état HS et BS et des valeurs absolues pour les deux états de spin en bon accord avec les valeurs obtenues à partir des mesures NIS [21, 19, 87]. Par conséquent, la rigidité de la couche mince représentée par les modules de Bulk et d'Young est réaliste pour les complexes moléculaires (SCO) [165].

### III.4.2 Modélisation des énergies de surfaces (100)

#### Quel plan de surface (hkl) doit-on choisir ?

Avant toute investigation théorique des énergies de surfaces et des contraintes d'interface, il est parfaitement raisonnable de se poser la question quant à la forme et la structure de surface que le système va favoriser par rapport aux autres. En effet, pour le système cubique à motifs octaédriques, il y a deux façons de créer une surface de même orientation  $\{100\}$  (voir Fig.III.4). En effet, il est possible de générer une surface dont la maille élémentaire ne contient qu'un ligand ou un centre métallique entouré de deux ligands (L-Me-L). Ces deux types de surface auront bien évidemment des propriétés énergétiques et vibrationnelles différentes du fait de la différence de densité et de nature des atomes surfaciques (les effets des surfaces monoatomique et polyatomique sur les propriétés vibrationnelles ont été discutés dans le chapitre précédent). La détermination de la structure de surface dont les propriétés cristallographiques sont les plus favorables nécessite une étude comparative des énergies de surfaces de ces deux structures planaires. La surface choisie est celle qui minimise l'énergie totale ou la différence d'enthalpie de Gibbs. D'un point de vue expérimentale, une surface d'ions et de ligands ne peut exister dans sa forme initiale que lorsque les ions se lient à des

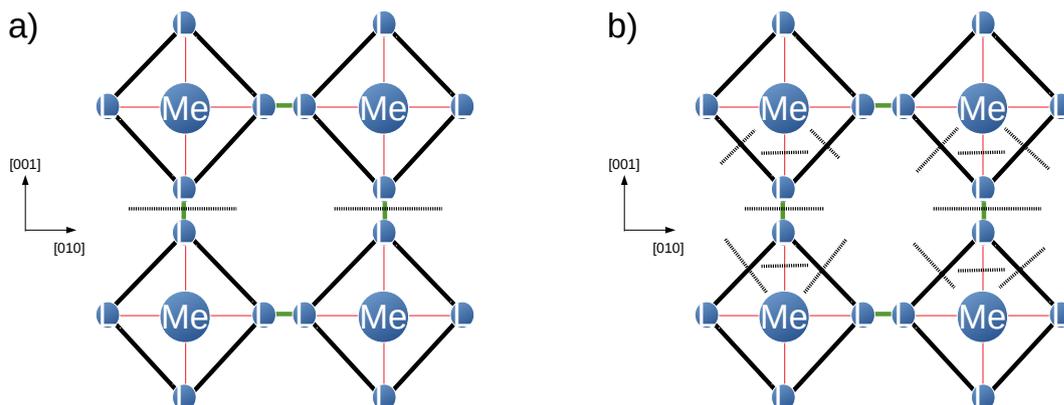


FIGURE III.4 – Deux possibilités pour créer une surface de même orientation  $\{100\}$  : **a)** une surface monoatomique de ligands est créée en dissociant les liaisons intermoléculaires (ligne pointillée), **b)** une surface triatomique de ligands et de centres métalliques (L-Me-L) en dissociant les liaisons inter-, intra-moléculaires et Me-L.

adatoms de l'environnement extérieur pour minimiser l'énergie de surface. D'un point de vue théorique, la surface qui minimise l'énergie totale du système est celle dont le coût en énergie le plus faible. Par conséquent, d'après la figure III.4b, une surface constituée de ligands et de centres métalliques (L-Me-L) ne pourrait pas exister car elle nécessite de couper, en plus de liaisons intermoléculaires, les liaisons intramoléculaires (Me-L) et (L-L-intra), alors qu'une surface de ligands nécessite de couper uniquement que des liaisons intermoléculaires. Le coût en énergie de la surface triatomique (L-Me-L) est par conséquent beaucoup plus élevé que la surface monoatomique constitué par un unique ligand. On a alors l'inégalité suivante :

$$\gamma_0^L < \gamma_0^{L-Me-L} . \quad (\text{III.36})$$

Le système favorise donc la surface de ligands que l'on choisie par la suite pour étudier les propriétés de surface et d'interface des nanomatériaux à transition de spin.

### Énergies de surfaces (100) dans les deux états de spin à $T=0$ K

Le calcul de l'énergie de surface liée à l'existence de liaisons pendantes, nécessite l'évaluation de l'excès d'énergie potentielle dans un système à surfaces libres (modèle II) par rapport au matériau massif sans surfaces (modèle I) correspondant. Les simulations de dynamique moléculaire montrent une augmentation linéaire de l'énergie potentielle dans les deux systèmes (massif et à surfaces libres) en augmentant la taille dans les deux états de spin (voir Fig.III.5), avec un excès d'énergie potentielle indépendant de la taille  $\Delta E = E^{\text{II}} - E^{\text{I}} = 573.39$  (resp. 554.75) kcal/mol dans l'état BS (resp. HS). En utilisant l'équation III.19, l'énergie de surface dans les deux états de spin peut être calculée en divisant  $\Delta E$  par deux fois les aires de surfaces  $A$  données dans le tableau III.2. Il en découle des énergies de surfaces indépendantes de la taille dans les deux états de spin, avec  $\gamma_0^{\text{BS}} = 79$  et  $\gamma_0^{\text{HS}} = 71$  (mJ/m<sup>2</sup>) (voir Fig.III.6a). De plus, les énergies de surface dans les deux états de spin ont été estimées en utilisant une

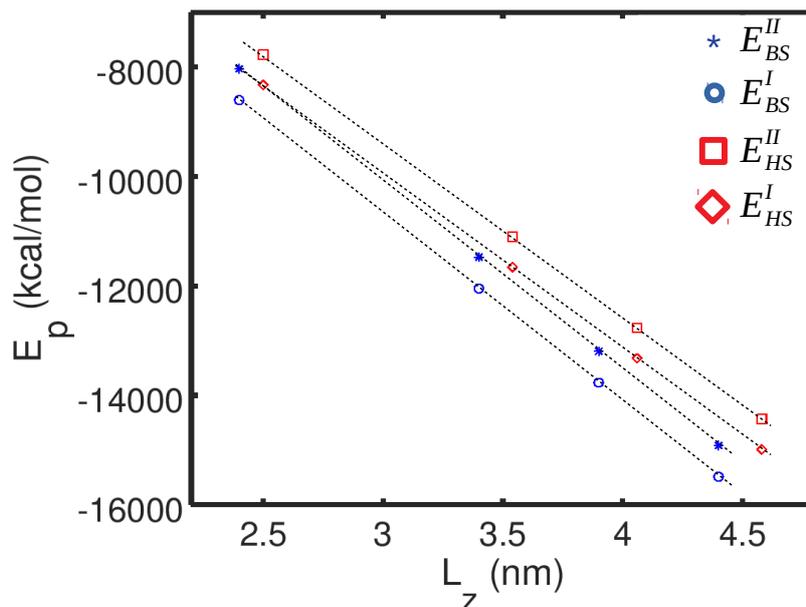


FIGURE III.5 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction de la taille pour les deux systèmes, massif (modèle I) et à surfaces libres (modèle II), dans les deux états de spin.

approche analytique basée sur la méthode des liaisons coupées (voir Annexe.B.4) et peut être considérée comme une interprétation physico-chimique de l'énergie de surface à l'échelle de la liaison. Cette approche consiste à estimer l'énergie de dissociation à  $T = 0$  K des liaisons qu'il faut rompre pour créer une surface ayant une certaine orientation cristallographique. La valeur obtenue à partir de cette expression analytique est très similaire à celles extraites des simulations de dynamique moléculaire. Ce résultat démontre la précision de la méthode numérique "slab" pour la détermination des quantités de surfaces et d'interfaces. Évidemment, si la structure et la topologie de la surface sont le résultat d'un chemin réactionnel chimique et structural trop compliqué, seules les méthodes numériques seront pertinentes.

### Énergies de surfaces (100) dans les deux états de spin à T non nulle

Dans la section précédente, nous avons pu calculer les énergies "locales" de surfaces dans les deux états de spin à température nulle. Alors que cette quantité montre une indépendance par rapport à la taille, elle est cependant dépendante de la température des matériaux. En effet, les liaisons entre atomes se ramollissent sous l'effet d'un champ thermique. En conséquence, il coûte énergiquement moins chère de créer une surface (cliver un matériau par rupture des liaisons) pour un matériau soumis à une température élevée (proche de la fusion du solide par exemple) que pour un matériau soumis à une température négligeable (dans notre cas, par rapport à la température de Debye). Rappelons que l'énergie de surface est définie comme le travail par unité de surface nécessaire pour créer une surface. Celle-ci doit donc diminuer avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, l'excès d'énergie potentielle  $\Delta E$ , proportionnelle à l'énergie de surface, doit diminuer en réaction à une augmentation

d'un excès entropique en surface. Ce dernier, nommée par la suite entropie locale de surface, détermine alors l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la température. Ainsi, le calcul de l'énergie de surface à température non nulle pour le système cubique à motifs octaédriques nécessite d'estimer principalement les entropies locales de surfaces en ajustant les courbes  $S_N^s(L_z)$  (voir Fig.II.12c) par des lois de puissances. Celles-ci s'écrivent dans les deux états de spin de la manière suivante :

$$\begin{cases} S_{\text{BS}}^s(L_z) = \frac{0.06}{L_z} (k_B) ; \\ S_{\text{HS}}^s(L_z) = \frac{0.255}{L_z^2} - \frac{0.016}{L_z} (k_B) ; \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

L'entropie locale de surface est obtenue lorsque l'épaisseur du système est l'équivalent de la taille d'une surface, i.e. à  $L_z \approx 1$  nm. Il en découle une entropie de surface dans la phase BS ( $S_{\text{BS,loc}}^s = 0.06 \pm 0.002 (k_B)$ ) plus petite que celle de la phase HS ( $S_{\text{HS,loc}}^s = 0.24 \pm 0.002 (k_B)$ ). Ce résultat n'est pas surprenant puisque la phase HS est plus molle que la phase BS, permettant aux atomes de surface de vibrer avec une plus grande amplitude. Il en résulte un nombre plus important de modes vibrationnels dans l'état HS que BS. L'injection de ces valeurs dans l'expression III.24 nous permet de tracer les courbes des énergies de surfaces en fonction de la température (voir Fig.III.6b). En raison d'une entropie de surface plus élevée dans la phase HS, l'énergie de surface

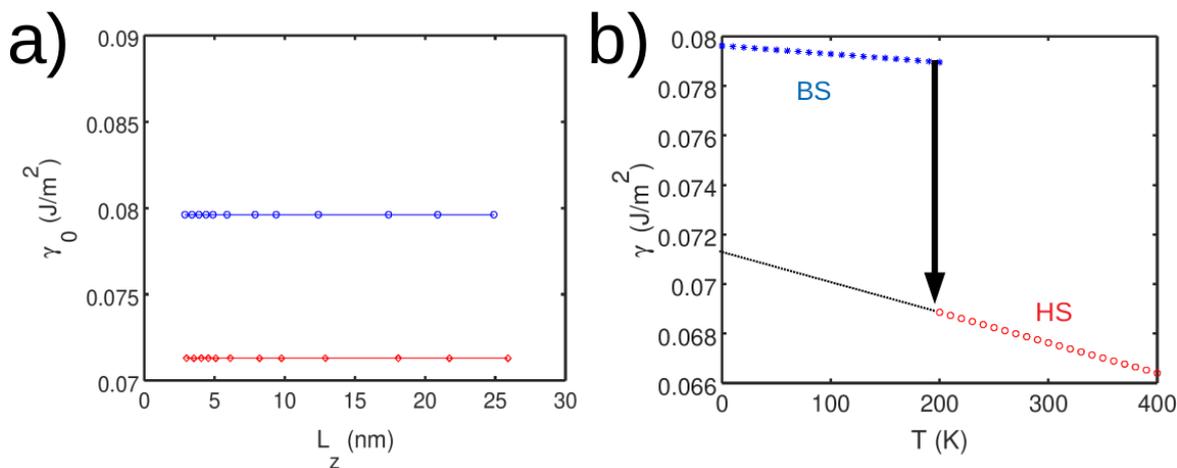


FIGURE III.6 – Évolution de l'énergie de surface : **a)** en fonction de l'épaisseur du film mince, simulée par dynamique moléculaire, dans l'état HS (cercles rouges) et BS (cercles bleus). Les lignes correspondent à l'expression analytique (voir Annexe.B.4), qui se superpose parfaitement avec les valeurs numériques obtenues par dynamique moléculaire, **b)** en fonction de la température dans les deux états de spin. La température de transition est à 200 K.

dans cet état subit une diminution relativement plus grande atteignant 0.069 (J/m<sup>2</sup>) à une température proche de l'ambiante ( $T=200$ K), alors que dans l'état BS, l'énergie de surface atteint presque 0.079 (J/m<sup>2</sup>) à la même température. Dans les deux cas, l'application de la température diminue l'énergie de surface de 1 à 2 (mJ/m<sup>2</sup>) avec une

variation négligeable de la différence des énergies de surface relativement par rapport à la valeur obtenue à température nulle. Dans ces conditions et pour ce système spécifique, l'approximation  $\gamma_0 = \gamma(T)$  reste valable dans le domaine de températures que nous avons exploré avec nos simulations de dynamique moléculaire (100-300K).

En conséquence, la différence d'énergie de surface à température nulle entre les deux états de spin peut déterminer, avec une bonne précision, la stabilité de phase de la structure cubique à motifs octaédriques à une échelle nanométrique. Nous adoptons ces valeurs à  $T=0$  K par la suite pour effectuer une étude comparative avec d'autres matériaux et pour discuter de la stabilité des phases dans les nanomatériaux à transition de spin. Expérimentalement, on s'attend à ce que les valeurs d'entropie de surface soient plus importantes, conduisant à une variation davantage significative de l'énergie de surface avec la température. En effet, dans ce travail, l'entropie de surface est attribuée uniquement à l'existence de liaisons pendantes, alors qu'en réalité d'autres phénomènes, telles que le désordre configurationnelle et la présence d'interfaces semi-cohérentes ou incohérentes sont également présents et peuvent contribuer largement à l'augmentation d'entropie.

### Comparaison d'énergie de surface numérique avec d'autres matériaux

À notre connaissance, les deux valeurs de  $\gamma_0$  dans ce travail constituent des premières estimations de l'énergie de surface dans les matériaux à transition de spin. À ce jour, aucune mesure d'énergie de surface n'a été réalisée sur les nanomatériaux à transition de spin et les données expérimentales concernant les propriétés de surface des matériaux moléculaires et des complexes organométalliques sont quasi inexistantes. Il est néanmoins intéressant de comparer ces valeurs numériques avec des valeurs expérimentales obtenues pour des matériaux organiques et polymériques, avec la tension de surface des liquides, mais aussi avec les énergies de surface que nous avons précédemment estimées pour différents composés à transition de spin. Par exemple, les énergies de surface de matériaux polymériques tels que Polytétrafluoroéthylène (PTFE), le poly(méthacrylate de méthyle)(PMMA) et polychlorure de vinyle (PVC), valent respectivement de  $\approx 20, 35, 40$  mJ/m<sup>2</sup> à température ambiante [175]. Le matériau moléculaire du chlorure de sub-phthalocyanine de bore (SubPc) a une énergie de surface d'environ 48 mJ/m<sup>2</sup> [176]. La tension superficielle ou l'énergie de surface est une manifestation des forces intermoléculaires et est liée à d'autres propriétés dérivées des forces intermoléculaires telles que le module d'Young ou la vitesse du son. Ceci est mis en évidence par les méthodes des liaisons rompues : l'énergie de surface a une dépendance linéaire avec l'énergie de cohésion des liaisons ainsi qu'avec le module d'Young de ces matériaux. Les modules d'Young du PTFE, PMMA, PVC et du subPc valent respectivement 0.5, 2, 3 et 5 GPa. La correspondance de  $Y$  avec  $\gamma_0$  est en effet évidente : plus le matériau est rigide, plus l'énergie de surface est élevée. Le module d'Young de la structure simulée est de l'ordre de 6-8 GPa, soit environ le double du module d'Young des matériaux polymériques précédemment cités. L'énergie de surface devrait être près du double de celle du PVC soit 75-80 mJ/m<sup>2</sup>, en bon accord avec les résultats numériques provenant des simulations MD (la comparaison est possible à condition que les densités de ces différents matériaux soient très proches les unes des autres) . Un autre exemple concerne le cas de l'eau. La vitesse du son de l'eau à température ambiante est de 1500 m.s<sup>-1</sup> à comparer avec les vitesses du son extraites

des spectres vDOS de la structure simulée (voir Tab.III.2). A température ambiante, la tension superficielle de l'eau est d'environ  $73 \text{ mJ/m}^2$ , une valeur légèrement inférieure à l'énergie de surface obtenue dans ce travail qui démontre une fois encore la cohérence des résultats obtenus dans ce travail. Dans l'ensemble, les différentes études des propriétés structurales et mécaniques des matériaux SCO ont montré que les modules de bulk et de Young de ces matériaux bistables se situent dans la plage de valeurs  $4 - 13 \text{ GPa}$ . Selon l'analyse faite ci-dessus, les énergies de surface des matériaux SCO devraient se situer entre  $30$  et  $120 \text{ mJ/m}^2$ .

### Effets d'énergies de surfaces (100) sur la stabilité des phases

Après avoir calculé les énergies de surface  $\gamma_0$ , la différence de l'enthalpie libre de surface  $\Delta G_s$  entre les deux états de spin peut être déterminée en utilisant l'équation III.21. De plus, les différences d'enthalpie  $\Delta H$  et d'entropie  $\Delta S$  entre les deux états de spin ont été calculées pour le matériau massif et sont indiquées dans le tableau III.2. La stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin peut être donc discutée en présence de l'effet de surface et à une contrainte d'interface négligeable ( $\Delta G_{\text{int}} = 0$ ). En effet, la figure III.7a trace l'évolution en taille de l'énergie de surface effective liée aux liaisons pendantes dans les deux états de spin. Dans la limite du matériau massif où  $\gamma_{\text{eff}} \rightarrow 0$  (effets de surface négligeables) jusqu'à une taille  $L_z = 1 \text{ nm}$ , l'énergie de surface effective augmente atteignant  $\gamma_{\text{eff}} \approx 79$  (resp.  $\gamma_{\text{eff}} \approx 71 \text{ mJ/m}^2$ ) dans les phases BS (resp. HS). Ces valeurs sont proches de l'énergie locale de la surface ( $\gamma_0$ ). Comme le montre l'équation III.21, le paramètre pertinent pour l'étude de la dépendance en taille du changement de stabilité de phase n'est pas la densité d'énergie de surface elle-même, mais plutôt la différence d'énergie de surface effective  $\Delta\gamma_0$  entre les deux états de spin. Cette différence est toujours négative quelle que soit la taille du matériau (voir Fig.III.7b). En conséquence, l'énergie de surface semble toujours favoriser la phase HS et la création de surface HS. La différence d'énergie de surface est relativement faible soit  $\Delta\gamma_0/\gamma_0 \approx 10\%$ . Néanmoins, la différence d'énergie de surface contribue à faire chuter la différence d'enthalpie libre de  $\Delta G = -4 \text{ meV}$  pour le film le plus mince (voir Fig.III.7c). Il en résulte une baisse de la température de transition d'environ  $4 \text{ K}$ . Il est intéressant de noter qu'une approche nanothermodynamique a déjà été développée pour simuler les propriétés de commutation des nanoparticules sphériques à transition de spin. Ce modèle prend en compte la différence en termes de propriétés de surface entre les phases HS et BS en introduisant une énergie de surface effective dépendante de l'état de spin qui inclut de manière phénoménologique l'énergie de surface, la contrainte d'interface et les variations d'entropie de surface [20]. Le modèle nanothermodynamique permet d'obtenir une analyse quantitative concernant l'évolution en taille de la stabilité de phase puisque les différentes grandeurs peuvent être déduites des mesures calorimétriques, à l'exception de la différence d'énergie de surface effective qui a été choisie comme paramètre ajustable. La valeur obtenue dans les simulations de dynamique moléculaire ( $\Delta\gamma_0 = -8 \text{ mJ/m}^2$ ) est très proche de la plus petite valeur injectée dans le modèle nanothermodynamique ( $\Delta\gamma_0 = -5 \text{ mJ/m}^2$ ). Pour ce dernier cas, une légère diminution de la température de transition avec la réduction de taille a été simulée sans aucune présence de fraction HS résiduelle à basse température. Les résultats obtenus dans ce travail permettent de donner en partie une origine physique à ce paramètre phénoménologique en attendant d'avoir un accès

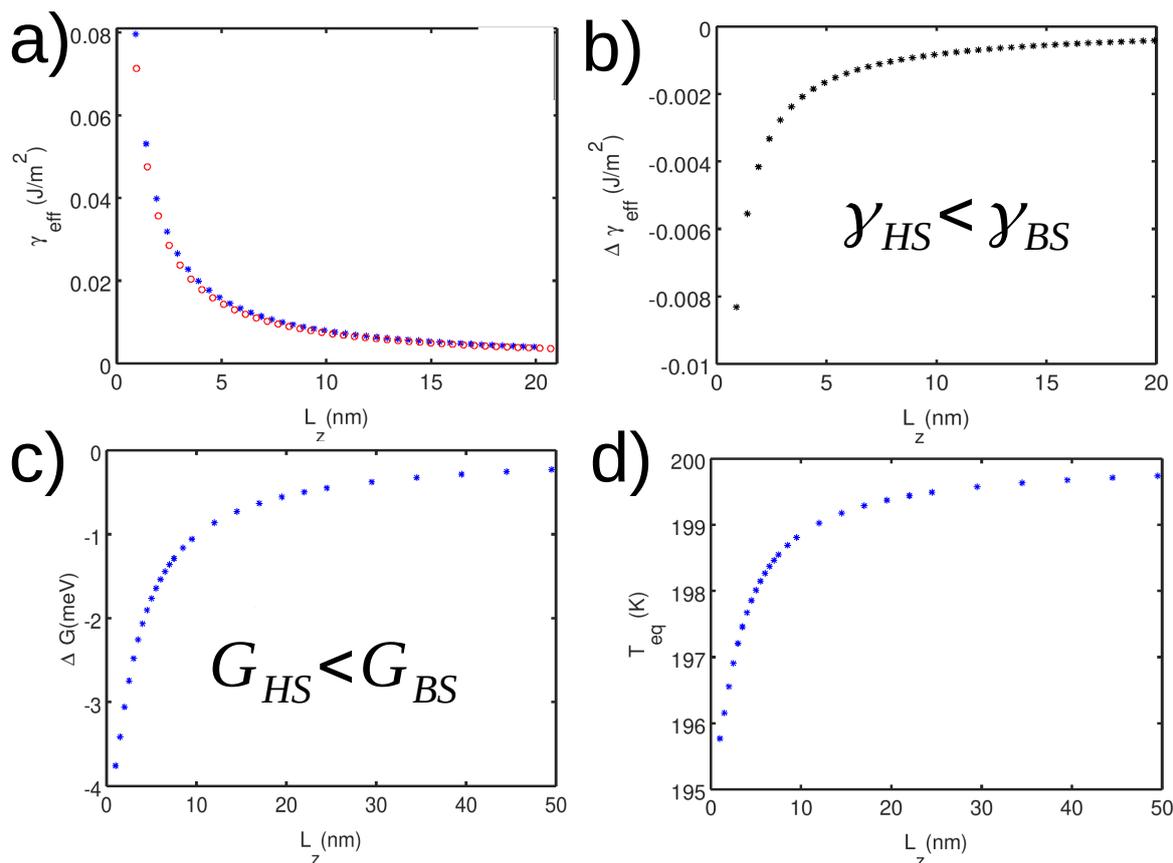


FIGURE III.7 – Évolution en fonction de la taille  $L_z$  de : **a)** l'énergie de surface effective reliée aux liaisons pendantes ( $\gamma_{eff}$ ), calculée en utilisant l'équation III.20, dans les deux états HS (cercles rouge) et BS (étoiles bleues) ; **b)** la différence de l'énergie de surface effective,  $\Delta\gamma_{eff} = \gamma_{eff}^{HS} - \gamma_{eff}^{BS} < 0$ , qui favorise la création d'une surface HS ; **c)** la différence de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G = G^{HS} - G^{BS} < 0$ , calculée en utilisant l'expression III.21. La différence négative signifie que la phase HS est favorisée par l'effet de surface solide-vide. **d)** la température de transition  $T_{eq}$ , calculée à l'aide de l'expression III.2, dans le cas où la contrainte d'interface solide-solide est négligeable ( $\Delta G_{int} = 0$ ).

expérimental à ces grandeurs. Cependant, le modèle nanothermodynamique a pu simuler les courbes de transition des nanoparticules de coordination à la condition que ce paramètre phénoménologique soit augmenté de manière significative (environ 100 mJ/m<sup>2</sup>). Cela signifie que l'entropie et la contrainte d'interface/surface semblent être les contributions dominantes aux effets de surface impliqués dans le changement de stabilité des phases observé dans certaines classes de nanomatériaux à transition de spin.

### III.4.3 Calcul des contraintes d'interface HS/BS dans le cas d'un faible désaccord de paramètre de maille

#### Cas des contraintes isotropes

Bien que l'énergie de surface, due à la présence des liaisons pendantes, favorise la phase HS et diminue en conséquence de 4 K la température de transition, il semble cependant que son impact soit beaucoup plus faible que celui observé expérimentalement. En particulier, une diminution de 20 à 30 K accompagne la réduction de la taille de certains matériaux à transition de spin, tel que le film mince du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$  [177]. Il est donc nécessaire d'ajouter d'autres contributions aux effets de surfaces telles que les contraintes élastiques liées à l'existence d'une fraction résiduelle homogène HS ou BS selon le film mince considéré. La présence d'une monocouche sur le film mince génère une interface solide-solide au niveau de laquelle des contraintes mécaniques apparaissent, du fait du désaccord de paramètre de maille entre les phases HS et BS. L'énergie élastique associée à cette interface pourrait avoir un impact significatif sur la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin. Le système BS (resp. HS) est maintenant constitué d'un volume BS (resp. HS) recouvert d'une mono-couche de fraction résiduelle HS (resp. BS) (voir Fig. III.1a et b). L'interface solide-solide à étudier entre les deux phases est représentée sur la figure III.1c (Modèle III).

Afin d'étudier quantitativement les effets des contraintes d'interface HS/BS sur la stabilité des phases, il est nécessaire que le système rejoigne un équilibre mécanique partiel (état stationnaire). Cette étape correspond au phénomène d'accommodation élastique, conduisant à l'émergence de déformations élastiques dans le film mince. Cette relaxation permet d'établir un équilibre mécanique dans la direction normale à la surface (selon  $Oz$ ), et les composantes du tenseur des contraintes correspondantes doivent s'annuler du fait des conditions aux limites (film mince-monocouche-vide). En revanche, une contrainte résiduelle subsiste dans le plan tangent à la surface (le plan  $(x, y)$ ). Le modèle III permet de produire cet équilibre mécanique partiel pour deux raisons principales :

(1) Dans le modèle III, la boîte de simulation est fermée suivant les axes  $x$  et  $y$ . Celle-ci devient en quelque sorte un "capteur" virtuel de la pression générée suivant ces directions. Afin de "détecter" (calculer) cette pression, il faut que le "capteur" (la boîte de simulation) soit en contact direct avec le système et soit donc fermée suivant les axes  $x$  et  $y$ . A volume constant, la boîte est indéformable, en conséquence, les contraintes mécaniques exercées dans les plans tangents à la surface ne relaxent pas totalement en se transformant en déformations élastiques. Les contraintes non-relaxées dans le système sont appelées contraintes résiduelles provenant de l'existence de l'interface HS/BS. En utilisant le modèle III, nous avons donc accès à ces contraintes résiduelles d'interface HS/BS, notées par la suite  $\bar{\sigma}_{xx}$  et  $\bar{\sigma}_{yy}$ , ayant donc des valeurs non nulles.

(2) Le modèle III permet d'obtenir la condition d'équilibre en surface ( $\bar{\sigma}_{iz} \approx 0$ ; avec  $i = x, y, z$ ). Cette condition est nécessaire pour relaxer les contraintes n'appartenant pas à l'interface HS/BS. En effet, la boîte de simulation est ouverte dans la direction  $z$  créant deux surfaces libres de se déplacer (changer d'épaisseur). Il en résulte alors une relaxation ou une atténuation des contraintes suivant la direction  $z$  en changeant l'épaisseur de la couche mince.

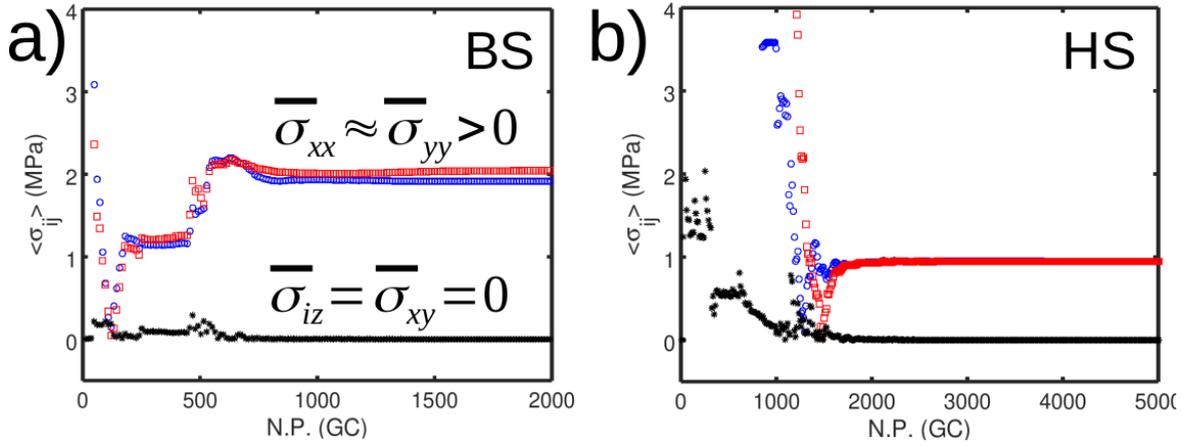


FIGURE III.8 – Évolution des contraintes résiduelles spatialement moyennées  $\bar{\sigma}_{ij}$  en fonction du nombre de pas (N.P.) de l'algorithme de minimisation du gradient conjugué [167] : **a)** dans un système BS ayant 9 couches BS et une mono-couche HS à la surface, **b)** dans un système HS ayant 9 couches HS et une mono-couche BS à la surface. Le désaccord de paramètre de maille à l'interface HS/BS :  $m = (l^{\text{HS}} - l^{\text{BS}})/l^{\text{BS}} = 0.8 \%$ .

La figure III.8a (resp. Fig.III.8b) montre la relaxation des composantes du tenseur des contraintes, dans un système BS (resp. HS) constitué de 9 couches BS (resp. HS) et une couche HS (resp. BS) à la surface, en fonction du nombre d'itérations de l'algorithme de minimisation du gradient conjugué (GC). Du fait d'un nombre d'atomes invariants à l'interface avec la réduction de la taille, les propriétés locales et les contraintes de l'interface HS/BS sont indépendantes de la taille. Avant d'atteindre l'équilibre mécanique partiel ( $< 2000$  pas GC pour l'état HS et  $< 700$  pas GC pour l'état BS), les contraintes ont un profil bruité et aléatoire, il est impossible d'extraire alors des quantités liées à l'interface. A l'équilibre mécanique, les contraintes atteignent un plateau dans toutes les directions de l'espace. En particulier, nous obtenons des contraintes résiduelles d'interface ( $\bar{\sigma}_{xx}$  et  $\bar{\sigma}_{yy}$ ) positives et équivalentes dans les deux états de spin du fait de la symétrie cubique isotrope dans les directions principales<sup>1</sup>, ainsi que des contraintes normales nulles tout le long de l'axe  $z$  ( $\bar{\sigma}_{iz} \approx 0$ ). Un autre résultat inattendu est la contrainte de cisaillement négligeable ( $\bar{\sigma}_{xy} = 0$ ), c'est-à-dire qu'il n'y a pas de déplacement relatif des atomes de surface par rapport aux atomes du volume résultant d'une contrainte tangentielle appliquée tout le long de la surface (provenant de l'interface HS/BS). Sachant que jusqu'à maintenant nous ne considérons qu'un faible désaccord élastique entre les deux états de spin,  $m = (l^{\text{HS}} - l^{\text{BS}})/l^{\text{BS}} = 0.8 \%$ , bien inférieur à la valeur réelle généralement observée dans les matériaux à transition de spin (entre 3 et 5 %), la contrainte de cisaillement est alors négligeable car les contraintes d'interface ne sont pas assez fortes pour induire un déplacement des atomes de surface par rapport aux atomes du volume. Dans un premier temps, nous avons un grand intérêt à choisir un faible désaccord élastique, car le formalisme de l'élasticité linéaire reste valable. Pour des grands désaccord élastiques, les lois de l'élasticité

1. Par convention en thermodynamique, un signe positif est attribué à une contrainte de compression, alors qu'un signe négatif à une contrainte en tension.

linéaire ne sont plus valables conduisant à l'apparition de contraintes normales non nulles selon l'axe  $z$ , violant la condition d'équilibre mécanique en surface et conduisant à des films minces plutôt courbes que plats. Dans ce cas, il est difficile de dissocier les contributions des contraintes parallèles provenant de l'interface et celles normales provenant de la suppression de Laplace due à la courbure du film mince. Le choix d'un faible désaccord élastique permet de travailler avec des films minces qui restent plats, possédant donc une courbure infini. La suppression de type Laplace est alors supprimée et les seules contraintes existantes dans le film mince sont des contraintes tangentielles. Toutefois, nous montrons quelques conséquences d'un grand désaccord élastique en Annexe.C.

Afin de discuter de l'effet de la présence de contraintes élastiques sur la stabilité des phases et de le comparer avec la contribution liée uniquement à l'existence de liaisons pendantes (énergie de surface), ces contraintes d'interface doivent être exprimées en ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) plutôt qu'en (MPa), pour éviter les dépendances liées au volume de la boîte de simulation. Dans ce but, nous multiplions la contrainte d'interface par la longueur de la boîte de simulation ( $h = 47 \text{ nm}$ ) suivant la direction  $z$ . Les valeurs de contraintes d'interface dans la phase BS (resp. HS) est  $\bar{s}_{xx} = \bar{s}_{yy} = 94 \text{ mJ}/\text{m}^2$  (resp.  $45 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ), proches des valeurs d'énergies de surface ( $\gamma_0$ ), mais avec un écart entre les deux états de spin plus conséquent,  $\Delta\bar{s} = \bar{s}_{xx}^{\text{HS}} - \bar{s}_{xx}^{\text{BS}}$ , de l'ordre de  $-49 \text{ mJ}/\text{m}^2$  (à comparer avec la différence  $\Delta\gamma_0 = \gamma_0^{\text{HS}} - \gamma_0^{\text{BS}} \approx -8 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ). Ce point peut être compris par la relation de Shuttleworth  $\bar{s} = \gamma_0 + \partial\gamma/\partial\epsilon$  [168], qui relie le travail de création d'une surface  $\gamma_0$  et le travail de déformation de surface/interface  $\bar{s}$ , dont la différence s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta\bar{s} = \Delta\gamma_0 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}\right)^{\text{HS}} - \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}\right)^{\text{BS}} = \Delta\gamma_0 + \Delta\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}\right); \quad (\text{III.38})$$

où le deuxième terme exprime la différence de variation de l'énergie de surface par rapport à une déformation  $\epsilon$  exercée dans le plan de la surface entre les deux états de spin. Ce terme est quasiment négligeable pour les liquides car ils sont indéformables à nombre d'atomes constant. Dans ce cas, le travail pour déformer une surface est égale au travail pour créer une surface. D'où l'indifférence conceptuelle entre tension et énergie de surface dans les liquides. Cependant, dans les solides à transition de spin, cette dérivée n'est pas négligeable et une contrainte/tension n'a pas la même valeur que l'énergie de surface. Il apparait alors évident maintenant que la différence relativement grande des contraintes d'interface entre les deux états de spin ( $-49 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ), provient du second terme présent dans l'équation différentielle de Shuttleworth, qui est certainement négatif. En effet,  $(\partial\gamma/\partial\epsilon)^{\text{BS}} > 0$  dans la phase BS, car cette dernière une déformation positive due à une élongation de paramètre de maille, alors dans la phase HS,  $(\partial\gamma/\partial\epsilon)^{\text{HS}} < 0$ , car celle-ci subit une compression et alors une déformation négative. Malgré le faible désaccord élastique employé dans les simulations numériques, la différence plus importante des contraintes d'interface HS/BS par rapport à la différence d'énergie de surface, confirme que la stabilité des phases des nano-systèmes est davantage affectée par les effets d'interfaces solides-solides que les effets de surfaces solide-vide.

Comme mentionné précédemment, les contraintes dans les systèmes HS et BS sont négligeables, à l'exception des contraintes résiduelles isotropes le long des directions  $x$

et  $y$ . La matrice de contraintes de l'interface HS/BS  $\bar{s}_{ij}$  ne contient alors que les deux termes diagonaux ( $\bar{s}_{xx}$  et  $\bar{s}_{yy}$ ). En conséquence, le calcul de la contrainte d'interface effective est réduit à la trace des éléments de la matrice :

$$\bar{s}_{eff} = \bar{s}_{xx}\bar{\epsilon}_{xx} + \bar{s}_{yy}\bar{\epsilon}_{yy} \quad (\text{III.39})$$

Nous rappelons que les contraintes d'interface et les déformations correspondantes sont isotropes. On obtient alors :

$$\bar{s}_{eff} = 2\bar{s}_{xx}\bar{\epsilon}_{xx} \quad (\text{III.40})$$

La valeur des contraintes résiduelles est obtenue à volume constant, ce qui n'est pas le cas pour les déformations. Une solution consiste à utiliser la mécanique des milieux continus afin de transformer l'équation précédente en une expression uniquement dépendante des contraintes. Pour cela, nous considérons que l'ensemble du système en tant que milieu continu exerce une contrainte résiduelle permanente sur les frontières de la boîte de simulation avec un faible rapport de déformation. Dans ce cas, les contraintes et déformations peuvent être liées par la relation suivante :  $\bar{\epsilon}_{xx} = 2\bar{s}_{xx}/L_z Y$  [129, 135]. La contrainte d'interface effective devient alors :

$$\bar{s}_{eff} = \frac{4}{L_z Y} \bar{s}_{xx}^2 \quad (\text{III.41})$$

Il en découle que la contrainte d'interface effective augmente d'environ 5.2 (resp. 1.5 mJ/m<sup>2</sup>) dans l'état BS (resp. HS) aux tailles les plus faibles, ce qui correspond à une différence maximale de  $\Delta\bar{s}_{eff} = -3.7$  mJ/m<sup>2</sup> (voir Fig.III.9a et b). On remarque les valeurs très faibles de contraintes effectives d'interface par rapport aux énergies effectives de surface. En effet, d'après l'équation III.40, la contrainte effective dépend du produit de la densité de contrainte et de la déformation correspondant générée ayant une valeur  $< 1$ , alors que l'énergie effective de surface dépend essentiellement de l'énergie propre de surface. Une diminution de la différence d'enthalpie libre  $\Delta G = -6$  meV est imputée aux effets de contraintes d'interface. On assiste alors à une diminution de la température de transition de 200 K à 193 K (voir Fig.III.9 c et d). La contribution des effets d'interface dans la valeur d'enthalpie libre et à la stabilité des phases est plus grande que la contribution due à l'énergie de surface, car une interface déforme la symétrie cristalline des phases BS et HS en diminuant l'aire du système HS par une compression provoquée par la mono-couche BS, et en augmentant l'aire du système BS par une traction provoquée par la mono-couche HS. En conséquence, elle impacte de manière plus importante la stabilité des phases qu'une énergie de surface qui préserve la symétrie cristalline des nanomatériaux.

En conséquence, l'énergie de surface due aux liaisons pendantes induit une diminution de 4 K de la température de transition, alors que la contrainte d'interface du fait de la présence d'un environnement extérieur solide induit une diminution de 7 K de la température de transition. La somme des deux contributions nous donne alors une diminution de 11 K de la température de transition, ce qui reste inférieure aux observations expérimentales [177, 13]. Ceci est due certainement au faible désaccord élastique introduit dans les simulations numériques, qui est de trois à quatre fois inférieur aux désaccords de paramètres de maille généralement observés entre les structures cristallines HS et BS. Les outils théoriques et numériques actuels ne permet pas d'extraire des

quantités d'interfaces à haut désaccord élastique. Une théorie d'élasticité non-linéaire doit être développée et de nouveaux outils numériques doivent être mis en place pour permettre des futures études du comportement des interfaces hautement déformées sur la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin.

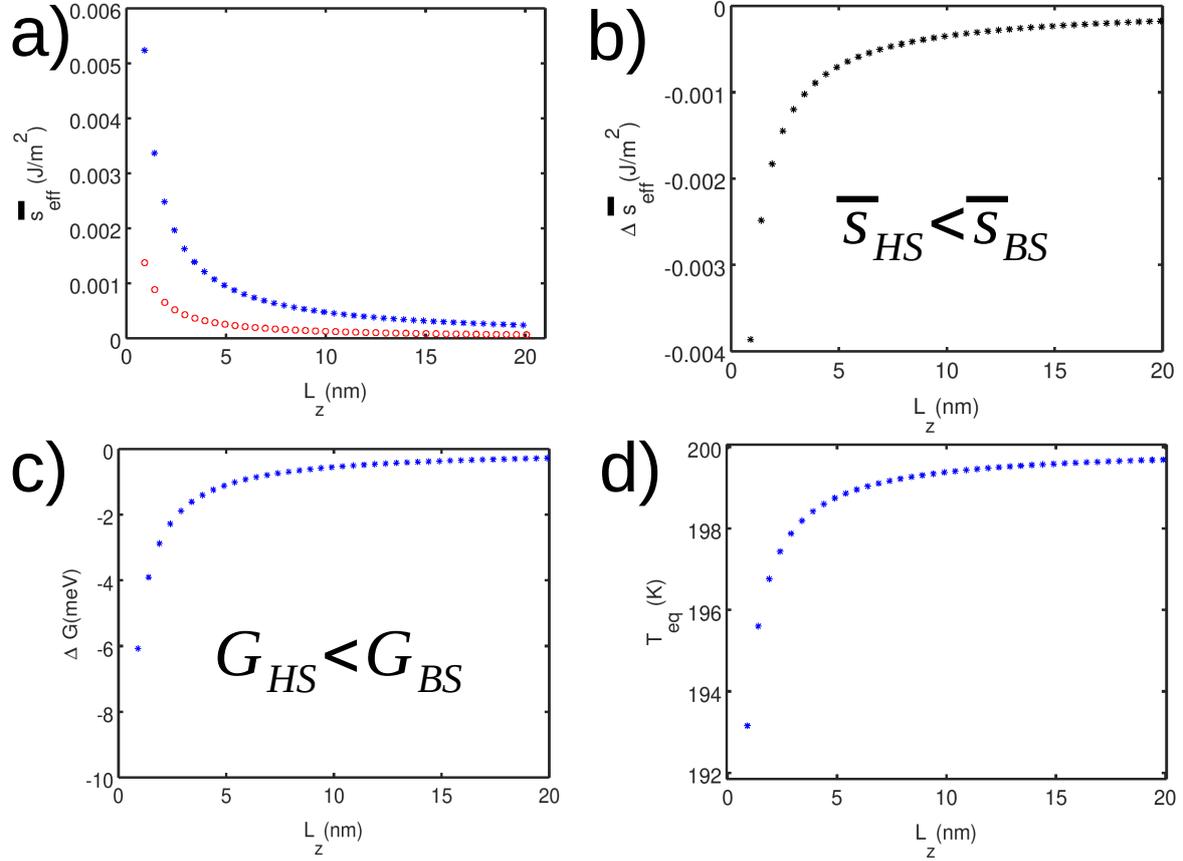


FIGURE III.9 – Évolution en taille de : **a)** la contrainte effective d'interface  $\bar{s}_{eff}$ , dans les états HS (cercles rouges) et BS (étoiles bleues), calculée en utilisant l'équation III.41; **b)** la différence de contrainte d'interface effective  $\Delta \bar{s}_{eff} = \bar{s}_{eff}^{HS} - \bar{s}_{eff}^{BS}$  qui favorise l'interface HS du système; **c)** la différence d'enthalpie libre liée à la contrainte d'interface  $\Delta G_{int} = G_{int}^{HS} - G_{int}^{BS} < 0$ , calculée en utilisant l'équation III.35, qui favorise la phase HS; **d)** L'impact de la différence de contrainte d'interface sur la température de transition avec la réduction de taille sans prendre en compte les effets de surface liées aux liaisons pendantes.

### Cas des contraintes anisotropes

Le calcul numérique précédent révèle l'impact des contraintes d'interface isotropes qui conduisent à une diminution de la température de transition, donnant une origine au changement de la stabilité des phases observée dans certaines classes des nanomatériaux à transition de spin. Cependant, les caractérisations expérimentales menées sur des couches minces du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2](\text{tz}=1,2,4\text{-triazol-1-yl})$ , montrent un comportement opposé de la température de transition avec la réduction de taille. En

particulier, une augmentation de 3 K de la température de transition accompagne la réduction de l'épaisseur de couche mince (voir Fig.I.19b). Ce comportement apparemment singulier<sup>2</sup> avait été essentiellement expliqué par la forte anisotropie des propriétés structurales et du mécanisme de croissance de la couche mince. En vertu du principe de Curie, cette anisotropie doit se répercuter sur les propriétés physico-chimiques de ce film mince, en particulier sur les propriétés mécaniques. L'évolution avec la taille des courbes de transition de spin de ces films minces ont été simulés à l'aide du modèle nanothermodynamique dans lequel le paramètre phénoménologique de surface a été ajusté ad hoc pour favoriser la phase BS et donc induire une augmentation de la température de transition. Comme on l'avait mentionné précédemment, ce modèle nanothermodynamique prend en compte les différentes contributions de surface dont les contraintes élastiques de manière effective. Notre approche numérique permet d'aller au delà et de quantifier le rôle de ces différentes contributions dans les phénomènes observés. Nous proposons de simuler les effets des contraintes/déformations anisotropes de l'interface HS/BS sur la stabilité des phases de couches minces. On peut imaginer que l'interface HS/BS peut jouer un rôle similaire à une interface substrat/film mince, même si en générale les propriétés mécaniques du substrat sont très différentes de celles du film mince, avec notamment des modules d'élasticité plus élevés. C'est ce qui permet par ailleurs au film mince de ne pas se courber et rester plat.

Il a été reporté que lors de la transition de phase BS  $\rightarrow$  HS, le film mince mentionné ci-dessus subit un changement de volume anisotrope, en particulier, une contraction du paramètre de maille  $a$  que l'on orientera arbitrairement selon la direction  $x$  de  $m_x = \Delta a/a = -2.3\%$ , une expansion du paramètre de maille  $b$  selon la direction  $y$  ( $m_y = \Delta b/b = +1.0\%$ ) et une expansion du paramètre de maille  $c$  selon la direction  $z$  ( $m_z = \Delta c/c = +5.6\%$ ). Afin de prévoir les conséquences possibles de cette anisotropie structurale sur les propriétés interfaciales ainsi que sur la stabilité des phases, nous avons imposé dans les simulations numériques une contraction du paramètre de maille dans la phase HS suivant l'axe  $x$  de  $m_x = -0.08\%$ , deux fois plus grand que l'expansion suivant l'axe  $y$  ( $m_y = 0.04\%$ ). Le désaccord dans la direction  $x$  est deux fois plus importants que le désaccord dans la direction  $y$  pour conserver le même rapport  $m_x/m_y$  observé expérimentalement (les valeurs de désaccord élastique sont plus faibles pour les raisons déjà mentionnées précédemment). Nous avons choisi une expansion négligeable le long de l'axe  $z$ , car elle ne contribue pas aux propriétés d'interface parallèles au plan  $(x, y)$ .

Les figures III.10 a et b montrent que les contraintes d'interface sont anisotropes dans les deux états de spin,  $\bar{\sigma}_{yy}$  étant la contrainte de tension la plus favorable par rapport à celle de compression  $\bar{\sigma}_{xx}$  du fait de l'expansion relativement plus faible du système dans cette direction. De plus, les contraintes en tension et en compression dans le système HS sont plus grandes que les contraintes dans le système BS. En effet, dans le système HS, il y a 9 couches HS qui se contractent/s'allongent, influençant largement les propriétés d'interface HS/BS, alors que dans le système BS, il n'y a qu'une seule couche HS à la surface qui subit ce phénomène. En multipliant par  $h$  les contraintes, nous obtenons dans la phase HS une contrainte de compression  $\bar{s}_{xx}^{HS} = 130$

2. Il est peut être hâtif de considérer que cette observation expérimentale soit marginale car peu d'études des effets de réduction de taille sur des nano-objets pour lesquels on contrôle parfaitement les dimensions et l'environnement extérieur ont été réalisées.

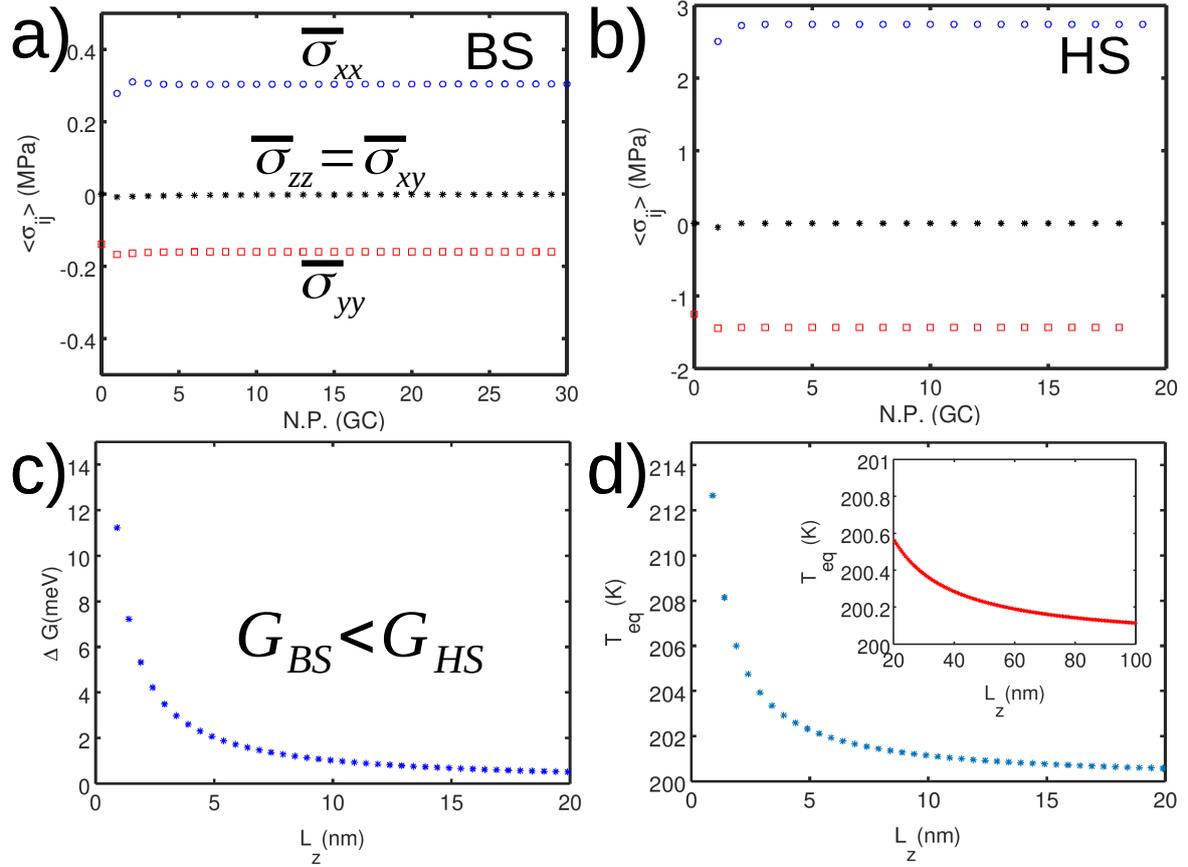


FIGURE III.10 – Évolution des contraintes résiduelles spatialement moyennées  $\bar{\sigma}_{ij}$  en fonction du nombre de pas de la méthode de minimisation du gradient conjugué [167] : **a)** dans un système BS ayant 9 couches BS et une mono-couche HS à la surface. Le désaccord élastique à l'interface HS/BS dépend de la direction cristallographique :  $m_x = -0.08 \%$  suivant  $x$ ,  $m_y = 0.04 \%$  suivant  $y$ ; **b)** dans un système HS ayant 9 couches HS et une mono-couche BS à la surface. Évolution en taille de : **c)** la différence d'enthalpie libre liée à la contrainte d'interface  $\Delta G_{\text{int}} = G_{\text{int}}^{\text{HS}} - G_{\text{int}}^{\text{BS}} > 0$ , calculée en utilisant l'équation III.42, favorise la phase BS; **d)** L'impact de la différence de contrainte d'interface sur la température de transition avec la réduction de taille sans prendre en compte les effets de surface liées aux liaisons pendantes.

mJ/m<sup>2</sup> et de tension  $\bar{s}_{yy}^{\text{HS}} = -67$  mJ/m<sup>2</sup>, alors que dans la phase BS,  $\bar{s}_{xx}^{\text{BS}} = 14$  mJ/m<sup>2</sup> et  $\bar{s}_{yy}^{\text{BS}} = -7$  mJ/m<sup>2</sup>. Ceci indique clairement que l'anisotropie favorise la phase BS. Les valeurs effectives des contraintes sont injectées dans l'enthalpie libre de l'interface :

$$\Delta G_{\text{int}} = a_I (\bar{s}_{xx,eff}^{\text{HS}} - \bar{s}_{xx,eff}^{\text{BS}} + \bar{s}_{yy,eff}^{\text{HS}} - \bar{s}_{yy,eff}^{\text{BS}}) . \quad (\text{III.42})$$

Les résultats, représentés sur la figure III.10c, montrent que l'anisotropie des contraintes favorise la phase BS en augmentant d'environ 12 meV la différence de l'énergie de Gibbs. En conséquence, une augmentation de 13 K de la température de transition est présente dans la plus petite épaisseur du film mince. Dans la gamme d'épaisseurs accessibles expérimentalement entre un matériau massif et  $L_z = 20$  nm, la température

de transition augmente de presque 0.6 K (voir Fig.III.10d). L'énergie de surface est par définition toujours positive alors que la contrainte d'interface peut être positive ou négative. De plus, en tenant compte de l'anisotropie des propriétés structurales des matériaux à transition de spin qui constitue plutôt a règle que l'exception, ce travail laisse entrevoir la possibilité de moduler la stabilité des phases en jouant sur les propriétés d'interface ou, dans une moindre mesure, d'être capable de prédire comment varieront les propriétés de commutation de ces matériaux avec la réduction de la taille.

### III.5 Conclusions

Une approche de dynamique moléculaire a été employée dans le contexte de l'étude des effets de taille finie sur la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin. Les travaux antérieurs sur l'étude des effets de taille dans les nanomatériaux à transition de spin ont permis d'introduire une quantité permettant de rendre compte de manière phénoménologique de la prédominance et de l'implication des phénomènes de surface à l'échelle du nanomètre : c'est l'énergie effective de surface. En considérant cette quantité dépendante de l'état de spin et en l'injectant dans un modèle nanothermodynamique, il avait été alors possible de reproduire l'évolution des propriétés de commutation avec la réduction de la taille. Cependant, cette quantité combine en réalité toutes les contributions associées à des phénomènes physico-chimiques susceptibles de se produire au niveau d'une surface/interface, incluant l'énergie de surface, l'entropie de surface, la contrainte d'interface et même les enthalpies de réactions chimiques. Dans ce travail de thèse, nous avons pu séparer les contributions de surface et d'interface, en donnant des définitions issues de la physique des solides et de la mécanique des milieux continus : l'énergie de surface est le travail nécessaire pour créer une surface, alors que la contrainte de surface/interface est liée au travail nécessaire pour déformer une surface/interface. L'emploi de ces définitions dans les simulations numériques de dynamique moléculaire a donné des estimations préliminaires de l'énergie de surface et de la contrainte d'interface dans les matériaux à transition de spin. Dans un premier temps, nous avons pu estimer les énergies de surface liées aux liaisons pendantes à partir d'une approche utilisant des données expérimentales, telles que le module du bulk isostatique et le paramètre de maille. Nos estimations à partir de cette approche pour quatre composés à transition de spin ayant des propriétés élastiques et structurales très différentes conduisent à définir une intervalle d'énergie de surface dans la phase BS entre 40 et 120 ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), et dans la phase HS entre 38 et 90 ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), avec une différence qui varie entre  $-2$  et  $-30$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ). Ces valeurs ne sont que des ordres de grandeur que l'on pourrait trouver dans les matériaux à transition de spin. Par la suite, nous avons appliqué une approche plus quantitative qui consiste à extraire l'excès de l'énergie potentielle d'une structure cubique à motifs octaédriques, pour en déduire l'énergie de la surface (100). La valeur obtenue pour l'état BS est de 79 ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) et de 71 ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) pour l'état HS, en bon accord avec les premières estimations que nous avons réalisées. Ces valeurs numériques sont injectées dans un modèle thermodynamique afin d'étudier la stabilité des phases des films minces à transition de spin. La différence d'énergie de surface entre les deux états de spin ( $\approx 8 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) due aux liaisons pendantes induit une diminution de la température de transition de 4 K, ce qui est bien plus faible que celle observée expérimentalement (entre 20 et 30 K). Nous avons considéré alors, en plus des effets de surface, les effets des contraintes mécaniques d'interface HS/BS. Dans le cas de faibles désaccords élastiques, nous avons calculé les contraintes isotropes de l'interface HS/BS dans les deux états de spin, qui vaut 94 (resp. 45  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) pour l'état BS (resp. HS). Le choix d'un faible désaccord élastique entre les phases HS et BS largement inférieur aux observations expérimentales pour des raisons de validité de notre approche théorique qui conduit certainement à une sous-estimation des contraintes d'interface. Malgré tout, elles sont du même ordre de grandeur que les valeurs d'énergie de surface, ce qui laisse entendre qu'à plus grand

désaccord élastique, elles deviennent dominantes. Les contraintes d'interface diminuent de 7 K la température de transition. En l'ajoutant à la contribution de l'énergie de surface, la température de transition diminue alors de presque 11 K. Une diminution significative de  $T_{eq}$  peut être obtenue en prenant plus grand désaccords élastiques, par exemple entre 3 et 4 %. Nous pouvons en déduire que les contraintes mécaniques d'interfaces exercées par des environnements solides sont responsables du changement drastique de la stabilité des phases et de la température de transition avec la réduction de la taille. D'ailleurs, nous avons démontré que l'anisotropie des contraintes mécaniques peut conduire à une augmentation de la température de transition. Ce résultat conforte l'espoir de pouvoir contrôler la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin au travers un travail d'ingénierie des interfaces. Le développement et l'élaboration de nano-objets coeur-coquilles, hybrides, de films minces multicouches ou de matériaux composites s'avèrent être la clef pour contrôler la transition de phase à l'échelle du nanomètre et faire émerger de nouvelles propriétés.



# Conclusion Générale

Cette thèse s'inscrit dans la suite des travaux antérieurs réalisés dans notre équipe sur les effets de taille finie dans les matériaux à transition de spin. Tout d'abord, nous avons commencé par une introduction récapitulative des études expérimentales menées sur des nanomatériaux à transition de spin. Celles-ci montrent un changement significatif de la stabilité des phases et des propriétés de commutation avec la réduction de la taille. Ensuite, nous avons présenté les travaux théoriques en lien avec les effets de taille. Ceux-ci convergent vers une conclusion centrale : les effets de surface et d'interface pouvaient être la cause du changement des propriétés physico-chimiques mentionnées ci-dessus dans les nanomatériaux à transition de spin. Nous nous sommes alors intéressés aux quantités de surface et d'interface susceptibles de changer le comportement des matériaux à transition de spin à une échelle nanométrique. Parmi ces quantités, deux ont une grande importance car elles sont liées d'une part aux défauts de coordination : l'énergie de surface, et d'autre part au désaccord de paramètre de maille entre un matériau SCO et un environnement extérieur : la contrainte d'interface. Les travaux théoriques antérieurs ont permis de reproduire la plupart des observations expérimentales. Cependant, ils ne permettent pas d'analyser quantitativement et séparément les contributions des quantités de surface et d'interface liées aux effets de taille. L'objectif principal de cette thèse est d'aller vers une analyse quantitative des énergies de surface et des contraintes d'interface sur la stabilité des phases et les propriétés de commutation des nanomatériaux SCO.

Ce chemin ambitieux débute par la simulation numérique des observations expérimentales des propriétés mécaniques et vibrationnelles des nanomatériaux SCO [178], car les énergies de surface et les contraintes d'interface dépendent largement de ces propriétés. Dans le chapitre II, nous avons étudié la dynamique de réseau des nanomatériaux à transition de spin à l'aide de méthodes numériques de dynamique moléculaire non-conservative. Tout d'abord, la reconsidération du champ de force d'une structure modèle introduite dans des études numériques antérieures nous a permis d'obtenir des résultats importants concernant la simulation de la densité d'états vibrationnels dans le cas du matériau massif. En particulier, les propriétés mécaniques et thermodynamiques représentées respectivement par la vitesses du son et par la différence d'entropie vibrationnelle entre les deux états de spin sont bien reproduites et les valeurs déduites sont très proches de celles obtenues par les expériences de diffusion inélastique nucléaire. Ensuite, la dépendance en taille de la densité d'états vibrationnels a été étudiée numériquement dans le cas des films minces et des nanoparticules. La réduction de la taille implique l'apparition de deux phénomènes : des effets de taille finie (réduction du nombre de degrés de liberté du réseau), qui conduisent à une discrétisation du spectre d'énergie et des effets de surface liés à une rupture de l'invariance

par translation dans l'espace des propriétés physico-chimiques du système. Dans le cas des nanoparticules, les effets de taille finie produisent un spectre (vDOS) discontinu et l'apparition d'un gap acoustique aux basses fréquences, alors que dans le cas d'un film mince, ces phénomènes ne sont pas observables car la surface  $L_x \times L_y$  reste tellement grande que le système conserve un grand nombre de degrés de liberté de réseau. Dans les deux cas, la raréfaction du nombre d'états vibrationnels par l'effet de taille finie avec la réduction de la taille doit amener à une diminution ou à une conservation de l'entropie vibrationnelle. En revanche, les effets de surface induisent l'émergence de modes de surface additionnels à basses fréquences, qui compensent cet appauvrissement des modes vibrationnels. En conséquence, les propriétés thermodynamiques simulées pour ces nanomatériaux montrent une augmentation de l'entropie vibrationnelle et une invariance de l'énergie interne vibrationnelle ainsi que de la constante de force élastique avec la diminution de la taille, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il semblerait donc que les propriétés thermoélastiques soient gouvernées par des effets de surface plutôt que par le phénomène de confinement (effets de taille finie). La faible rigidité de ces matériaux est certainement à l'origine de cette observation. Ce résultat constitue une première preuve théorique du rôle crucial des effets de surface dans les changements de propriétés de commutation des matériaux à transition de spin à l'approche de l'échelle du nanomètre. Il est également démontré que les interactions anharmoniques intermoléculaires favorisent les effets de surface en ajoutant davantage de modes de surface et en les amplifiant par rapport à des interactions de type harmonique. Finalement, en utilisant la méthode de la matrice dynamique, nous avons pu confirmer la nature et la symétrie des modes de surface, appelés modes de Rayleigh. De plus, nous avons montré que la densité d'états vibrationnels peut être dépendante de la structure de surface. En particulier, une structure monoatomique de surface impacte uniquement la partie acoustique, alors qu'une structure polyatomique, peut changer la totalité du spectre de vibrations. Ce travail montre que les mécanismes physiques conduisant à la modification de la stabilité des phases et potentiellement du phénomène de bistabilité avec la réduction de la taille sont intimement liés aux changements du spectre phononique dans les deux états de spin.

Après avoir validé notre démarche numérique, nous avons pu sereinement appliquer cette méthodologie à la détermination des énergies de surface et des contraintes d'interface, afin de nous diriger vers une étude plus quantitative des effets de surface sur les propriétés de commutation des nanomatériaux à transition de spin. Dans le chapitre III, nous avons pu estimer séparément les valeurs des énergies de surface et des contraintes d'interface présentes dans les matériaux à transition de spin à l'aide de la méthode *slab*. L'énergie de surface définie comme étant le travail par unité de surface nécessaire pour créer une surface a été calculée par deux approches différentes. La première approche basée sur des grandeurs accessibles expérimentalement (le module de Young et le paramètre de maille) a permis de définir un ordre de grandeur de l'énergie de surface, de 40 à 120 (mJ/m<sup>2</sup>) pour la phase BS, et de 38 à 90 (mJ/m<sup>2</sup>) pour la phase HS, la différence entre les deux états de spin variant entre -2 et -30 (mJ/m<sup>2</sup>). La deuxième approche plus quantitative consiste à estimer cette quantité en évaluant par simulation de dynamique moléculaire l'excès d'énergie potentielle dans un système à surfaces libres par rapport celle du matériau massif sans surface. Avec cette approche, les valeurs d'énergie de surface obtenue pour l'état BS est de 79 (mJ/m<sup>2</sup>)

et de  $71 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$  pour l'état HS, en bon accord avec les premières estimations que nous avons réalisées. Ces valeurs numériques sont injectées dans un modèle thermodynamique afin d'étudier la stabilité des phases des films minces à transition de spin. La différence d'énergie de surface entre les deux états de spin ( $\approx 8 \text{ mJ/m}^2$ ) due aux liaisons pendantes induit une diminution de la température de transition de 4 K, ce qui est bien plus faible que celle observée expérimentalement (entre 20 et 30 K). Nous avons alors considéré les effets des contraintes mécaniques d'interface HS/BS. Dans le cas d'un faible désaccord paramétrique entre les deux phases, la contrainte isotrope de l'interface HS/BS vaut 94 (resp. 45  $\text{mJ/m}^2$ ) pour l'état BS (resp. HS). Par conséquence, les contraintes d'interface diminuent de 7 K la température de transition. En l'ajoutant à la contribution de l'énergie de surface, la température de transition diminue alors de presque 11 K. Une diminution encore plus significative de  $T_{\text{eq}}$  peut être obtenue en prenant de plus grands désaccords élastiques, par exemple entre 3 et 4 %. Nous pouvons en déduire que les contraintes mécaniques d'interfaces exercées par des environnements solides sont responsables du changement drastique de la stabilité des phases et de la température de transition avec la réduction de la taille. D'ailleurs, nous avons démontré que l'anisotropie des contraintes mécaniques peut conduire à une augmentation de la température de transition. Ce résultat conforte l'espoir de pouvoir contrôler la stabilité des phases des nanomatériaux à transition de spin au travers un travail d'ingénierie des interfaces.

Ce travail de thèse a permis la mise en place et la validation d'outils numériques et théoriques pour étudier les propriétés thermoélastiques ainsi que les propriétés mécaniques de surface/interface des matériaux à transition de spin. De nombreuses perspectives émergent de ce travail. Tout d'abord, les simulations de la dynamique de réseau avec notre système modèle permettent d'obtenir une augmentation de l'entropie vibrationnelle avec la diminution de la taille, mais la différence d'entropie de surface entre les deux phases demeure nulle du fait de l'absence d'asymétrie entre le motif octaédrique HS et BS. Il est donc nécessaire d'aller au-delà de cette structure trop "simplifiée" pour aller vers des structures davantage "réalistes", voire pourquoi pas simuler la structure d'un composé à transition de spin précis. La composition et la nature des ligands devront alors être explicitement pris en compte. Des surfaces (nécessairement polyatomiques) plus complexes pourront être obtenues favorisant une variation d'entropie de surface non nulles. D'autre part, nous avons travaillé sur des objets qui ne commutent pas ! L'anharmonicité liée au phénomène du changement d'état de spin n'est pas prise en compte de manière explicite. L'émergence d'un état de spin particulier qui serait éventuellement favorisé à la surface (ce que laisse entendre certaines observations expérimentales) pourra être comprise à la condition que la commutation des motifs octaédriques et le couplage vibronique soient introduits dans les simulations de dynamique moléculaire. Le chemin réactionnel impliquant la réorganisation électronique liée au changement d'état de spin et la répercussion sur la structure en surface pourra être alors abordé. Cependant, simuler la transition de spin avec des méthodes de dynamique moléculaire demeure un défi à la fois théorique et algorithmique. En effet, les différentes étapes de la transition de spin se déroulent sur des échelles de temps caractéristiques très différentes : la réorganisation électronique ( femtoseconde), l'activation de modes optiques (déformation locales élastiques, de l'ordre de la picoseconde, nanoseconde), l'émission de phonons acoustiques

cohérents (propagation de la déformation élastique à longue portée, de l'ordre de la 10 – 100ns) et enfin la propagation d'une paroi de domaines séparant la phase stable de la phase instable (de l'ordre de la seconde). Sans considérer la transition de spin thermique, il n'est pas certain qu'à la fin de la simulation de dynamique moléculaire, la structure de surface corresponde à celle attendue à l'équilibre thermomécanique. La forme d'équilibre des cristaux contenant des motifs trop complexes peut être difficile à atteindre.

Ce travail de thèse a permis d'obtenir les premiers ordres de grandeur des valeurs d'énergie de surface pour des nanomatériaux à transition de spin grâce à la méthode *slab*. La simulation de structures en surface plus complexes permettrait de comparer les valeurs d'énergie de surface des réseaux de coordination avec celles de complexes moléculaires dont on sait que la stabilité structurale est gouvernée par des mécanismes de cohésion très différents. Il serait possible d'imaginer que les nanoparticules de réseaux de coordination possédant des liaisons plutôt covalentes tendent vers une morphologie de surface en facettes tandis que la surface des nano-objets à base de complexes moléculaires seraient plutôt rugueuse. Par ailleurs des transitions de surface pourraient se produire avec la réduction de la taille où les facettes de plus petites superficies mais de plus grandes énergies pourraient apparaître au détriment des facettes donnant la forme d'équilibre du cristal.

Dans ce travail, les contraintes de surface/interface ont été calculées dans le cas de faibles désaccords structuraux, conduisant très certainement à une sous-estimation de leurs contributions à la stabilité des phases. Malgré cette restriction, l'énergie élastique d'interface fait jeu égal avec l'énergie de surface dans les phénomènes de stabilité des phases. Ceci laisse entendre que si de plus grands désaccords structuraux étaient considérés, entre 3 et 4% (ce qui correspond à l'ordre de grandeur des désaccords structuraux observés dans les matériaux à transition de spin) les contraintes d'interfaces seraient l'ingrédient physique dominant. Dans ce but, il serait nécessaire de développer une théorie de l'élasticité non-linéaire. Dans ce cas, les contraintes d'interface ne seraient plus uniquement tangentes à la surface et des composantes normales apparaîtraient : on assisterait à une déflexion du film mince. A l'heure actuelle, il est possible de considérer deux cas limites : le film mince plat (uniquement des composantes parallèles à la surface) et la nanoparticule sphérique (uniquement des composantes perpendiculaires à la surfaces, obéissant à une loi de type Young-Laplace). La déflexion d'un film mince correspond à une situation intermédiaire à ces deux cas extrêmes. Il sera intéressant de comparer les résultats numériques avec les mesures mécaniques récemment réalisées sur les actuateurs à transition de spin élaborées dans notre équipe.

A défaut de pouvoir implémenter la transition de spin dans un modèle de champ de forces pour la dynamique moléculaire dans un avenir proche, il est possible de développer un modèle thermoélastique qui prendrait de manière explicite les énergies de surface et les contraintes d'interface afin de simuler l'effet des ces deux quantités sur les courbes de transition de spin à l'échelle nanométrique. Enfin, des mesures des énergies de surfaces, par exemple via des techniques de sonde locale (microscopie à force atomique) sont plus qu'attendues pour pouvoir les confronter avec les prédictions théoriques.



# Annexe A

## Estimation de l'incertitude due aux artefacts numériques

L'un des artefacts numériques pouvant perturber les résultats est le volume du vide fixé par la boîte de simulation (ce volume est contrôlé au travers de la hauteur de la boîte de simulation). Il est donc important de quantifier l'incertitude causée par cet artefact. Dans la figure A.1, nous avons calculé l'entropie vibrationnelle en fonction de la hauteur de vide pour deux couches minces. Nous estimons cet incertitude en calculant d'abord l'incertitude absolue maximale de chaque couche mince de la manière suivante :

$$\epsilon_N = \max (|s_N - \langle s \rangle |) \quad (\text{A.1})$$

où  $\langle s \rangle$  est la valeur moyenne de l'entropie effectuée sur les différentes valeurs d'entropie obtenues pour différentes hauteurs de vide, allant de 5 nm à 100 nm. Ensuite, on prend la valeur maximale prise par cet incertitude parmi les deux épaisseurs de couches minces simulées :

$$\epsilon = \max (\epsilon_{3nm}, \epsilon_{8nm}) \approx 0.01 k_B. \quad (\text{A.2})$$

l'incertitude maximale obtenue reste très inférieure à la valeur d'entropie extraite pour différents systèmes possédant des surfaces libres. De plus, cet incertitude est plus faible que l'augmentation d'entropie observée avec la diminution de l'épaisseur des couches minces. Cette vérification nous permet de conclure que l'incrément d'entropie visible avec la réduction de la taille n'est pas un artefact numérique. Néanmoins, nous avons fixé la hauteur de la boîte simulation à  $L_{vide} = 10L_z$ , ce qui est suffisamment grand pour que les incertitudes numériques liées à la création d'un vide soient raisonnablement négligeables.

Nous avons également vérifié l'énergie de cohésion du système massif et du système à surfaces libres, qui est toujours constante avec la variation de la taille du matériau (voir Fig.A.2), et correspond parfaitement à l'énergie de cohésion que nous avons choisie pour le potentiel de Lennard-Jones à l'état BS. Nous démontrons à nouveau qu'il n'y a pas d'artefacts numériques à T=0K .

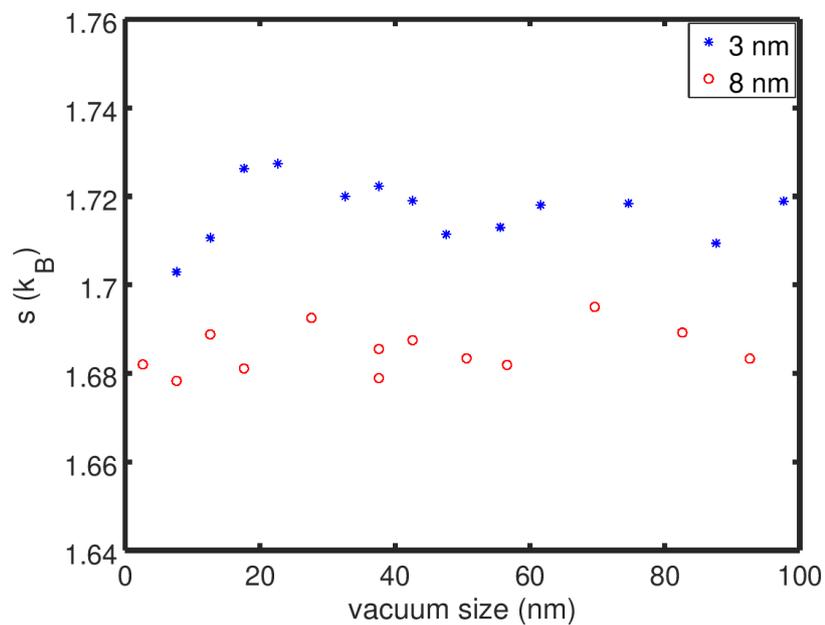


FIGURE A.1 – Évolution de l'entropie vibrationnelle en fonction de la hauteur de vide calculée pour une couche mince BS d'épaisseur 3 nm (étoiles bleues) et 8 nm (cercles rouges).

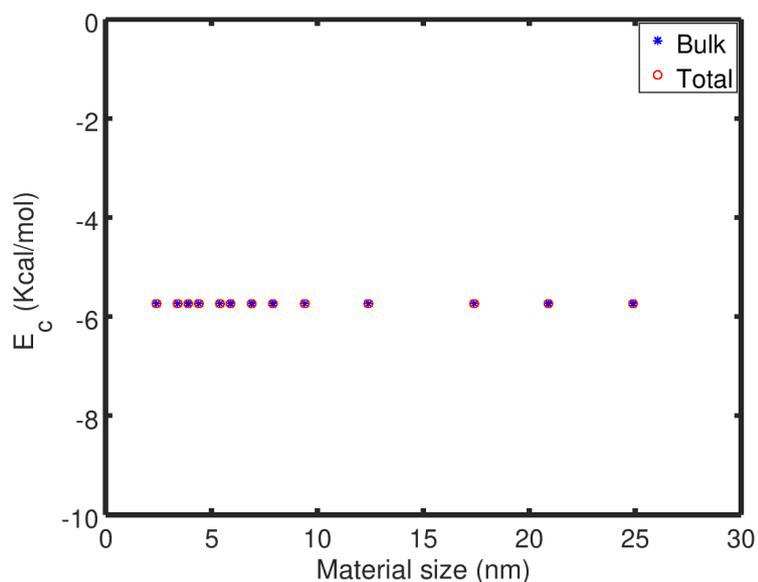


FIGURE A.2 – Évolution en fonction de la taille de l'énergie de cohésion  $E_c$  dans le cas du matériau "massif" et un système possédant des surfaces libres.

## Annexe B

# Calcul de l'énergie de surface par la méthode des liaisons coupées

L'énergie de surface liée aux liaisons pendantes s'écrit d'une manière générale dans une direction (hkl) sous la forme suivante :

$$\gamma_{\{hkl\}} = \sum_i \frac{n_i}{2A_{hkl}} |\delta w_i|_{r_0 \rightarrow \infty} \quad (\text{B.1})$$

où  $A_{hkl}$  est l'aire de la surface de direction (hkl),  $n_i |\delta w_i|$  est l'énergie nécessaire pour couper  $n_i$  liaisons. La somme est sur tous les proches voisins dans cette direction. De plus, si les atomes surfaciques ont la même symétrie dans toutes les directions cristallographiques, les nombres de plus proches voisins est :  $n = n'N$ , où  $n'$  est le nombre de liaisons par atome et  $N$  le nombre total d'atomes de surface. Sachant que  $|\delta w_i|_{r_0 \rightarrow \infty}$  correspond au puits de potentiel  $\epsilon$ , l'injection de  $n$  dans Eq.B.1 conduit à la relation suivante :

$$\gamma_0 = \frac{d_{\{hkl\}}}{2} \sum_i n'_i \epsilon_i \quad (\text{B.2})$$

où  $d_{\{hkl\}} = \frac{N}{A_{\{hkl\}}}$  est la densité d'atomes de surface

Dans les directions  $\{100\}$ , la surface élémentaire est un carré dont chaque coin est occupé par 1/4 d'un ligand. Le nombre d'atome par cellule unité de surface est :  $N = 1/4 \times 4 = 1$ , et l'aire élémentaire  $a_s = (2a_{MeL}^e + a_{inter})^2$  (voir Tab.III.2 pour les valeurs de  $a_s$ ). Par conséquent, l'énergie de surface obtenue par la méthode des liaisons coupées pour les surfaces  $\{100\}$  :

$$\gamma_{\{100\}}^e = \frac{1}{2(2a_{MeL}^e + a_{inter})^2} \sum_i n'_i \epsilon_i^e \quad (\text{B.3})$$

où  $a_{MeL}^e$  est la distance métal-ligands.  $e$  désigne l'état (BS) ou (HS).  $a_{inter}$  est la distance intermoléculaire et  $\epsilon_i^e$  est la rigidité de l' $i$ ème liaison. Sachant que l'interaction est limitée aux premiers proches voisins ( $i = 1$ ) et le nombre de liaisons par ligand est  $n' = 1$ , l'énergie de surface devient alors :

$$\gamma_{\{100\}}^e = \frac{\epsilon^e}{2(2a_{MeL}^e + a_{inter})^2} \cdot \quad (\text{B.4})$$



## Annexe C

### Films minces dans le cas de grands désaccords élastiques

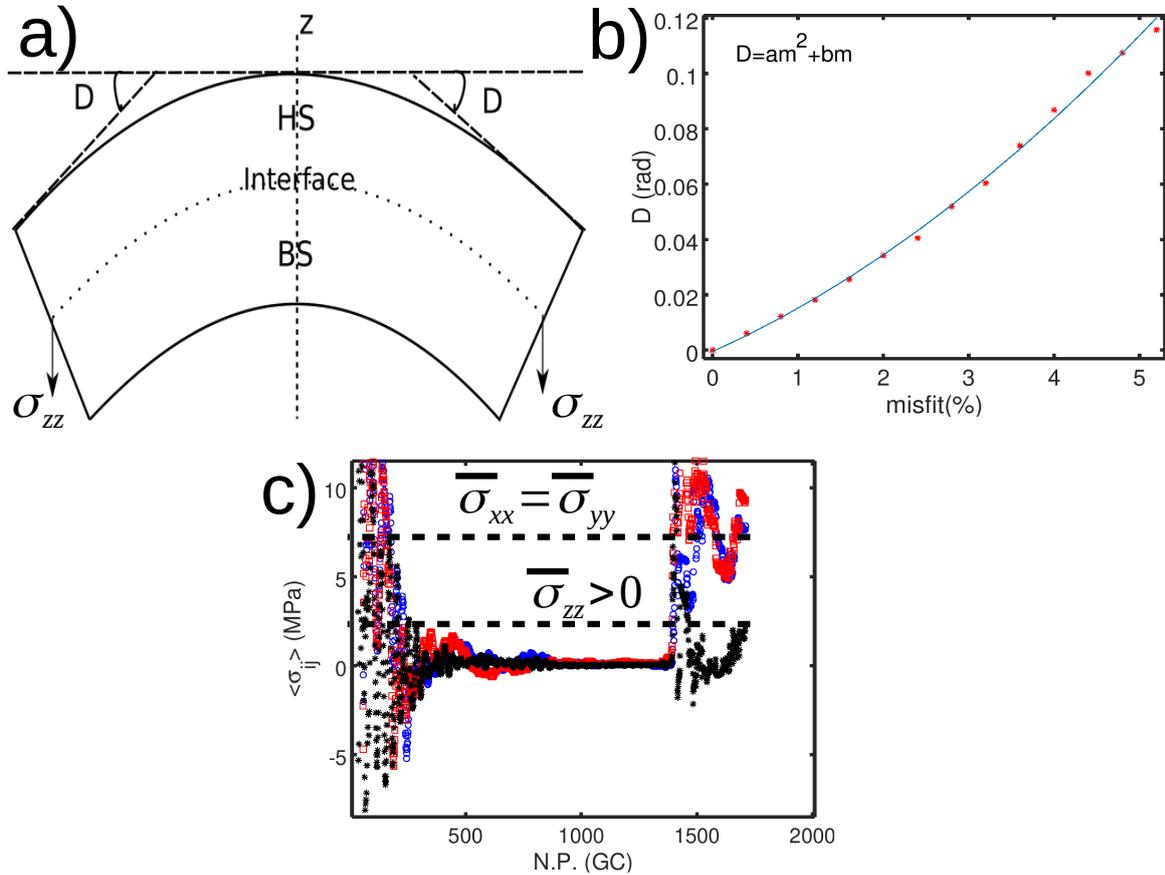


FIGURE C.1 – **a)** Représentation schématique d'un film mince courbe dans le cas d'un grand désaccord de paramètre de maille  $m$  à l'interface HS/BS. Lorsque  $m$  est supérieur à 1.2 %, le film mince prend une forme courbe plutôt que plat en raison de la présence de contrainte normale  $\bar{\sigma}_{zz}$ . Dans ce cas, les lois d'élasticité linéaire ne sont plus valables. L'angle de déflexion est nommée  $D$ . **b)** Évolution de l'angle de déflexion  $D$  en fonction de  $m$  qui suit l'expression non linéaire :  $D(\text{rad}) = am^2 + bm$ , où  $a = 1.7 \times 10^{-3}$  et  $b = 1.4 \times 10^{-2}$  rad. **c)** Évolutions des composantes du tenseur de contrainte  $\bar{\sigma}_{ij}$  en fonction du nombre d'itérations de l'algorithme de minimisation du gradient conjugué pour un système ayant une interface HS/BS de  $m = 5\%$ . A une grande valeur de  $m$ , on voit que l'équilibre mécanique est difficilement atteint et que  $\bar{\sigma}_{zz}$  commence à avoir une valeur non nulle, provoquant en conséquence la déflexion du film mince.



# Bibliographie

- [1] G. MOLNÁR, S. RAT, L. SALMON, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *Advanced Materials*, **30** (2017).  
DOI : [10.1002/adma.201703862](https://doi.org/10.1002/adma.201703862).
- [2] L. SALMON et L. CATALA, *Comptes Rendus Chimie*, **21**, 1230–1269 (2018).  
DOI : [10.1016/j.crci.2018.07.009](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.009).
- [3] T. MALLAH et M. CAVALLINI, *Comptes Rendus Chimie*, **21**, 1270–1286 (2018).  
DOI : [10.1016/j.crci.2018.02.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.007).
- [4] O. RISSET et D. R. TALHAM, *Chem. Mater.*, **27**, 3838–3843 (2015).  
DOI : [10.1021/acs.chemmater.5b00205](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00205).
- [5] O. N. RISSET, P. A. QUINTERO, T. V. BRINZARI, M. J. ANDRUS, M. W. LUFASO, M. W. MEISEL et D. R. TALHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15660–15669 (2014).  
DOI : [10.1021/ja5084283](https://doi.org/10.1021/ja5084283).
- [6] G. MAURIN-PASTUREL, J. LONG, Y. GUARI, F. GODIARD, M.-G. WILLINGER, C. GUERIN et J. LARIONOVA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3872–3876 (2014).  
DOI : [10.1002/anie.201310443](https://doi.org/10.1002/anie.201310443).
- [7] C. R. GROS, M. K. PEPRAH, B. D. HOSTERMAN, T. V. BRINZARI, P. A. QUINTERO, M. SENDOVA, M. W. MEISEL et D. R. TALHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9846–9849 (2014).  
DOI : [10.1021/ja504289p](https://doi.org/10.1021/ja504289p).
- [8] A. C. FELTS, M. J. ANDRUS, E. S. KNOWLES, P. A. QUINTERO, A. R. AHIR, O. N. RISSET, C. H. LI, I. MAURIN, G. J. HALDER, K. A. ABOUD, M. W. MEISEL et D. R. TALHAM, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 5420–5429 (2016).  
DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b10761](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10761).
- [9] S. COBO, G. MOLNAR, J.A. REAL et A. BOUSSEKSOU, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5786–5789 (2006).  
DOI : [10.1002/anie.200601885](https://doi.org/10.1002/anie.200601885).
- [10] V. SHALABAEVA, M. MIKOLASEK, M. D. MANRIQUE-JUAREZ, A.-C. BAS, S. RAT, L. SALMON, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 45, 25617–25621 (2017).  
DOI : [10.1021/acs.jpcc.7b10124](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10124).
- [11] L. SALMON, G. MOLNÁR, D. ZITOUNI, C. QUINTERO, C. BERGAUD, J.-C. MICHEAU et A. BOUSSEKSOU, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5499–5503 (2010).  
DOI : [10.1039/C0JM00631A](https://doi.org/10.1039/C0JM00631A)

- [12] A. TOKAREV, J. LONG, Y. GUARI, J. LARIONOVA, F. QUIGNARD, P. AGULHON, M. ROBITZER, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **37** (2013).  
DOI : [10.1039/C3NJ00534H](https://doi.org/10.1039/C3NJ00534H).
- [13] F. VOLATRON, L. CATALA, E. RIVIÈRE, A. GLOTER, O. STÉPHANE et T. MALLAH. *Inorg. Chem.*, **47**, 15, (2008).  
DOI : [10.1021/ic800803w](https://doi.org/10.1021/ic800803w).
- [14] H. PENG, S. TRICARD, G. FÉLIX, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10894-10898, (2014).  
DOI : [10.1002/anie.201406710](https://doi.org/10.1002/anie.201406710).
- [15] W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *C. R. Chimie*, **21**, 1060–1074 (2018).  
DOI : [10.1016/j.crci.2018.10.003](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.003).
- [16] C. ENACHESCU et W. NICOLAZZI, *C. R. Chimie*, **21**, 1179–1195 (2018).  
DOI : [10.1016/j.crci.2018.02.004](https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.004).
- [17] A. SLIMANI, H. KHEMAKHEM et K. BOUKHEDDADEN, *Phys. Rev. B*, **95**, 174104 (2017).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.95.174104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174104).
- [18] H. OUBOUCHOU, A. SLIMANI et K. BOUKHEDDADEN, *Phys. Rev. B*, **87**, 104104 (2013).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.87.104104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.104104).
- [19] M. MIKOLASEK, G. FÉLIX, H. PENG, S. RAT, F. TERKI, A. I. CHUMAKOV, L. SALMON, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. B*, **96**, 035426 (2017).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.96.035426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035426).
- [20] G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR, M. PERRIER, G. MAURIN, J. LARIONOVA, J. LONG, Y. GUARI et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 235701 (2013).  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.110.235701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.235701).
- [21] G. FÉLIX, M. MIKOLASEK, H. PENG, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR, A. I. CHUMAKOV, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. B*, **91**, 024422 (2015).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.91.024422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.024422).
- [22] L. CAMBI et A. GAGNASSO, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **13**, 809 (1931).
- [23] W. A. BAKER et H. M. BOBONICH, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184–1188 (1964).  
DOI : [10.1021/ic50018a027](https://doi.org/10.1021/ic50018a027).
- [24] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS et A. H. WHITE, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **280**, 235–257 (1964).  
DOI : [10.1098/rspa.1964.0143](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0143).
- [25] K. A. REEDER, E. V. DOSE et L. J. WILSON, *Inorg. Chem.*, **17**, 1071–1075 (1978).  
DOI : [10.1021/ic50182a054](https://doi.org/10.1021/ic50182a054).
- [26] M. S. HADDAD, W. D. FEDERER, M. W. LYNCH et D. N. HENDRICKSON, *Inorg. Chem.*, **20**, 131–139 (1981).  
DOI : [10.1021/ic50215a029](https://doi.org/10.1021/ic50215a029).

- [27] H. OSHIO, K. KITAZAKI, J. MISHIRO, N. KATO, Y. MAEDA et Y. TAKASHIMA, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1341–1347 (1987).  
DOI : [10.1039/DT9870001341](https://doi.org/10.1039/DT9870001341).
- [28] S. SCHENKER, A. HAUSER et R. M. DYSON, *Inorg. Chem.*, **35**, 4676–4682 (1996).  
DOI : [10.1021/ic960010u](https://doi.org/10.1021/ic960010u).
- [29] R. C. STOUFER, D. W. SMITH, E. A. CLEVINGER et T. E. NORRIS, *Inorg. Chem.*, **5**, 1167–1171 (1966).  
DOI : [10.1021/ic50041a020](https://doi.org/10.1021/ic50041a020).
- [30] R. C. STOUFER, D. H. BUSCH et W. B. HADLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3732–3734 (1961).  
DOI : [10.1021/ic50041a020](https://doi.org/10.1021/ic50041a020).
- [31] S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.*, volume 33. Academic Press New York (1970).
- [32] J. ZAREMBOWITCH et O. KAHN, *Inorg. Chem.*, **23**, 589–593 (1984).  
DOI : [10.1021/ic00173a020](https://doi.org/10.1021/ic00173a020).
- [33] J. FAUS, M. JULVE, F. LLORET, J. A. REAL et J. SLETTEN, *Inorg. Chem.*, **33**, 5535–5540 (1994).  
DOI : [10.1021/ic00102a030](https://doi.org/10.1021/ic00102a030).
- [34] K. HEINZE, G. HUTTNER, L. ZSOLNAI et P. SCHOBBER, *Inorg. Chem.*, **36**, 5457–5469 (1997).  
DOI : [10.1021/ic9705352](https://doi.org/10.1021/ic9705352).
- [35] P. GUETLICH, B. R. MCGARVEY et *W. Kläui*, *Inorg. Chem.*, **19**, 3704–3706 (1980).  
DOI : [10.1021/ic50214a026](https://doi.org/10.1021/ic50214a026).
- [36] G. NAVON et W. KLÄUI, *Inorg. Chem.*, **23**, 2722–2725 (1984).  
DOI : [10.1021/ic00185a036](https://doi.org/10.1021/ic00185a036).
- [37] W. KLÄUI, W. EBERSPACH et P. GUETLICH, *Inorg. Chem.*, **26**, 3977–3982 (1987).  
DOI : [10.1021/ic00271a004](https://doi.org/10.1021/ic00271a004).
- [38] J. H. AMMETER, R. BUCHER et N. OSWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7833–7835 (1974).  
DOI : [10.1021/ja00832a049](https://doi.org/10.1021/ja00832a049).
- [39] M. E. SWITZER, R. WANG, M. F. RETTIG et A. H. MAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7669–7674 (1974).  
DOI : [10.1021/ja00832a012](https://doi.org/10.1021/ja00832a012).
- [40] P. G. SIM et E. SINN, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 241–243 (1981).  
DOI : [10.1021/ja00391a067](https://doi.org/10.1021/ja00391a067).
- [41] L. KAUSTOV, M. E. TAL, A. I. SHAMES et Z. GROSS, *Inorg. Chem.*, **36**, 3503–3511 (1997).  
DOI : [10.1021/ic961207p](https://doi.org/10.1021/ic961207p).
- [42] D. M. HALEPOTO, D. G. L. HOLT, L. F. LARKWORTHY, G. J. LEIGH, D. C. POVEY et G. W. SMITH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1322–1323 (1989).  
DOI : [10.1039/C39890001322](https://doi.org/10.1039/C39890001322).

- [43] M. SORAI, Y. YUMOTO, H. DOST M. et L. F. LARKWORTHY, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 421–430 (1993).  
DOI : [10.1016/0022-3697\(93\)90323-J](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90323-J).
- [44] M. SORAI et S. SEKI, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 555–570 (1974).  
DOI : [10.1016/S0022-3697\(74\)80010-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80010-7).
- [45] S. K. KULSHRESHTHA et R. M. IYER, *Chemical Physics Letters*, **108**, 501–504 (1984).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(84\)85188-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85188-X).
- [46] S. K. KULSHRESHTHA, R. M. IYER, E. KÖNIG et G. RITTER, *Chemical Physics Letters*, **110**, 201–204 (1984).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(84\)80175-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80175-X).
- [47] A. BOUSSEKSOU, J. J. MCGARVEY, F. VARRET, J. A. REAL, J.-P. TUCHAGUES, A. C. DENNIS et M. L. BOILLOT, *Chemical Physics Letters*, **318**, 409–416 (2000).  
DOI : [10.1016/S0009-2614\(00\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00063-4).
- [48] N. MOLINER, L. SALMON, L. CAPES, M. C. MUÑOZ, J.-F. LÉTARD, A. BOUSSEKSOU, J.-P. TUCHAGUES, J. J. MCGARVEY, A. C. DENNIS, M. CASTRO, R. BURRIEL et J. A. REAL, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4276–4283 (2002).  
DOI : [10.1021/jp013872b](https://doi.org/10.1021/jp013872b).
- [49] M. SORAI et S. SEKI, *Journal of the Physical Society of Japan*, **33**, 575–575 (1972).  
DOI : [10.1143/JPSJ.33.575](https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.575).
- [50] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Chem. Commun. (London)*, pages 61–62 (1966).  
DOI : [10.1039/C19660000061](https://doi.org/10.1039/C19660000061).
- [51] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Inorg. Chem.*, **6**, 48–55 (1967).  
DOI : [10.1021/ic50047a011](https://doi.org/10.1021/ic50047a011).
- [52] E. KÖNIG et G. RITTER, *Physics Letters A*, **43**, 488–490 (1973).  
DOI : [10.1016/0375-9601\(73\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(73)90006-6).
- [53] E. KÖNIG et G. RITTER, *Solid State Comm.*, **18**, 279–282 (1976).  
DOI : [10.1016/0038-1098\(76\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90002-8).
- [54] R. CLAUDE, J. A. REAL, J. ZAREMBOWITCH, O. KAHN, L. OUAHAB, D. GRANDJEAN, K. BOUKHEDDADEN, F. VARRET et A. DWORKIN, *Inorg. Chem.*, **29**, 4442–4448 (1990).  
DOI : [10.1021/ic00347a022](https://doi.org/10.1021/ic00347a022).
- [55] C. JANOT, *Pure App. Chem.*, **48**, 53–64 (1976).  
DOI : [10.1351/pac197648010053](https://doi.org/10.1351/pac197648010053).
- [56] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, E. SINN et A. H. WHITE, *Inorg. Chem.*, **8**, 1837–1846 (1969).  
DOI : [10.1021/ic50079a006](https://doi.org/10.1021/ic50079a006).
- [57] J. J. MCGARVEY et I. LAWTHERS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 906–907 (1982).  
DOI : [10.1039/C39820000906](https://doi.org/10.1039/C39820000906).

- [58] S. DECURTINS, P. GÜTLICH, C. P. KÖHLER, H. SPIERING et A. HAUSER, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1–4 (1984).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(84\)80403-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80403-0).
- [59] S. DECURTINS, P. GÜTLICH, K. M. HASSELBACH, A. HAUSER et H. SPIERING, *Inorg. Chem.*, **24**, 2174–2178 (1985).  
DOI : [10.1021/ic00208a013](https://doi.org/10.1021/ic00208a013).
- [60] Y. QI, E. W. MÜLLER, H. SPIERING et P. GÜTLICH, *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 503–505 (1983).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(83\)87521-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87521-6).
- [61] A. BOUSSEKSOU, N. NEGRE, M. GOIRAN, L. SALMON, J.-P. TUCHAGUES, M.-L. BOILLOT, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Eur. Phys. J. B*, **13**, 451–456 (2000).  
DOI : [10.1007/s100510050057](https://doi.org/10.1007/s100510050057).
- [62] C. P. SLICHTER et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2142–2160 (1972).  
DOI : [10.1063/1.1677511](https://doi.org/10.1063/1.1677511).
- [63] J. WAJNFLASZ et R. PICK, *J. Phys. Coll.*, **32**, C1–91–C1–92 (1971).  
DOI : [10.1051/jphyscol:1971127](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1971127).
- [64] A. BOUSSEKSOU, J. NASSER, J. LINARES, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *J. Phys. I*, **2**, 1381–1403 (1992).  
DOI : [10.1051/jp1:1992217](https://doi.org/10.1051/jp1:1992217).
- [65] J. A. NASSER, *Eur. Phys. J. B*, **21**, 3–10 (2001).  
DOI : [10.1007/s100510170206](https://doi.org/10.1007/s100510170206).
- [66] J. KROBER, E. CODJOVI, O. KAHN, F. GROLIERE et C. JAY, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9810–9811 (1993).  
DOI : [10.1021/ja00074a062](https://doi.org/10.1021/ja00074a062).
- [67] A. HAUSER, volume 233, pages 49–58. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2004).
- [68] T. FORESTIER, S. MORNET, N. DARO, T. NISHIHARA, S.-I. MOURI, K. TANAKA, O. FOUCHÉ, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chem. Comm.*, 4327–4329 (2008).  
DOI : [10.1039/B806347H](https://doi.org/10.1039/B806347H).
- [69] E. CORONADO, J. R. GALÁN-MASCARÓS, M. MONRABAL-CAPILLA, J. GARCÍA-MARTÍNEZ et P. PARDO-IBÁÑEZ, *Advanced Materials*, **19**, 1359–1361 (2007).  
DOI : [10.1002/adma.200700559](https://doi.org/10.1002/adma.200700559).
- [70] J. R. GALÁN-MASCARÓS, E. CORONADO, A. FORMENT-ALIAGA, M. MONRABAL-CAPILLA, E. PINILLA-CIENFUEGOS et M. CEOLIN, *Inorg. Chem.*, **49**, 5706–5714 (2010).  
DOI : [10.1021/ic100751a](https://doi.org/10.1021/ic100751a).
- [71] M. GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. L. G.-S. D. LARREA et E. CORONADO, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7946–7953 (2015).  
DOI : [10.1039/C5TC01093D](https://doi.org/10.1039/C5TC01093D).

- [72] C. BARTUAL-MURGUI, E. NATIVIDAD et O. ROUBEAU, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7916–7924 (2015).  
DOI : [10.1039/C5TC01174D](https://doi.org/10.1039/C5TC01174D).
- [73] P. DURAND, S. PILLET, E.-E. BENDEIF, C. CARTERET, M. BOUZAOU, H. EL HAMZAOU, B. CAPOEN, L. SALMON, S. HÉBERT, J. GHANBAJA, L. ARANDA et D. SCHANIEL, *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 1933 (2013).  
DOI : [10.1039/c3tc00546a](https://doi.org/10.1039/c3tc00546a).
- [74] T. FORESTIER, A. KAIBA, S. PECHEV, D. DENUX, P. GUIONNEAU, C. ETRILLARD, N. DARO, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chemistry - A European Journal*, **15**, 6122–6130 (2009).  
DOI : [10.1002/chem.200900297](https://doi.org/10.1002/chem.200900297).
- [75] A. ROTARU, F. VARRET, A. GINDULESCU, J. LINARES, A. STANCU, J. F. LÉTARD, T. FORESTIER et C. ETRILLARD, *The European Physical Journal B*, **84**, 439–449 (2011).  
DOI : [10.1140/epjb/e2011-10903-x](https://doi.org/10.1140/epjb/e2011-10903-x)
- [76] C. THIBAUT, G. MOLNÁR, L. SALMON, A. BOUSSEKSOU et C. VIEU, *Langmuir*, **26**, 1557–1560 (2010).  
DOI : [10.1021/la904162m](https://doi.org/10.1021/la904162m)
- [77] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Chem. Commun.*, **46**, 8011–8013 (2010).  
DOI : [10.1039/C0CC02606A](https://doi.org/10.1039/C0CC02606A)
- [78] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **35**, 2081 (2011).  
DOI : [10.1039/c1nj20218a](https://doi.org/10.1039/c1nj20218a)
- [79] V. NIEL, J. M. MARTINEZ-AGUDO, M. C. MUNOZ, A. B. GASPAR, J. A. REAL. *Inorg. Chem.*, **40**, 3838–3839, (2001).  
DOI : [10.1021/ic010259y](https://doi.org/10.1021/ic010259y)
- [80] I. BOLDOG, A. B. GASPAR, V. MARTINEZ, P. P.-IBANEZ, V. KSENOFONTOV, A. BHATTACHARJEE, P. GUTLICH, J. A. REAL. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6433–6437, (2008).  
DOI : [10.1002/anie.200801673](https://doi.org/10.1002/anie.200801673)
- [81] J. LARIONOVA, L. SALMON, Y. GUARI, A. TOKAREV, K. MOLVINGER, G. MOLNÁR. et A. BOUSSEKSOU. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8236–8240, (2008).  
DOI : [10.1002/anie.200802906](https://doi.org/10.1002/anie.200802906).
- [82] G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, M. MIKOLASEK, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7358–7367 (2014).  
DOI : [10.1039/C3CP55031A](https://doi.org/10.1039/C3CP55031A)
- [83] M. MIKOLASEK, W. NICOLAZZI, F. TERKI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. B*, **96**, 035427 (2017).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.96.035427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035427)
- [84] G. MOLNÁR, V. NIEL, A. B. GASPAR, J.-A. REAL, A. ZWICK, A. BOUSSEKSOU et J. J. MCGARVEY, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9701–9707 (2002).  
DOI : [10.1021/jp025678a](https://doi.org/10.1021/jp025678a).

- [85] J.-P. TUCHAGUES, A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, J. J. MCGARVEY et F. VARRET, *Springer, Berlin, Heidelberg*, **235** (2004).  
DOI : [10.1007/b95423](https://doi.org/10.1007/b95423).
- [86] A.I. CHUMAKOV et W. STURHAHN , *Hyperfine Interactions*, **123**, 781–808 (1999).  
DOI : [10.1023/A:1017052730094](https://doi.org/10.1023/A:1017052730094).
- [87] S. RAT, M. MIKOLASEK, J. S. COSTA, A. I. CHUMAKOV, W. NICOLAZZI, G. MOLNAR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chem. Phys. Lett*, **653**, 131–136 (2016).  
DOI : [10.1016/j.cplett.2016.04.014](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.014).
- [88] A. BOUSSEKSOU, H. CONSTANT-MACHADO et F. VARRET, *J. Phys. I*, **5**, 747–760 (1995).  
DOI : [10.1051/jp1:1995165](https://doi.org/10.1051/jp1:1995165).
- [89] L. SALMON, B. DONNADIEU, A. BOUSSEKSOU et J.-P. TUCHAGUES, *C. R. Acad. Sci. - Series IIC - Chemistry*, **2**, 305–309 (1999).  
DOI : [10.1016/S1387-1609\(00\)88540-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)88540-0).
- [90] N. MOLINER, M. C. MUÑOZ, S. LÉTARD, L. SALMON, J.-P. TUCHAGUES, A. BOUSSEKSOU et J. A. REAL, *Inorg. Chem.*, **41**, 6997–7005 (2002).  
DOI : [10.1021/ic0203825](https://doi.org/10.1021/ic0203825).
- [91] L. F. LINDOY et S. E. LIVINGSTONE, *Coordination Chemistry Reviews*, **2**, 173–193 (1967).  
DOI : [10.1016/S0010-8545\(00\)80204-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80204-0).
- [92] S. OHNISHI et S. SUGANO, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **14**, 39 (1981).  
DOI : [10.1088/0022-3719/14/1/007](https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/1/007).
- [93] H. SPIERING, volume 235, pages 171–195. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2004).
- [94] H. SPIERING, E. MEISSNER, H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics*, **68**, 65–71 (1982).  
DOI : [10.1016/0301-0104\(82\)85080-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85080-5).
- [95] H. SPIERING, K. BOUKHEDDADEN, J. LINARES et F. VARRET, *Phys. Rev. B*, **70**, 184106 (2004).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.70.184106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.184106).
- [96] J. R. SAMS, J. C. SCOTT et T. B. TSIN, *Chemical Physics Letters*, **18**, 451–453 (1973).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(73\)80214-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)80214-3).
- [97] P. GÜTLICH et H. A. GOODWIN, numéro 233 dans *Topics in Current Chemistry*, pages 1–47. Springer Berlin Heidelberg (2004).
- [98] G. S. MATOUZENKO, J.-F. LÉTARD, S. LECOCQ, A. BOUSSEKSOU, L. CAPES, L. SALMON, M. PERRIN, O. KAHN et A. COLLET, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2935–2945 (2001).  
DOI : [10.1002/1099-0682\(200111\)2001:11<2935::AID-EJIC2935>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2935::AID-EJIC2935>3.0.CO;2-D).
- [99] V. V. ZELENTOV, **10**, 485 (1987).
- [100] J. A. REAL, H. BOLVIN, A. BOUSSEKSOU, A. DWORKIN, O. KAHN, F. VARRET et J. ZAREMBOWITCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4650–4658 (1992).  
DOI : [10.1021/ja00038a031](https://doi.org/10.1021/ja00038a031).

- [101] H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER, C. P. KÖHLER, H. SPIERING, E. MEISSNER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics Letters*, **91**, 348–352 (1982).  
DOI : [10.1016/0009-2614\(82\)83298-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83298-3).
- [102] R. JAKOBI, H. SPIERING et P. GÜTLICH, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53**, 267–275 (1992).  
DOI : [10.1016/0022-3697\(92\)90055-I](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90055-I).
- [103] H. ROMSTEDT, A. HAUSER et H. SPIERING, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59**, 265–275 (1998).  
DOI : [10.1016/S0022-3697\(97\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00142-X).
- [104] K. F. PURCELL et M. P. EDWARDS, *Inorg. Chem.*, **23**, 2620–2625 (1984).  
DOI : [10.1021/ic00185a016](https://doi.org/10.1021/ic00185a016).
- [105] C. CANTIN, J. KLIAVA, A. MARBEUF et D. MIKAILITCHENKO, *The European Physical Journal B*, **12**, 525–540 (1999).  
DOI : [10.1007/s100510051035](https://doi.org/10.1007/s100510051035).
- [106] R. ZIMMERMANN et E. KÖNIG, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **38**, 779–788 (1977).  
DOI : [10.1016/0022-3697\(77\)90072-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90072-5).
- [107] T. KAMBARA, *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 4199–4206 (1979).  
DOI : [10.1063/1.438044](https://doi.org/10.1063/1.438044).
- [108] Y. MIYAZAKI, T. NAKAMOTO, S. IKEUCHI, K. SAITO, A. INABA, M. SORAI, T. TOJO, T. ATAKE, G. S. MATOUZENKO, S. ZEIN et S. A. BORSHCH, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12508, (2007).
- [109] J. A. RODRIGUEZ-VELAMAZAN, M. A. GONZALEZ, J. A. REAL, M. CASTRO, M. C. MUNOZ, A. B. GASPARELLO, R. OHTANI, M. OHBA, K. YONEDA, Y. HIJIKATA, N. YANAI, M. MIZUNO, H. ANDO et S. KITAGAWA, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5083, (2012).  
DOI : [10.1021/ja206228n](https://doi.org/10.1021/ja206228n).
- [110] N. WILLENBACHER et H. SPIERING, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, 1423 (1988).  
DOI : [10.1088/0022-3719/21/8/017](https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/8/017).
- [111] J. WAJNFLASZ, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **40**, 537–545 (1970).  
DOI : [10.1002/pssb.19700400212](https://doi.org/10.1002/pssb.19700400212).
- [112] M. NISHINO, K. BOUKHEDDADEN, Y. KONISHI et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 247203 (2007).  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.98.247203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.247203).
- [113] K. BOUKHEDDADEN, *Prog. Theor. Phys.*, **112**, 205–217 (2004).  
DOI : [10.1143/PTP.112.205](https://doi.org/10.1143/PTP.112.205).
- [114] S. NOSÉ, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511–519 (1984).  
DOI : [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
- [115] W. G. HOOVER, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695–1697 (1985).  
DOI : [10.1103/PhysRevA.31.1695](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695).
- [116] G. J. MARTYNA, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4177 (1994).  
DOI : [10.1063/1.467468](https://doi.org/10.1063/1.467468).

- [117] M. NISHINO, C. ENACHESCU, S. MIYASHITA, P. A. RIKVOLD, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Sci. Rep.*, **1** (2011).  
DOI : [10.1038/srep00162](https://doi.org/10.1038/srep00162).
- [118] M. NISHINO, K. BOUKHEDDADEN et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. B*, **79** (2009).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.79.012409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.012409).
- [119] Y. KONISHI, H. TOKORO, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 067206 (2008).  
DOI : [10.1103/PhysRevLett.100.067206](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.067206).
- [120] W. NICOLAZZI, S. PILLET et C. LECOMTE, *Phys. Rev. B*, **78**, 174401 (2008).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.78.174401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174401).
- [121] A. TISSOT, C. ENACHESCU et M.-L. BOILLOT, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20451 (2012).  
DOI : [10.1039/c2jm33865c](https://doi.org/10.1039/c2jm33865c).
- [122] M. MIKOLASEK, W. NICOLAZZI, F. TERKI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 12276-12281 (2017).  
DOI : [10.1039/C7CP01364G](https://doi.org/10.1039/C7CP01364G).
- [123] M. MIKOLASEK, G. FÉLIX, G. MOLNÁR, F. TERKI, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. B*, **90**, 075402 (2014).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.90.075402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.075402).
- [124] P. LETELLIER, A. MAYAFFRE et M. TURMINE, *Phys. Rev. B*, **76**, 045428 (2007).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.76.045428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045428).
- [125] L. VERLET, *Phys. Rev.*, **159**, (1967).  
DOI : [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98).
- [126] S. PLIMPTON, *J. Comp. Phys.*, **117**, 1-19, (1995).  
DOI : [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039).
- [127] J. C. MAXWELL M.A., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **19**, (1860).  
DOI : [10.1080/14786446008642818](https://doi.org/10.1080/14786446008642818).
- [128] L. BOLTZMANN, Wien (1872).  
DOI : [10.1007/978-3-322-84986-1-3](https://doi.org/10.1007/978-3-322-84986-1-3).
- [129] P. MÜLLER et A. SAÚL, *Surf. Sci. Rep.*, **54**, 157–258 (2004).  
DOI : [10.1016/j.surfrep.2004.05.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2004.05.001).
- [130] G. MOLNÁR, M. MIKOLASEK, K. RIDIER, A. FAHS, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *Ann. der Phys.*, **531**, 1900076 (2019).  
DOI : [10.1002/andp.201900076](https://doi.org/10.1002/andp.201900076).
- [131] R. MEYER, C. MÜCKSCH, J. A. WOLNY, V. SCHÜNEMANN et H. M. URBASSEK. *Chem. Phys. Lett.*, **733** (2019).  
DOI : [10.1016/j.cplett.2019.136666](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136666).
- [132] M. BORN et K. HUANG, *American Journal of Physics*, **23**, 474 (1955).  
DOI : [10.1119/1.1934059](https://doi.org/10.1119/1.1934059).
- [133] R. ALLEN, G. ALLDREDGE et F DE WETTE, *Phys. Rev. B*, **4**, 1661 (1971).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.4.1661](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1661).

- [134] R.E. ALLEN et F. W. WETTE, *Phys. Rev.*, **188**, 1320 (1969).  
DOI : [10.1103/PhysRev.188.1320](https://doi.org/10.1103/PhysRev.188.1320).
- [135] S. ANDRIEU et P. MÜLLER, *les surfaces solides : concepts et méthodes*, (2005)
- [136] L. LAPENA, P. MÜLLER, G. QUENTEL, H. GUESMI et G. TRÉGLIA, *Appl. Surf. Sci.*, **212-213**, 715-723 (2003).  
DOI : [10.1016/S0169-4332\(03\)00414-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00414-8).
- [137] R. F. WALLIS, *Progress in Surface Science*, **4**, 233–367 (1974).  
DOI : [10.1016/S0079-6816\(74\)80007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(74)80007-9).
- [138] N. COMBE, P.-M. CHASSAING et F. DEMANGEOT, *Phys. Rev. B*, **79**, 045408 (2009).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.79.045408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045408).
- [139] M. BAYLE, N. COMBE, N. M. SANGEETHA, G. VIAU et R. CARLES, *Nanoscale*, **6**, 9157–9165 (2014).  
DOI : [10.1039/C4NR02185A](https://doi.org/10.1039/C4NR02185A).
- [140] H. RICHTER, Z. P. WANG et L. LEY, *Solid State Communications*, **39**, 625–629 (1981).  
DOI : [10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9).
- [141] I. H. CAMPBELL et P. M. FAUCHET, *Solid State Communications*, **58**, 739–741 (1986).  
DOI : [10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).
- [142] W. CHENG et S.-F. REN, *Phys. Rev. B*, **65** (2002).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.65.205305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.205305).
- [143] J. KROBER, E. CODJOVI, O. KAHN, F. GROLIERE et C. JAY, *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 9810–9811 (1993).  
DOI : [10.1021/ja00074a062](https://doi.org/10.1021/ja00074a062).
- [144] O. KAHN et C. J. MARTINEZ, *Science*, **279**, 44–48 (1998).  
DOI : [10.1126/science.279.5347.44](https://doi.org/10.1126/science.279.5347.44).
- [145] H. J. SHEPHERD, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEK-SOU, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 653–661, (2013).  
DOI : [10.1002/ejic.201201205](https://doi.org/10.1002/ejic.201201205).
- [146] G.L. GAINES, *Insoluble Monolayers at the Liquid Gas Interfaces*, Interscience, New York, (1966).
- [147] A. RUAUDEL-TEXIER, A. BARRAUD, P. CORONEL et O. KAHN, *Thin Solid Films*, **160**, 107–115, (1988).
- [148] P. CORONEL, A. BARRAUD, R. CLAUDE, O. KAHN, A. RUAUDEL-TEIXIER et J. ZAREMBOWITCH, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 193–194 (1989).  
DOI : [10.1039/C39890000193](https://doi.org/10.1039/C39890000193).
- [149] H. LEE, L.J. KEPLEY, H.G. HONG et T.E. MALLOUK, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618–620 (1988).  
DOI : [10.1021/ja00210a062](https://doi.org/10.1021/ja00210a062).
- [150] C.M. BELL, M.F. ARENDT, L. GOMEZ, R.H. SCHMEHL et T.E. MALLOUK, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8374–8375 (1994).  
DOI : [10.1021/ja00097a058](https://doi.org/10.1021/ja00097a058).

- [151] K. KUROIWA, T. SHIBATA, S. SASAKI, M. OHBA, A. TAKAHARA, T. KUNITAKE et N. KIMIZUKA, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **44**, 5192–5202 (2006).  
DOI : [10.1002/pola.21601](https://doi.org/10.1002/pola.21601).
- [152] A. BOUSSEKSOU, P. DEMONT, J.F.B.I.G. LETARD, L. MALAQUIN, J. MENEGOTTO, L. SALMON, J.P. TUCHAGUES et C. VIEU, Google Patents, 2004.
- [153] G. FÉLIX, K. ABDUL-KADER, T. MAHFOUD, I. A. GURALSKIY, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15342–15345 (2011) .  
DOI : [10.1021/ja207196b](https://doi.org/10.1021/ja207196b).
- [154] Y. RAZA, F. VOLATRON, S. MOLDOVAN, O. ERSÉN, V. HUC, C. MARTINI, F. BRISSET, A. GLOTER, O. STÉPHAN, A. BOUSSEKSOU, L. CATALA et T. MALLAH, *Chemical Communications*, **47**, 11501 (2011).  
DOI : [10.1039/C1CC14463D](https://doi.org/10.1039/C1CC14463D).
- [155] S. BLONSKI et S. H. GAROFALINI, *Surface Science*, **295**, 263-274 (1993).  
DOI : [10.1016/0039-6028\(93\)90202-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90202-U).
- [156] J. M. MCHALE, A. AUROUX, A. J. PERROTTA et A. NAVROTSKY, *Science*, **277** (1997).  
DOI : [10.1126/science.277.5327.788](https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788).
- [157] H. ZHANG et J. F. BANFIELD, *J. Mater. Chem*, **8**, 2073-2076 (1998).  
DOI : [10.1039/A802619J](https://doi.org/10.1039/A802619J).
- [158] L. F. DRUMMY et D. C. MARTIN, *Adv. Mater.*, **17** (2005).  
DOI : [10.1002/adma.200400189](https://doi.org/10.1002/adma.200400189).
- [159] C.C. YANG, S. LI et J. ARMELIN, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17512-17515 (2007).
- [160] G. FÉLIX, M. MIKOLASEK, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2018).  
DOI : [10.1002/ejic.201700121](https://doi.org/10.1002/ejic.201700121).
- [161] K. AFFES, H. FOURATI, A. SLIMANI et K. BOUKHEDDADEN, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 124701 (2019).  
DOI : [10.7566/JPSJ.88.124701](https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.124701).
- [162] Y. SINGH, H. OUBOUCHOU, M. NISHINO, S. MIYASHITA et K. BOUKHEDDADEN, *Phys. Rev B*, **101**, 054105 (2020).  
DOI : [10.1103/PhysRevB.101.054105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054105).
- [163] J. LINARES, C. JURESCHI et K. BOUKHEDDADEN, *Magnetochemistry*, **2** (2016).  
DOI : [10.3390/magnetochemistry2020024](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2020024).
- [164] G. WEIR, *Proc. R. Soc. A*, **464**, 2281–2292 (2008).  
DOI : [10.1098/rspa.2007.0360](https://doi.org/10.1098/rspa.2007.0360).
- [165] M. MIKOLASEK, M. D. MANRIQUE-JUAREZ, H. J. SHEPHERD, K. RIDIER, S. RAT, V. SHALABAEVA, A.-C. BAS, I. E. COLLINGS, F. MATHIEU, J. CACHEUX, T. LEICHLÉ, L. NICU, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 28, 8970–8979 (2018).  
DOI : [10.1021/jacs.8b05347](https://doi.org/10.1021/jacs.8b05347).
- [166] T. GRANIER, B. GALLOIS, J. GAULTIER, J. A. REAL et J. ZAREMBOWITCH, *Inorg. Chem.*, **32**, 5305-5312 (1993).  
DOI : [10.1021/ic00075a058](https://doi.org/10.1021/ic00075a058).

- [167] J. R. SHEWCHUK, (1994).  
URL : <https://www.cs.cmu.edu/quake-papers/painless-conjugate-gradient.pdf>.
- [168] R. SHUTTLEWORTH, *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 444 (1950).  
DOI : [10.1088/0370-1298/63/5/302](https://doi.org/10.1088/0370-1298/63/5/302).
- [169] A. STUKOWSKI, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 015012 (2009).  
DOI : [10.1088/0965-0393/18/1/015012/meta](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012/meta).
- [170] W. P. HALPERIN, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533–606 (1986).  
DOI : [10.1103/RevModPhys.58.533](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.533).
- [171] C. GRYGIEL, CH. SIMON, B. MERCEY, W. PRELLIERA et R. FRÉSARD, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 262103 (2007).  
DOI : [10.1063/1.2824465](https://doi.org/10.1063/1.2824465).
- [172] G. PECKHAM, *Solid State Communications*, **5**, 311-313, (1967).  
DOI : [10.1016/0038-1098\(67\)90280-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(67)90280-3).
- [173] P. J. SHAH , D. A. BAS , I. LISEKOV, A. MATYUSHOV , N. X. SUN et M. R. PAGE, *Science Advances*, **6** (2020).  
DOI : [10.1126/sciadv.abc5648](https://doi.org/10.1126/sciadv.abc5648).
- [174] J. W. GIBBS, *Scientific Papers*, **1**, Longman, London, 184-218 (1906)
- [175] D. K. OWENS et R. C. WENDT, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741–1747 (1969).  
DOI : [10.1002/app.1969.070130815](https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815).
- [176] O. SHALEV, S. BISWAS, Y. YANG, T. EDDIR, O. AHANOTU, W. LU, R. CLARKE et M. SHTEIN, *Nature communications*, **5** (2014).  
URL : <https://www.nature.com/articles/ncomms6204>.
- [177] L. KIPGEN, M. BERNIEN, S. OSSINGER, F. NICKEL, A. J. BRITTON, L. M. ARRUDA, H. NAGGERT, C. LUO, C. LOTZE, H. RYLL, F. RADU, E. SCHIERLE, E. WESCHKE, F. TUCZEK et W. KUCH, *Nature communications*, **9** (2018).  
DOI : [10.1038/s41467-018-05399-8](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05399-8).
- [178] A. FAHS, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU. *Magnetochemistry*, **7**, 27 (2021).  
DOI : [10.3390/magnetochemistry7020027](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7020027).

# Liste des Publications

1. G. MOLNÁR, M. MIKOLASEK, K. RIDIER, **A. Fahs**, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU. "Molecular spin crossover materials : Review of the lattice dynamical properties". *Ann. der Phys.*, **531**, 1900076, (2019).  
DOI : [10.1002/andp.201900076](https://doi.org/10.1002/andp.201900076).
2. **A. Fahs**, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU. "Role of Surface Effects in the Vibrational Density of States and the Vibrational Entropy in Spin Crossover Nanomaterials : A Molecular Dynamics Investigation". *Magnetochemistry*, **7**, 27, (2021).  
DOI : [10.3390/magnetochemistry7020027](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7020027).
3. **A. Fahs**, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU. "Disentangling surface energy and interface stress effects in spin crossover materials". *Phys. Rev. B*, *soumis*.
4. M. SHITENG, **A. Fahs**, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, "Lattice dynamic modelling of the spin crossover coordination network [Fe(pyrazine)]-[Ni(CN)<sub>4</sub>] through molecular mechanics simulation", *à soumettre*.



# Résumé de la thèse

Les matériaux à transition de spin sont des matériaux commutables capables de transiter d'un état à un autre suite à une application d'un champ extérieur, comme par exemple : la température, la pression, ou la lumière. Cette transition s'accompagne d'un changement volumique et électronique, rendant ces matériaux intéressants pour de futures applications sociétales (conception de muscles artificiels, actuateurs mécaniques, capteurs de gaz et de température ...). L'élaboration de ces nanomatériaux peut être réalisée par évaporation thermique ou synthèse chimique, avec une gamme de taille allant du millimètre et pouvant atteindre le nanomètre. Cependant, la miniaturisation d'objets entraîne une modification de la stabilité de phase, rendant délicat leur intégration dans des dispositifs. L'objectif de ma thèse est d'étudier théoriquement l'influence des effets de taille finie sur les propriétés de commutation, en particulier les effets de surfaces et d'interface, qui doivent jouer un rôle important sur la stabilité de phase à l'échelle nanométrique. Les effets de la réduction de la taille sur la dynamique du réseau des couches minces à transition de spin ont été étudiés par des simulations de la densité d'états vibrationnels par des méthodes de la dynamique moléculaire. Une reconsidération du champ de force utilisé pour le réseau cubique à motifs octaédrique nous a permis d'obtenir de bons ordres de grandeur de la vitesse du son dans les deux états de spin. En combinant avec la méthode de la matrice dynamique, il est montré que les modes de vibration de surface de très basses fréquences peuvent contribuer en particulier à l'augmentation de l'entropie vibrationnelle avec la réduction de la taille, en bon accord avec les observations expérimentales. Nous avons pu alors étendre l'étude à d'autres quantités d'une importance primordiale dans les propriétés mécaniques et le phénomène de la transition de spin, telles que l'énergie de surface et la contrainte d'interface. Des approches théoriques issues de la physique des solides sont employées dans les simulations numériques de ces grandeurs, donnant en conséquence des estimations préliminaires de ces quantités de surface et d'interface dans le cas des nanomatériaux à transition de spin. Finalement, les effets de surface, de l'isotropie et de l'anisotropie des contraintes d'interface sur la stabilité de phase sont discutés à l'aide d'un modèle nanothermodynamique.