



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 16/09/2014 par :

GAUTIER FÉLIX

**Étude du phénomène de la transition de spin dans les
solides moléculaires à l'échelle nanométrique**

JURY :

MARIE-LIESSE DOUBLET Directrice de Recherche, Institut Charles Gerhardt CNRS	Présidente
JAMIL NASSER Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	Rapporteur
ÉRIC COLLET Professeur, Université de Rennes I	Rapporteur
ADNEN MLAYAH Professeur, Université Toulouse III Paul Sabatier	Examinateur
AZZEDINE BOUSSEKSOU Directeur de Recherche, Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS	Directeur de thèse
WILLIAM NICOLAZZI Maître de conférence, Université Toulouse III Paul Sabatier	Codirecteur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)

Directeurs de Thèse :

Azzedine BOUSSEKSOU et William NICOLAZZI

Remerciement

Ce mémoire représente le résultat de trois années de recherche effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination. Je tiens à remercier Denis NEIBECKER, Directeur du laboratoire lors de mon arrivée, de m'avoir accueilli au LCC.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Jamil NASSER et Professeur Éric COLLET pour leurs lectures minutieuses de mon manuscrit de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également le Professeur Adnen MLAYAH et la Présidente de mon jury la Directrice de Recherche Marie-Liesse DOUBLET d'avoir participé au jury de ma thèse.

J'aimerais profiter de ces remerciements pour témoigner le profond respect que je porte à mon directeur de thèse, le Directeur de Recherche et Directeur du laboratoire Azzedine BOUSSEKSOU. Je le remercie pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eu, qui ont joué un rôle décisif dans cette thèse. Ses qualités humaines et scientifiques font de lui un meneur d'exception, qui pousse les gens à repousser leurs limites.

Je remercie également mon second directeur de thèse, le Maître de Conférence William NICOLAZZI. Son enseignement et sa large connaissance de la physique lui permettent de transmettre son savoir avec une grande facilité. J'ai beaucoup appris à son contact. Je le remercie également pour son soutien moral qui m'a été d'une grande aide.

J'exprime toute ma reconnaissance au Directeur de Recherche Gábor MOLNÁR, qui a pris une part active dans mes travaux de recherche. C'est un physicien accompli sur lequel j'ai grandement pu m'appuyer. Ma reconnaissance va également au Chargé de Recherche Lionel SALMON. Il a su apporter les réponses à mes questions sur la chimie, et a réussi à me rendre ce domaine de la science moins obscure.

J'aimerais aussi remercier Lionel RECHIGNAT, pour toutes les aides techniques qu'il m'a apporté, ainsi que pour l'initiation à l'utilisation de l'expérience Mössbauer. Durant toutes ces séries de mesures j'ai dû faire face à moult péripéties, qui ont pu être surmontées grâce à l'aide du responsable du service Mössbauer Jean-François MEUNIER et de l'ancien responsable Alain MARI. Je remercie également Laure VENDIER pour la réalisa-

tion des clichés de diffraction, et de sa collaboration dans le cadre de séries de mesures de diffraction synchrotron.

Une importante partie des résultats expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans les synchrotrons ESRF et SOLEIL. Dans le cadre de ces séries de mesures je tiens à remercier le responsable de la ligne de lumière PSYCHE du synchrotron SOLEIL Jean-Paul ITIÉ, et les responsables de la ligne de lumière ID18 du synchrotron de l'ESRF Alexendr CHUMAKOV et Rudolf RÜFFER, pour l'apport de leurs connaissances dans leurs domaines respectifs.

Un grand merci à toutes les personnes de l'équipe P que j'ai pu côtoyer durant ma thèse. Ils ont participé à son bon déroulement, grâce à la bonne humeur et la bonne entente du groupe.

Je remercie mes parents et ma famille, qui par leur éducation et leur soutien ont activement participé à la réussite de ce travail.

Mon dernier remerciement va à ma femme Marie, que je remercie pour le rôle primordial qu'elle a joué dans cette période de ma vie. Son soutien et son réconfort ont été décisifs pour parvenir à la fin de cette thèse.

Constantes physiques

Constante des gaz parfaits	$R = 8,3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = R/\mathcal{N}_A = 1,380658(12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
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>	iii
Constantes physiques	v
Table des matières	vii
Introduction générale	1
I Introduction à la Transition de spin et à la Nanothermodynamique	3
I.1 Étude de la Transition de Spin	3
I.1.1 Un aperçu général et historique	3
I.1.2 Bistabilité de la Molécule	5
I.1.2.1 Théorie du champ cristallin	5
a) Exemple de l'ion Fer II dans une structure octaédrique	5
b) Diagramme configurationnel	8
I.1.2.2 Thermodynamique de la Transition de Spin	9
I.1.3 Molécules dans un solide massif : Notion de Coopérativité	11
I.1.3.1 Les différentes transitions de spin	11
I.1.3.2 Approche thermodynamique de la coopérativité	13
a) Système non coopératif	13
b) Système coopératif	14
I.1.3.3 Molécules à transition de spin dans un milieu élastique	17
I.1.3.4 Vision microscopique de la transition de spin : les modèles de type Ising	18
I.1.3.5 Modèles microscopiques élastiques	21
a) Les modèles Spin–Phonon	21
b) Le modèle Atome–Phonon	23
I.1.3.6 Avantages et inconvénients des différentes approches théoriques	24
a) Thermodynamique et physique statistique	24
b) Champ moyen et solutions numériques	24

	c) Techniques numériques : Monte Carlo et dynamique moléculaire	25
I.1.4	Transition de spin à l'échelle nanométrique : observations expérimentales et descriptions théoriques	25
	I.1.4.1 Observations de la transition de spin à l'échelle nanométrique	25
	I.1.4.2 Modélisation de la transition de spin à l'échelle nanométrique	27
I.2	Effet de la réduction de taille sur la stabilité des phases dans les nano-objets	29
	I.2.1 Effets de réduction de taille	29
	I.2.1.1 Effets de confinement	29
	I.2.1.2 Effets de surface	29
	I.2.2 Transition de phase à l'échelle nanométrique	30
	I.2.2.1 Transition Solide–Liquide : La Fusion	30
	I.2.2.2 Transition Solide–Solide	31
	a) Métal–isolant	31
	b) Transition de phase structurale	32
	I.2.2.3 Vers la transition de spin	33
I.3	Thermodynamique de la Particule	34
	I.3.1 Première approche	34
	I.3.2 Extensivité de la thermodynamique	34
	I.3.2.1 Variables extensives et intensives et fonctions thermodynamiques	34
	a) Variables extensives et intensives	34
	b) Fonctions thermodynamiques	35
	I.3.2.2 Non-extensivité en thermodynamique	36
	a) Entropie non-extensive	36
	b) Nanothermodynamique	36
	I.3.3 Interface en thermodynamique	37
	I.3.3.1 Énergie d'interface	37
	I.3.3.2 Pression interne	38
	I.3.3.3 Module d'élasticité isostatique	39
II	Rôle des propriétés de surface dans la TS à l'échelle nanométrique	41
II.1	Transition de spin d'une nanoparticule	41
	II.1.1 Modèle nanothermodynamique de la transition de spin	41
	II.1.1.1 Molécules de cœur, molécules de surface	41
	II.1.1.2 Modèle nanothermodynamique	43
	II.1.1.3 Résolution du modèle	44
II.1.2	Simulation de la transition de spin d'une nanoparticule	46

II.1.2.1	Effet de la surface	46
II.1.2.2	Fraction résiduelle et température de transition	47
a)	Centres Fer HS inactifs en surface	47
b)	Mélange de fractions résiduelles	49
II.1.2.3	Transition de surface : transition en deux étapes	51
II.2	Investigation des Énergies de Surface	52
II.2.1	Origines des énergies de surface	52
II.2.2	Modèle microscopique et résolution	53
II.2.2.1	Modèle de type Ising compressible anharmonique	53
II.2.2.2	Étude de l'hamiltonien	54
II.2.3	Non-extensivité de la thermodynamique et conséquences	56
II.2.3.1	Non-extensivité de l'énergie	56
II.2.3.2	Pression interne	59
II.2.3.3	Effet sur la transition de spin	62
II.3	Contrôle de la Transition de Spin à travers la Surface	66
II.3.1	Problématique	66
II.3.2	Particule creuse	66
II.3.3	Système Cœur–Coquille	70
II.3.3.1	Approche élastique d'un système cœur–coquille	70
a)	Pourquoi une approche élastique?	70
b)	Rappel sur la mécanique des milieux continus	70
c)	Déformations d'une nanoparticule creuse	72
d)	Couplage Cœur–Coquille	74
e)	Désaccord entre les paramètres de maille du cœur et de la coquille	75
II.3.3.2	Système cœur–coquille à transition de spin	78
a)	Objets cœur–coquille dans les simulations MC	78
b)	Transition de spin et MMC	79
c)	Transition du cœur et coquille inactive	80
d)	Transition de la coquille et cœur inactif	82
e)	Transition synergétique du cœur et de la coquille : un nouveau type de bistabilité	84
II.4	Conclusion	86
III	Élasticité et Coopérativité à l'échelle nanométrique	89
III.1	Motivations	89
III.2	Techniques expérimentales pour l'étude des propriétés élastiques	90
III.2.1	Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe	90
III.2.1.1	Principe de base	90

III.2.1.2	Spectroscopie Mössbauer classique : absorption élastique ("zéro-phonons")	94
III.2.1.3	Spectroscopie Mössbauer inélastique : Diffusion inélastique nucléaire	97
III.2.2	Diffraction des rayons-X sur poudre sous haute pression	101
III.2.2.1	Principe de base	101
III.2.2.2	Expérience de diffraction sur poudre	101
III.2.2.3	Paramètre de maille et module d'élasticité	104
III.3	Effets de taille sur l'élasticité des Nano-Matériaux de Coordination	106
III.3.1	Analogues de bleu de Prusse de type $M_3[Fe(CN)_6]_2$	106
III.3.1.1	Présentation du composé	106
III.3.1.2	Mesures Mössbauer classique	108
III.3.1.3	Mesures de Mössbauer inélastique (NIS)	110
III.3.1.4	Diffraction des rayons-X sous pression sur poudre	112
III.3.2	Clathrate de Hofmann $Fe(pyrazine)[Ni(CN)_4]$	117
III.3.2.1	Présentation du composé	117
III.3.2.2	Échantillons enrichis en ^{57}Fe	120
III.3.2.3	Mesures de Mössbauer inélastique	124
III.3.3	Bilan sur l'élasticité dans les matériaux de coordination	127
III.4	Exaltation de la coopérativité avec la diminution de la taille	128
III.4.1	Élasticité et coopérativité dans le modèle nanothermodynamique	128
III.4.1.1	Exaltation de la coopérativité	128
III.4.1.2	Discussion sur le terme de coopérativité $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$	131
III.4.2	Origine de la coopérativité dans les Nanoparticules à Transition de Spin	133
III.4.2.1	Augmentation de la température de Debye	133
III.4.2.2	Effet sur la transition de spin	135
III.5	Conclusion	137
Conclusion Générale		139
A Simulations Monte Carlo		143
A.1	Ensemble isobare-isotherme appliqué à une nanoparticule	143
A.2	Mesure de l'entropie par la technique des histogrammes	147
B Coefficients élastiques de la matière		149
C Caractérisation des échantillons		151
C.1	Détails expérimentaux	151
C.1.1	Spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer classique	151

C.1.2	Spectroscopie vibrationnelle	151
C.1.3	Diffraction des rayons-X sur poudre, au LCC	151
C.1.4	Microscopie électronique à transmission (MET)	152
C.2	Analogues de bleu de Prusse	153
C.2.1	Spectroscopie Raman	153
C.2.2	Diffraction des rayons-X sur poudre	155
C.2.3	Spectroscopie infra-rouge	157
C.2.4	Microscopie électronique à transmission	159
C.2.5	Distribution en taille des nanoparticules	160
C.3	Clathrate de Hoffman	162
C.3.1	Spectroscopie Raman	162
C.3.2	Diffraction des rayons-X sur poudre	165
Bibliographie		167
Liste des Publications		181
Résumé de la thèse		184
Résumé		184
Abstract		184

Introduction générale

De nos jours, les nouveaux systèmes de communication basés en général sur l'Internet prennent une place majeure dans la vie de chacun. Il est possible d'accéder à une grande quantité de données à partir de chez soi, ou même en dehors. Les appareils mobiles utilisés pour ce type de tâches (ordinateurs portables, téléphones mobiles, tablettes numériques ...) tendent à voir leurs capacités augmenter et la taille de leurs composants diminuer. La recherche de nouveaux composants toujours plus petits et performants est un enjeu économique majeur dans la société actuelle. Dans cette lignée les propriétés des nanomatériaux séduisent la communauté scientifique mondiale, pour servir d'éléments actifs dans les nouveaux dispositifs électroniques et optiques à l'échelle nanométrique [1].

Notre intérêt porte sur les nanomatériaux moléculaires à transition de spin. Leurs capacités à changer d'état moléculaire sous l'application de divers stimuli (la température, la lumière, concentration de gaz, la pression...) font d'eux des candidats potentiels pour de futures applications industrielles, comme par exemple la conception de capteurs de gaz. Des couches nanométriques de ces matériaux peuvent aussi, par exemple, être utilisées pour moduler les signaux optiques ou électriques.

Cependant, un nouvel ingrédient est à prendre en compte : la dépendance avec la diminution de la taille des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Par exemple, plusieurs investigations expérimentales ont montré que la diminution de la taille a une influence importante sur les propriétés de bistabilité des matériaux à transition de spin. Les premiers résultats théoriques indiquent une perte irrémédiable de la coexistence d'un état stable et d'un état métastable dans les nano-objets. Cependant ces résultats sont en contradiction avec de récentes études expérimentales. L'objectif principal de cette thèse est d'essayer de comprendre pourquoi la bistabilité des matériaux moléculaires à transition de spin change avec la diminution de la taille. Dans ce but, des études, couplant la modélisation du phénomène de transition de spin de nanoparticules, et la mesure expérimentale de propriétés physiques dans des nanoparticules à transition de spin, ont été réalisées. En plus d'un intérêt fondamental, la compréhension du phénomène de bistabilité à l'échelle du nanomètre est une étape essentielle, donnant les ingrédients nécessaires pour contrôler la bistabilité dans de nouveaux types de nano-objets.

Ainsi, l'organisation du manuscrit suit la logique suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction du phénomène de transition de spin et de la nanothermodynamique. Tout d'abord, des notions générales sur la transition de spin sont rappelées, accompagnées d'un état de l'art du phénomène. En particulier divers modèles théoriques pour la transition de spin sont exposés, avant d'introduire la problématique de la transition de spin à l'échelle nanométrique. Afin de positionner notre problématique dans un contexte plus large, des exemples de transition de phases sont évoqués, mettant en évidence l'impact des effets de taille sur la stabilité des phases. Enfin, un outil important pour la compréhension du comportement de petits objets est présenté : la nanothermodynamique.

Le deuxième chapitre présente l'impact des propriétés de surface et d'interface sur le comportement de la transition de spin. Dans ce but, un modèle nanothermodynamique adapté à la description du phénomène de la transition de spin a été réalisé. Il met en évidence l'importance de l'impact de la surface sur le comportement de la transition de spin des nanoparticules. Il a ainsi permis de "concevoir" théoriquement des objets pour lesquels la transition de spin serait facilement ajustable. Cette étude théorique allie la nanothermodynamique, la physique statistique et la mécanique des milieux continus.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'élasticité et de la bistabilité des nanomatériaux à transition de spin. Une investigation expérimentale est menée sur la détection du changement des propriétés élastiques des matériaux en fonction de la taille. Le résultat de cette étude est utilisé dans les différents modèles introduits dans le deuxième chapitre, afin de comprendre l'origine de la bistabilité dans les nano-objets.

Pour finir la conclusion générale reprend les résultats principaux obtenus, permettant de terminer sur des perspectives de recherche dans la continuité de ce travail.

Chapitre I

Introduction à la Transition de spin et à la Nanothermodynamique

I.1 Étude de la Transition de Spin

I.1.1 Un aperçu général et historique

C'est pour la première fois en 1931 que la transition de spin fut observée par Cambi *et coll.* Ils mirent en évidence un comportement magnétique "anormal" lors de leur étude d'une série de composés de Fe^{III} à base de ligand dithiocarbamate [2]. En 1964, la première transition de spin (TS) de l'ion Fe^{II} à l'état solide dans le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ fut mise en évidence par Baker et Bobonich [3]. Toujours en 1964, la notion de croisement de spin (spin-crossover) fut introduite par Ewald *et al.*, où les auteurs, s'appuyant sur la théorie du champ des ligands, proposèrent que le changement d'état de spin était possible lorsque l'énergie du champ de ligand est comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d [4]. À ce jour, cette vision du phénomène n'a pas été changée et fait l'objet de nombreux articles et revues scientifiques. Ce phénomène, plus fréquemment appelé de nos jours « transition de spin », est connu pour des complexes présentant des centres métalliques (de configuration électronique $3d^4 - 3d^7$) tels que les ions Fe^{III} [5–8], Co^{II} [9–12], Co^{III} [13–15], Mn^{II} [16, 17], Mn^{III} [18, 19], Cr^{II} [20, 21], sans oublier l'ion Fe^{II} qui présente le plus grand nombre d'études.

Lors de la transition de spin, les propriétés physiques et chimiques du matériau changent. La transition se caractérise par une variation de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS du système. Les premières mesures calorimétriques ont été réalisées par Sorai et Seki sur le composé de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [22]. De plus, le changement du moment de spin modifie les propriétés magnétiques du matériau. De manière usuelle, la transition de spin se caractérise par une mesure de la susceptibilité magnétique ($\chi(T)$), à l'aide d'un magnétomètre dans le cas d'un solide. La transition électronique provoque un changement

dans les propriétés d'absorption de la lumière par le matériau. Ainsi dans certain cas la transition de spin peut être visible à l'œil nu, par un simple changement de couleur de l'échantillon. Lors de la transition de spin, l'interaction entre le nuage électronique et le noyaux, ainsi que les interactions entre l'ion métallique et ses ligands sont modifiées. En particulier, ces effets se traduisent par une modification du spectre d'absorption Mössbauer. König et Madeja furent les premiers à mettre en évidence le changement du spectre d'absorption Mössbauer du matériau de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ lors du changement d'état de spin [23]. Par la suite et grâce à cette technique, König et Ritter ont pour la première fois étudié l'évolution du facteur de Debye–Waller lors d'une transition de spin [24]. Cette étude permet de remonter aux propriétés élastiques (et vibrationnelles) du matériau en fonction de l'état de spin [25], en utilisant le modèle de Debye [26]. Un autre impact important de la transition de spin sur les propriétés du matériau est l'augmentation du volume de la molécule et de la maille cristalline lors d'une transition de l'état bas spin vers l'état haut spin.

Comme c'était le cas pour les exemples précédents, la transition de spin est généralement provoquée par une variation de la température. Il a cependant été montré que cette transition est sensible à un large spectre de stimuli externes. Tout comme la différence d'entropie entre les deux états de spin est le moteur de la transition de spin thermo-induite, la variation de volume entre les deux états est le moteur de la transition de spin (ΔV) avec la variation de pression. La première étude sous pression a été faite sur un complexe de Fe^{III} par Ewald *et al* [27]. D'un autre côté, la sensibilité à la lumière du phénomène de transition de spin a été montrée dans un premier temps par McGarvey et Lawthers en milieu liquide [28]. Peu après, Decurtins *et al* montrèrent que ce processus existe aussi à l'état solide [29, 30], où il est possible, à l'aide d'une source lumineuse, de piéger le système dans un état métastable haut spin à basse température (effet LIESST). Cette technique permet, en outre, de suivre les cinétiques de relaxation vers l'état fondamental bas spin. Un autre stimulus externe, pouvant modifier le comportement de la transition de spin, est l'application d'un champ magnétique. L'impact d'un champ magnétique statique a été étudié pour la première fois par Gütlich *et coll* sur le composé de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [31]. Ensuite Bousseksou *et al* ont étudié l'effet d'un champ magnétique pulsé intense sur ce même composé [32].

D'un point de vue théorique, la conversion de spin graduelle thermo-induite suit une statistique de Boltzmann. Cependant ce modèle atteint sa limite pour les conversions de spin abruptes, avec ou sans hystérèse. Le phénomène de bistabilité est expliqué par l'existence de phénomènes collectifs sous forme d'interactions intermoléculaires, dont l'origine est élastique du fait d'une différence de volume entre les deux états de spin. Slichter et Driekamer ont développé un modèle de thermodynamique axiomatique, prenant en compte les interactions par un terme non-linéaire dans l'enthalpie libre [33]. Une approche, basée sur l'interaction entre les ions haut spin et bas spin à travers une pression image, a tenté

d'exprimer le terme d'interaction non-linéaire en fonction des propriétés élastiques du matériau [34, 35]. D'un point de vue microscopique, le modèle d'Ising a été adapté pour modéliser la transition de spin avec des interactions intermoléculaires [36, 37]. Nasser alla plus loin dans l'étude des interactions intermoléculaires, en remplaçant dans l'hamiltonien le terme d'interaction d'Ising par des interactions élastiques, modélisées par des ressorts [38].

La plupart des composés à transition de spin sont des matériaux moléculaires. Comme évoqué précédemment, la bistabilité d'un matériau dépend fortement des interactions intermoléculaires. C'est à dire du couplage entre la transition de spin d'une molécule et du cristal dans laquelle celle-ci se trouve. Afin d'exalter le couplage entre les différents sites métalliques de transition, une autre approche peut être utilisée. Elle consiste à utiliser des réseaux de coordination à base d'ion métallique de transition (par exemple Fe^{II}). Grâce à ce type de composés, il a été possible d'obtenir des matériaux à transition de spin, transitant autour de la température ambiante avec une large hystérèse dans la courbe de transition thermique. Ce comportement rend ces composés attractifs pour leurs intégrations dans des dispositifs optiques ou électroniques [39].

Dans ce contexte, ce travail de thèse sera focalisé sur des composés à transition de spin ayant un centre métallique de type Fe^{II} dans un réseau de coordination polymérique.

I.1.2 Bistabilité de la Molécule

I.1.2.1 Théorie du champ cristallin

a) Exemple de l'ion Fer II dans une structure octaédrique

La théorie du champ cristallin permet d'expliquer d'une manière simple l'existence de la conversion de spin. Si l'on prend le cas de l'ion Fe^{II} libre, les niveaux d'énergie des cinq orbitales $3d$ sont dégénérés. Si l'ion métallique est placé dans un champ sphérique, le niveau d'énergie des orbitales sera de $E_{sph} = E_{lib} + \Delta E$, avec E_{lib} l'énergie du niveau d'énergie des orbitales de l'ion libre (voir Figure I.1). Placées dans un environnement octaédrique parfait, qui abaisse la symétrie des cations métalliques, les cinq orbitales $3d$ subissent une levée partielle de dégénérescence, avec un niveau de basse énergie t_{2g} possédant les trois orbitales dégénérées d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , et un niveau de haute énergie e_g possédant les deux orbitales dégénérées d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$. Les énergies des orbitales sur e_g et t_{2g} seront respectivement $E_{e_g} = E_{sph} + \frac{3}{5}\Delta_0$ et $E_{t_{2g}} = E_{sph} - \frac{2}{5}\Delta_0$, avec Δ_0 la différence d'énergie entre les deux niveaux. L'écart énergétique Δ_0 entre ces orbitales moléculaires est déterminé par la force du champ cristallin, et vaut 10 Dq. Dq est le paramètre de force du champ cristallin et dépend de la nature du ligand et de l'ion métallique. C'est un paramètre semi-empirique qui doit être déterminé expérimentalement dans chaque cas. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, l'interaction entre le centre métallique et

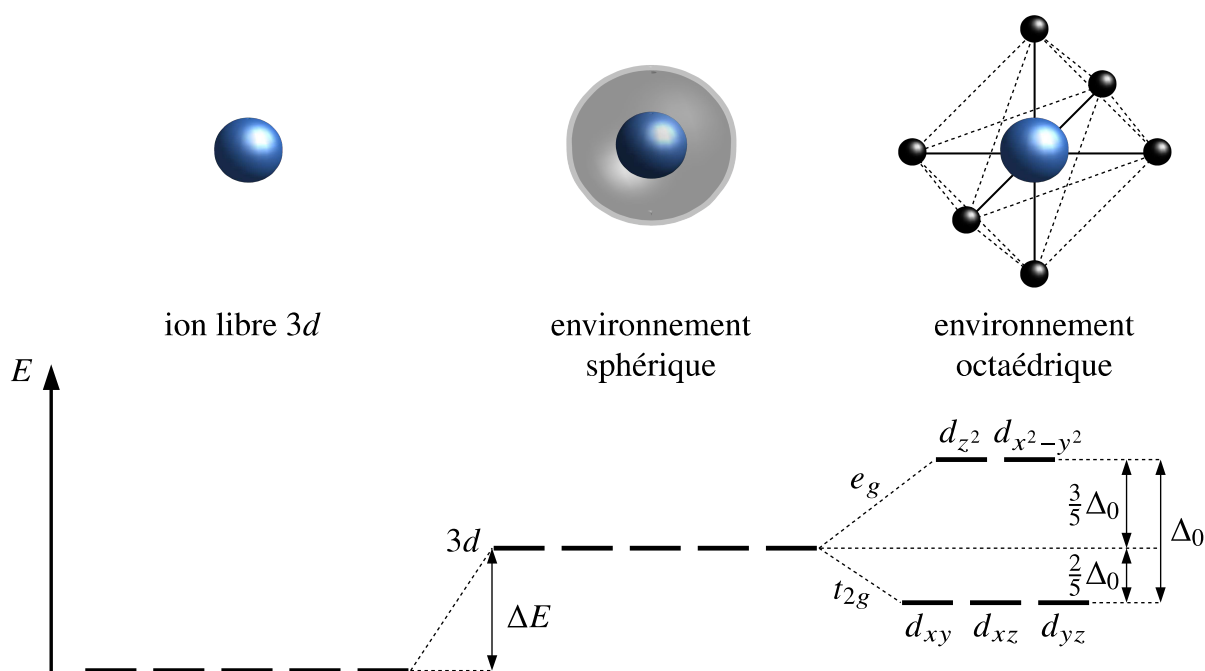


FIGURE I.1 – Influence du champ cristallin sphérique et octaédrique sur le spectre énergétique des orbitales $3d$.

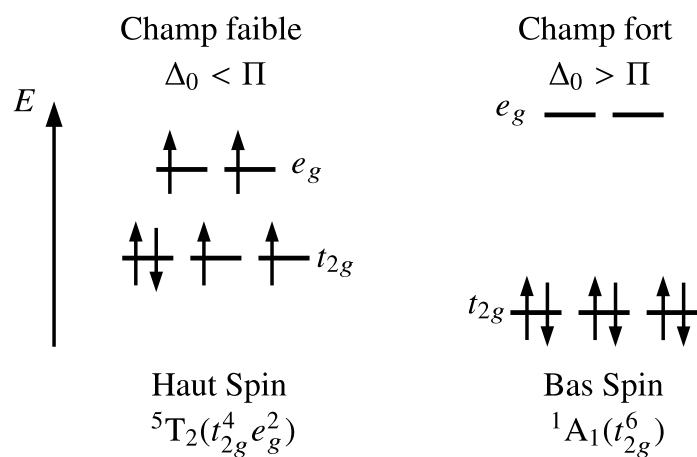


FIGURE I.2 – Configurations électroniques des deux états fondamentaux possibles pour un ion Fe^{II} dans un complexe octaédrique.

les ligands est considérée comme électrostatique. L'ion métallique est chargé positivement, tandis que les ligands jouent le rôle de charges négatives. Ce modèle relativement simple explique la levée de dégénérescence des orbitales d . Cependant, ce modèle est inadapté dans le cas de ligands non-chargés. La théorie du champ de ligands utilise la théorie des orbitales moléculaires appliquée à un centre métallique dans un complexe octaédrique. La prise en compte des liaisons covalentes de type σ et π , entre le métal et les ligands, conduit à une levée de dégénérescence similaire à celle trouvée avec la théorie du champ cristallin [40].

Suivant l'écart énergétique entre e_g et t_{2g} , l'ion Fe^{II} a deux configurations possibles (voir Figure I.2). Si Δ_0 est plus petit que l'énergie d'appariement électronique Π (champ cristallin faible), alors les électrons suivent la règle de Hund et peuplent un maximum d'orbitales. Dans le cas d'un complexe de Fe^{II} , le spin total est $S = 2$; cet état paramagnétique se nomme l'état haut spin (HS) ou ${}^5T_{2g}$ en terme spectroscopique. Dans le cas contraire (champ cristallin fort), alors il est plus favorable énergétiquement d'apparier les électrons sur les niveaux de plus basse énergie (violation de la loi de Hund). Pour un complexe de Fe^{II} le spin total est alors $S = 0$; cet état diamagnétique se nomme l'état bas spin (BS) ou ${}^1A_{1g}$ en terme spectroscopique.

Le diagramme de Tanabe–Sugano exposé en figure I.3 représente l'énergie des termes spectroscopiques d'un ion d^6 dans un environnement octaédrique, correspondant aux niveaux fondamentaux et excités en fonction de l'intensité du champ de ligands. Lorsque le

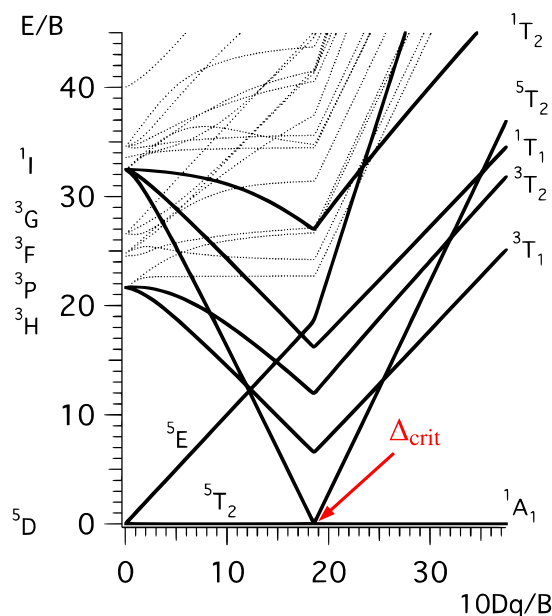


FIGURE I.3 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion métallique de configuration électronique d^6 dans un champ de ligands octaédrique [41, 42], traçant l'énergie des états électroniques en fonction de l'énergie du champ de ligands le tout en unité de paramètre de la répulsion électronique B (paramètre de Racah).

champ de ligands est nul l'état fondamental de l'ion métallique, selon la règle de Hund, est 5D . Sous l'application d'un champ de ligand cet état se sépare en deux états, le nouvel état fondamental $^5T_{2g}$ (état HS) et un état excité 5E_g . L'état $^5T_{2g}$ reste l'état fondamental jusqu'à une valeur seuil de l'énergie du champ de ligands Δ_{crit} , au-delà l'état $^1A_{1g}$ (état BS) devient le nouvel état fondamental. C'est seulement autour de cette valeur de Δ_{crit} que le phénomène de transition de spin sera visible dans les matériaux à base d'ions métalliques complexés dans une symétrie octaédrique.

b) Diagramme configurationnel

Le passage d'un état électronique à un autre a pour conséquence un changement de la distance Fer–ligands. L'état HS de la molécule voit sa distance Fer–ligand plus importante que celle de l'état BS du fait de la présence de deux électrons sur les orbitales anti-liantes e_g , qui repoussent les orbitales électroniques des ligands. Dans l'exemple d'un complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6$, cette différence de distance Fer–ligand est approximativement $\Delta r_{\text{HB}} = r_{\text{HS}} - r_{\text{BS}} \approx 0,2 \text{ \AA}$ [41]. De plus, les électrons de l'ion complexé dans son état BS peuplent majoritairement les orbitales t_{2g} . Cela favorise le transfert d'électron vers le ligand, renforçant ainsi la rétrodonation métal–ligand et laisse libre les orbitales e_g pour une liaison de type donation σ .

De par ces différences, les deux configurations électroniques possèdent une différence importante en termes de vibrations intramoléculaires. Dans l'approximation d'un mode de vibration harmonique unique on a l'inégalité $\nu_{\text{HS}} < \nu_{\text{BS}}$, où ν_{HS} et ν_{BS} représentent respectivement la fréquence de vibration intramoléculaire de l'état HS et de l'état BS. Dans une approche classique, les deux états moléculaires peuvent être représentés par deux puits de potentiel dans un diagramme configurationnel (figure I.4) [43]. L'inégalité entre les fréquences des deux états de spin induit une variation de la concavité des puits entre les deux états, avec un puits plus large dans l'état HS. Le minimum d'un puits E^0 est défini par l'énergie du niveau de point zéro, et est égal à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie vibrationnelle à température nulle :

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

Pour qu'il y ait transition de spin, il est nécessaire que la différence énergétique entre les énergies du niveau de point zéro des deux états soit du même ordre de grandeur que l'énergie d'excitation thermique : $\Delta E_{\text{HB}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{BS}}^0 \approx k_b T$. À quelques rares exceptions près [44–46], dans les composés à transition de spin l'énergie du niveau de point zéro BS est plus basse que celle de l'état HS, et donc l'état fondamental est BS à $T = 0 \text{ K}$. Cependant, la différence d'énergie entre les niveaux discrets vibrationnels pour une molécule dans son état HS est plus faible que celle dans son état BS ($h\nu_{\text{HS}} < h\nu_{\text{BS}}$). Il en résulte une densité

d'états accessibles au système plus élevée dans l'état HS que dans l'état BS, l'état HS devient donc thermodynamiquement l'état stable à haute température (maximisation de l'entropie).

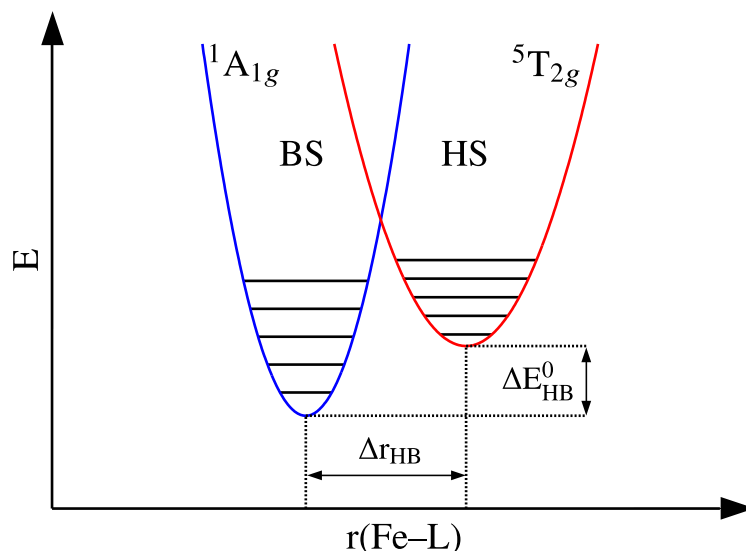


FIGURE I.4 – Représentation schématique du diagramme configurationnel des deux états moléculaires (HS et BS) dans l'approximation d'un mode Fer-ligand moyen harmonique.

I.1.2.2 Thermodynamique de la Transition de Spin

La transition de spin thermo-induite d'un ensemble de molécules isolées peut être décrite dans une approche thermodynamique classique comme un équilibre entre deux phases. La fonction thermodynamique pertinente pour un système en contact avec un barostat et un thermostat (contrôle de la pression et de la température autour de l'échantillon) est l'enthalpie libre de Gibbs G . À pression constante, la différence d'enthalpie libre de Gibbs entre l'état HS et l'état BS ($\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}$) s'écrit de la manière suivante :

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

où ΔH et ΔS sont respectivement la différence d'enthalpie ($H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$) et la différence d'entropie ($S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$) entre les deux états de spin du système. La température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle la proportion entre les molécules dans l'état HS et dans l'état LS est égale est définie par $\Delta G = 0$. Cette température s'écrit sous la forme suivante :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{I.3})$$

La différence d'enthalpie peut être décomposée en deux contributions, un terme électronique ΔH_{el} possédant une valeur autour de 12000 J.mol^{-1} et un terme vibrationnel

ΔH_{vib} ayant une valeur autour de 1200 J.mol^{-1} [43, 47]. De par une différence d'un facteur 10, il est possible dans une première approximation d'écrire la différence d'enthalpie comme $\Delta H \approx \Delta H_{el} \approx 12000 \text{ J.mol}^{-1}$.

De manière similaire la différence d'entropie possède comme contributions majoritaires deux parties distinctes, un terme électronique ΔS_{el} et un terme vibrationnel ΔS_{vib} . ΔS_{el} est elle-même divisée en deux parties, l'une prenant en compte les changements des moments de spin ΔS_{el}^{spin} et une autre tenant en compte les moments orbitaux ΔS_{el}^{orb} . Ces deux différences d'entropie s'écrivent de la manière suivante :

$$\Delta S_{el}^{spin} = \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2S_{HS} + 1}{2S_{BS} + 1} \right) \quad (\text{I.4})$$

$$\Delta S_{el}^{orb} = \mathcal{N}_a k_B \ln \left(\frac{2L_{HS} + 1}{2L_{BS} + 1} \right) \quad (\text{I.5})$$

avec \mathcal{N}_a et k_B qui représentent respectivement le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann. Dans le cas de l'ion Fe^{II} dans une symétrie octaédrique parfaite, une transition de l'état BS vers l'état HS donne $\Delta S_{el}^{spin} = R \ln(5) = 13,38 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Delta S_{el}^{orb} = R \ln(3) = 9,13 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cependant, la symétrie autour de l'ion métallique est en réalité plus basse, la dégénérescence orbitale est en général levée et ΔS_{el}^{orb} devient négligeable. Il en découle $\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin} = 13,38 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Des mesures de calorimétrie faites sur des composés à base de complexe d'ion Fe^{II} [48, 49] donnent typiquement une variation de ΔS entre $40 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $80 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ces valeurs sont nettement supérieures au ΔS_{el} obtenue, et cette différence entre ΔS et ΔS_{el} est attribuée à la contribution de l'entropie vibrationnelle ΔS_{vib} . Une grande partie de la différence d'entropie vibrationnelle est attribuée à la différence des modes de vibrations intramoléculaires (ΔS_{vib}^{intra}) entre l'état HS et BS, due à l'élongation des distances métal-ligands. Cependant, un matériau dans l'état solide a des liaisons intermoléculaires non négligeables, ce qui donne lieu à des vibrations intermoléculaires. Ces vibrations du réseau sont dépendantes de l'état de spin, impliquent une variation d'entropie ΔS_{vib}^{inter} et modifient la variation d'entropie totale.

À l'aide des équations (I.2) et (I.3), la transition de spin d'un point de vue thermodynamique peut être résumée de la manière suivante :

- $T < T_{1/2} \rightarrow \Delta H > T\Delta S \leftrightarrow G_{BS} < G_{HS}$, le terme enthalpique est dominant, l'état stable est donc l'état BS.
- $T > T_{1/2} \rightarrow \Delta H < T\Delta S \leftrightarrow G_{BS} > G_{HS}$, le terme entropique devient dominant, l'état stable est donc l'état HS.
- $T = T_{1/2} \rightarrow \Delta H = T\Delta S \leftrightarrow G_{BS} = G_{HS}$, les termes enthalpique et entropique sont équivalents, il y a équilibre entre les deux phases, appelé équilibre de spin.

Comme évoqué précédemment, l'entropie est considérée comme le moteur de la transition de spin thermoinduite.

I.1.3 Molécules dans un solide massif : Notion de Coopérativité

I.1.3.1 Les différentes transitions de spin

Dans un environnement dilué (solution solide ou liquide) les interactions intermoléculaires sont le plus souvent négligeables. Le changement d'état de spin décrit jusqu'à présent pour une molécule isolée peut alors être appliqué dans ce cas présent. Un ensemble de molécules à transition de spin en milieu dilué sera donc traité comme un ensemble de molécules isolées. Ainsi, la conversion de spin suivra une statistique de type Boltzmann. Dans le cas d'un matériau massif, lors de la transition de spin les interactions intermoléculaires et l'organisation structurale des molécules vont être fortement modifiées. En passant de l'état BS vers l'état HS, le volume des molécules augmente, ce qui conduit à une réorganisation des molécules et une augmentation globale du volume du matériau. Cette augmentation du volume s'accompagne d'une augmentation de la compressibilité du matériau, qui en d'autres mots se traduit par la diminution en moyenne des forces des liaisons intermoléculaires. La coopérativité d'un matériau à transition de spin représente l'ensemble de ces mécanismes élastiques.

Par convention, une courbe de transition de spin thermique représente la fraction HS ($\gamma_{HS} \equiv n_{HS}$) en fonction de la température. Dans l'exemple d'un matériau à transition

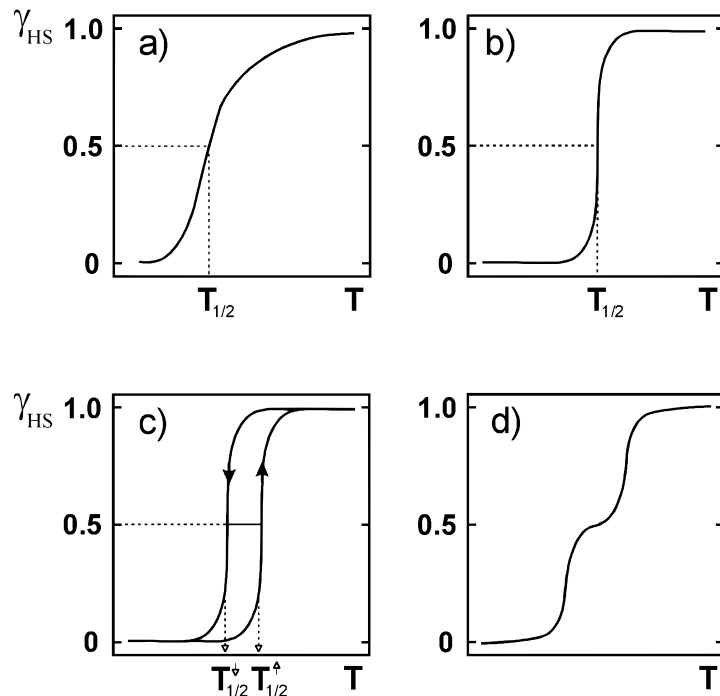


FIGURE I.5 – Principaux types de transitions de spin thermiques, représentant la fraction HS ($\gamma_{HS} \equiv n_{HS}$) en fonction de la température : (a) transition de spin graduelle, (b) transition de spin abrupte, (c) transition de spin avec cycle d'hystérésis, (d) transition de spin en deux étapes [50].

de spin composé de N molécules, à une température et une pression données il y aura N_{HS} molécules dans l'état HS et N_{BS} dans l'état BS. n_{HS} est définie de la manière suivante :

$$n_{\text{HS}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N_{\text{HS}} + N_{\text{BS}}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N} \quad (\text{I.6})$$

La figure I.5 met en évidence les cas les plus fréquemment observés dans les matériaux à transition de spin. Jusque dans les années 1960, les conversions de spin observées étaient toutes graduelles [51, 52], comme représentées sur la figure I.5 a). La faible interaction intermoléculaire dans ces composés donne lieu à une transformation homogène de la phase HS dans la phase BS, suivant une statistique de type Boltzmann. Ces composés sont dits de faible coopérativité.

La première transition de spin abrupte fut observée en 1964 par Baker & Bobonich sur un composé de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [3], et confirmée en 1967 par König & Madeja [53]. Cette transition du premier ordre est représentée sur la figure I.5 b). Elle provient des interactions intermoléculaires d'origine élastique plus fortes ; le système est alors dit coopératif [34, 35].

Pour des systèmes très coopératifs, on observe l'apparition d'une transition de phase du premier ordre accompagnée d'un cycle d'hystérésis (figure I.5 c)), avec des températures $T_{1/2}^\uparrow$ et $T_{1/2}^\downarrow$ représentant respectivement les températures de transition ($n_{\text{HS}} = 1/2$) pour une transition BS→HS et HS→BS. La première observation d'un cycle d'hystérésis sur une courbe de transition de spin thermique a été observée sur le composé $[\text{Fe}(4, 7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ en 1976 par König & Ritter [54]. Ces systèmes sont dits fortement coopératifs. Cette forte coopérativité est expliquée par de fortes interactions intermoléculaires conduisant à la présence d'un état métastable dans lequel le système peut rester piégé.

Il a aussi été mis en évidence une transition de spin en plusieurs étapes (figure I.5 d)). La première transition de spin en deux étapes fut observée en 1981 par Zelentsov pour un complexe de Fe^{III} de 2-bromo-salicylaldehyde-thiosemicarbazone [55]. Ces transitions restent les moins fréquentes et peuvent avoir diverses origines. Elles peuvent provenir par exemple de la présence de deux sites cristallins distincts [56]. Ce phénomène existe aussi dans les systèmes polynucléaires (système composé de molécules à transition de spin possédant plusieurs centres métalliques à transition de spin) pour lesquels l'environnement de chaque ion métallique est identique. La transition de spin d'un métal de la molécule induit des distorsions dans la molécule et rend la transition de spin du métal associé moins favorable [57]. Ce type de transition peut être aussi observé pour des matériaux à transition de spin avec des molécules mononucléaires comportant un seul site cristallin. Cette transition en deux étapes a été interprétée comme une compétition entre l'interaction courte portée, ayant tendance à favoriser des paires de sites HS–BS, et l'interaction longue portée ayant tendance à favoriser une phase homogène [58].

I.1.3.2 Approche thermodynamique de la coopérativité

a) Système non coopératif

Considérons un matériau à transition de spin, à une température T et une pression P , constitué de N molécules pouvant être dans les états HS ou BS. Si les forces intermoléculaires sont négligeables (figure I.5 a)) la transition de spin peut être décrite thermodynamiquement à l'aide de l'enthalpie libre du système $G(T, P, N)$:

$$G(T, P, N) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - TS_{mix} \quad (\text{I.7})$$

où G_{HS} et G_{BS} représentent respectivement l'enthalpie libre du matériau dans l'état HS et dans l'état BS. Le terme d'entropie S_{mix} correspond à l'entropie de mélange provenant d'un manque d'information sur le système du fait de la répartition de l'état de spin des N sites du matériau. Cette entropie, pour un système isolé, s'écrit selon la formule de Boltzmann de la forme suivante :

$$S_{mix} = k_B \ln(\Omega) \quad (\text{I.8})$$

où Ω représente le nombre total de possibilités de répartition de N_{HS} ($= n_{HS}N$) molécules indiscernables dans l'état HS et N_{BS} ($= (1 - n_{HS})N$) molécules indiscernables dans l'état BS sur un réseau dont les sites sont discernables, le tout avec un tirage simultané. En tenant compte de ces critères, Ω prend la forme suivante :

$$\Omega = \frac{N!}{N_{HS}!N_{BS}!} \quad (\text{I.9})$$

En injectant l'équation (I.9) dans l'équation (I.8), et en utilisant l'approximation de Stirling ($\ln(N!) \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} N \ln(N) - N$), l'entropie de mélange peut s'écrire de la manière suivante :

$$S_{mix} = -k_B N [n_{HS} \ln(n_{HS}) + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS})] \quad (\text{I.10})$$

La condition $\frac{\partial G}{\partial n_{HS}} = 0$ permet de déterminer les extrema de G et donc les états thermodynamiques stables, métastables et instables. Il en suit :

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S + Nk_B \ln\left(\frac{1-n_{HS}}{n_{HS}}\right)} \quad (\text{I.11})$$

Il est facilement possible d'extraire la température d'équilibre du système grâce à l'équation (I.11), en prenant $n_{HS} = 0,5$, il en découle :

$$T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{I.12})$$

b) Système coopératif

D'un point de vue thermodynamique, l'apparition d'une hystérèse dans une transition de spin se traduit par la présence de termes non linéaires dans l'enthalpie libre du système. Le premier modèle thermodynamique prenant en compte les interactions intermoléculaires a été introduit par Slichter et Drickamer en 1972 [33]. Les auteurs introduisent un terme phénoménologique non linéaire G^{nl} dans l'équation (I.7), modélisant la coopérativité, de la forme $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$. L'enthalpie libre devient alors :

$$G(T, P, N) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) \quad (\text{I.13})$$

Ici le terme de coopérativité est un polynôme de degré 2 en n_{HS} . Ce terme additionnel est à l'origine du phénomène d'hystérésis et ne modifie pas les valeurs de l'enthalpie libre du système pour les phases BS et HS. Il n'aura donc aucune influence sur la température de transition de spin du système. De manière similaire à la section précédente, la dépendance de la fraction haut spin avec la température est définie par la dérivée de l'équation (I.13)

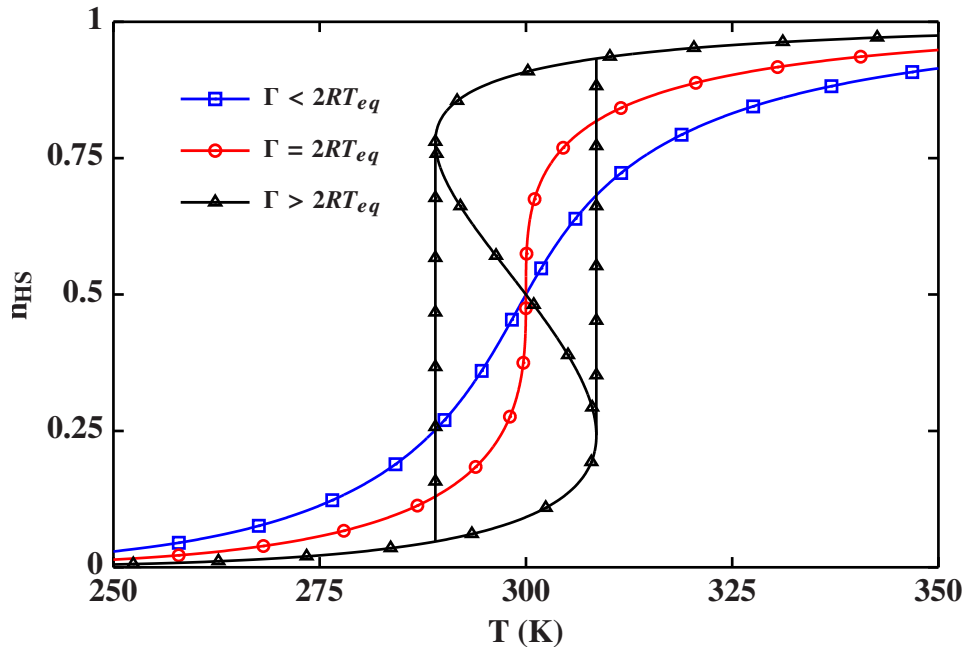


FIGURE I.6 – Influence du terme Γ sur la coopérativité du système. Les courbes à transition de spin ont été calculées avec l'équation (I.14) pour différentes valeurs de Γ , et pour $\Delta H = 24000 \text{ J.mol}^{-1}$, $\Delta S = 80 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $T_{eq} = 300 \text{ K}$. Γ vaut successivement 3500 J.mol^{-1} (courbe bleue, carrés), $4988,7 \text{ J.mol}^{-1}$ (courbe rouge, ronds), 7000 J.mol^{-1} (courbe noire, triangles).

par rapport à la fraction HS (n_{HS}). Le résultat donne :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})}{\Delta S + Nk_B \ln\left(\frac{1-n_{HS}}{n_{HS}}\right)} \quad (\text{I.14})$$

Pour que cette équation soit homogène, ΔH et Γ doivent être exprimés en J , et ΔS en $J.K^{-1}$. Pour des raisons de simplicité, il est souvent préférable de travailler en $J.mol^{-1}$, l'équation reste sensiblement la même, seul le terme Nk_B est modifié en R , la constante des gaz parfaits.

L'influence de Γ sur les courbes à transition de spin est représentée sur la figure I.6. Pour de faibles interactions intermoléculaires ($\Gamma < 2RT_{eq}$), la conversion de spin se fait de manière graduelle et on retrouve le cas de la relation (I.7). L'augmentation de Γ rend le caractère des courbes de conversions de spin davantage abrupte. Pour une valeur seuil de $\Gamma = 2RT_{eq}$, la conversion de spin devient une transition de phase du premier ordre. Au delà de cette valeur seuil ($\Gamma > 2RT_{eq}$), la transition de spin devient une transition de phase du premier ordre avec la présence d'un cycle d'hystérésis. Ce cas est étudié plus en détail dans la figure I.7. La courbe centrale est divisée en cinq parties, représentées par les chiffres en rouge, et représente les solutions stables, métastables et instables du système :

- **Partie 1**, $T < 289 K$ (T_{\downarrow}) : un état stable BS
- **Partie 2**, $289 K < T < 300 K$: un état stable BS, un état métastable HS et un état instable
- **Partie 3**, $300 K < T < 309 K$: un état stable HS, un état métastable BS et un état instable
- **Partie 4**, (T_{\uparrow}) $309 K < T$: un état stable HS
- **Partie 5**, $T = 300 K$ (T_{eq}) : cas particulier où les états BS et HS sont tous deux états stables.

La coexistence d'états stables et métastables se traduit par un phénomène d'hystérèse dans la courbe de transition de spin thermique. Il est intéressant de noter que la moyenne des températures T_{\uparrow} et T_{\downarrow} est différente de la température d'équilibre. Néanmoins, par simplicité, expérimentalement la température de transition est définie comme le barycentre des températures T_{\uparrow} et T_{\downarrow} .

Le modèle de Slichter et Drickamer est valable dans l'approximation d'une transition de spin homogène avec une répartition aléatoire des molécules sur le réseau (approximation du champ moyen). Cependant dans le cas de certains systèmes très coopératifs, l'influence de l'état de spin des molécules voisines ne peut plus être négligée, et conduit à l'existence d'une séparation de phase hétérogène, se traduisant par la formation de domaines. Le terme domaine signifie ici un ensemble de molécules voisines ayant un même état de spin. Une autre approche a été donc élaborée par Sorai et Seki basée sur l'existence de domaines [59]. Le système est divisé en N_d domaines de spin identiques de formes similaires et sans

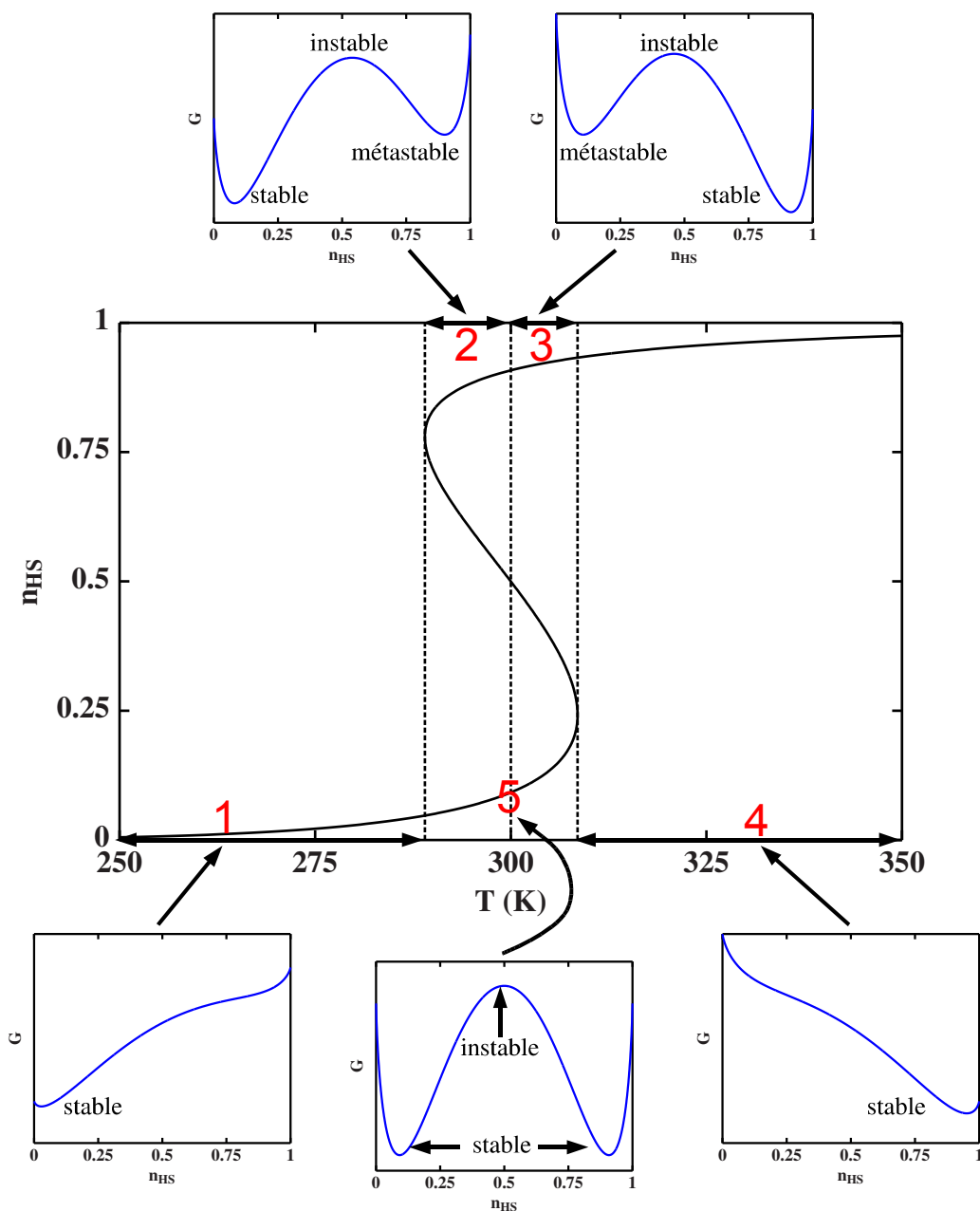


FIGURE I.7 – Représentation de l’enthalpie libre G choisie pour différentes températures le long de la courbe de transition. La courbe centrale représente une courbe de transition de spin thermique avec hystérésis, tracée avec les mêmes valeurs thermodynamiques utilisées dans la figure I.6.

interaction entre eux. L'entropie de mélange est alors modifiée, et l'équation (I.7) devient la suivante :

$$G(T, P, N) = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - k_B T N_d [n_{HS} \ln(n_{HS}) + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS})] \quad (\text{I.15})$$

Ce modèle permet de créer des transitions abruptes sans parvenir à modéliser le phénomène d'hystérèse. Un autre modèle dérivé de celui de Slichter et Drickamer a été proposé par Purcell et Edwards. Il reprend l'enthalpie libre (I.13), en modifiant le terme d'interaction moléculaire $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$ par un terme d'interaction dépendant du nombre et de la nature (HS–HS, BS–BS ou HS–BS) de paires de molécules à l'interface des domaines [60]. Ce modèle a par la suite été amélioré par Cantin *et al.* en prenant en compte une distribution de taille des domaines et les interactions intermoléculaires à l'intérieur des domaines [61].

I.1.3.3 Molécules à transition de spin dans un milieu élastique

L'introduction du terme de coopérativité dans le modèle de Slichter et Drickamer est purement phénoménologique. Une première idée de l'origine de ce terme fut de coupler la transition de spin avec les vibrations du réseau [62]. Kambara proposa aussi la possibilité d'un effet Jahn–Teller dans les matériaux à transition de spin [63]. En se basant sur la théorie d'Eshelby, Onishi et Sugano [34] modélisèrent l'interaction intermoléculaire par une interaction élastique entre les centres HS et BS à travers une pression image due aux conditions aux bords libres. Spiering améliora le modèle pour l'étude de cristaux sans transition de spin dopés avec des molécules à transition de spin [35, 64, 65]. Dans ce modèle, l'énergie totale du système peut s'écrire de la manière suivante :

$$G(T, P, N) = G(T, P, N)_{x \rightarrow 0} + x n_{HS} \Delta - x \Gamma n_{HS}^2 \quad (\text{I.16})$$

Avec x la fraction du nombre de molécules à transition de spin par rapport au nombre de sites du cristal (si $x = 1$ le système est un cristal à transition de spin). $G(T, P, N)_{x \rightarrow 0}$ représente l'énergie libre d'un cristal possédant des molécules à transition de spin infiniment diluées. Δ et Γ représentent respectivement un terme linéaire d'énergie et une constante d'interaction. Cette équation peut être réécrite de manière à retrouver le terme de couplage de l'équation (I.13) :

$$G(T, P, N) = G(T, P, N)_{x \rightarrow 0} + x n_{HS} (\Delta - \Gamma) + x \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS}) \quad (\text{I.17})$$

L'étude de la dérivée de l'enthalpie en fonction de n_{HS} permet de montrer que le terme $x n_{HS} (\Delta - \Gamma)$ vient modifier la température de transition à l'inverse du terme de type

Slichter et Drickamer $x\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$.

Le cristal est ensuite assimilé à un milieu élastique classique possédant un module d'élasticité B dans lequel sont insérées les molécules à transition de spin qui sont vues comme des défauts élastiques au sens de Voltara [66]. Le cristal composé du matériau M (avec v_M le volume d'une molécule de ce matériau) se voit remplacer un certain nombre de ses sites par des molécules à transition de spin incompressibles ayant un volume v_{HS} et v_{BS} , suivant si celles-ci sont respectivement dans leur état HS ou BS. Le désaccord entre le volume de la maille élémentaire du cristal v_0 et les différents volumes associés aux molécules à transition de spin pour les deux états de spin engendrent une énergie de déformation du cristal dépendante de l'état de spin. Il est ensuite possible de remonter aux termes Γ et Δ à partir des énergies élastiques de déformations [65] :

$$\Gamma = \frac{1}{2}B\gamma_0(\gamma_0 - 1)\frac{(v_{HS} - v_{BS})^2}{v_m} \quad (\text{I.18})$$

$$\Delta = B\gamma_0(\gamma_0 - 1)\frac{(v_{HS} - v_{BS})(v_M - v_{BS})}{v_m} \quad (\text{I.19})$$

où $v_m = V/N$ est le volume par site de métal du cristal, et γ_0 la constante d'Eshelby, $\gamma_0 = 3(1 - \nu)/(1 + \nu)$ avec ν le coefficient de Poisson (voir annexe B). L'équation (I.18) montre que la coopérativité sera importante pour une forte rigidité du cristal et/ou une grande différence de volume de la molécule à transition de spin entre son état HS et son état BS.

Le modèle atteint sa limite pour $x \rightarrow 1$, le module d'élasticité B serait alors trop fortement modifié par la présence d'une trop grande quantité de défauts dans le cristal. Cependant dans l'approximation du milieu effectif et en se plaçant à $x = 1$, le module d'élasticité du matériau peut être réécrit en prenant en compte le changement d'état de spin. Par exemple, une variation linéaire de l'élasticité avec le changement d'état de spin peut s'écrire sous la forme :

$$B = B_{BS} + (B_{HS} - B_{BS})n_{HS} \quad (\text{I.20})$$

I.1.3.4 Vision microscopique de la transition de spin : les modèles de type Ising

Le premier modèle microscopique simulant la transition de spin a été réalisé par Wajnflasz et Pick [36, 67]. Les auteurs ont associé pour chaque molécule un spin fictif de type Ising σ pouvant prendre la valeur $+1$ pour une molécule dans l'état HS et -1 pour une molécule dans l'état BS, mais aussi une configuration nucléaire r avec respectivement r_{HS} et r_{LS} le volume de la molécule dans son état HS et BS. Ce modèle fut revisité par Bousseksou *et al.* [37], où le modèle à quatre niveaux fut transformé en un hamiltonien de

type Ising à deux niveaux dégénérés avec $\sigma = 1$ pour l'état HS et $\sigma = -1$ pour l'état BS. L'écriture de l'hamiltonien est similaire à l'écriture d'un hamiltonien d'Ising sous champ dépendant de la température. La partie assimilée au champ dépendant de la température représente l'hamiltonien décrivant N molécules à transition de spin isolées et réparties sur un réseau de N sites. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i \quad (\text{I.21})$$

avec $\Delta_{eff} = \Delta - k_B T \ln \left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right)$, le champ de ligands effectif dépendant de la température. Il est possible de rajouter une dépendance en pression en écrivant : $\Delta_{eff} = \Delta - k_B T \ln \left(\frac{g_{HS}}{g_{BS}} \right) + PV_{HB}$, avec V_{HB} la différence de volume de la molécule dans l'état HS et BS et P la pression. Δ représente la différence énergétique entre l'état HS et LS et g_{HS}/g_{BS} représente le rapport de dégénérescence des deux niveaux d'énergie. Pour prendre en compte les interactions intermoléculaires un terme, phénoménologique de couplage de type Ising J constant est ajouté à l'hamiltonien précédent, ce terme ne prenant en compte que l'interaction aux premiers voisins. L'hamiltonien total du système s'écrit donc de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (\text{I.22})$$

La moyenne des spin $\langle \sigma \rangle$, notée m et appelée "l'aimantation", est directement reliée à la fraction HS comme montré par l'équation (I.24).

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{I.23})$$

$$n_{HS} = \frac{1 + m}{2} \quad (\text{I.24})$$

Ce modèle peut être résolu analytiquement dans l'approximation du champ moyen. Dans une première approximation, il est nécessaire de considérer que l'aimantation moyenne de chaque site est équivalente.

$$m = \langle \sigma_i \rangle \quad (\text{I.25})$$

Le champ moyen consiste à simplifier le terme $\sigma_i \sigma_j$ de la manière suivante :

$$\sigma_i \sigma_j = (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) + \sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \sigma_j \langle \sigma_i \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \quad (\text{I.26})$$

$$\sigma_i \sigma_j = -m^2 + m(\sigma_i + \sigma_j) + \cancel{\Delta \sigma_i \Delta \sigma_j} \quad (\text{I.27})$$

Avec $\Delta \sigma_{i,j} = \sigma_{i,j} - \langle \sigma_{i,j} \rangle$.

La suppression du terme $\Delta\sigma_i\Delta\sigma_j$ revient à dire que les fluctuations de l'aimantation de chaque site sont négligées. L'hamiltonien décrit dans l'approximation du champ moyen prend donc la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{CM} = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i + Jm^2 \sum_{\langle i,j \rangle} 1 - Jm \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{I.28})$$

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

$$\mathcal{H}_{CM} = \frac{JqN}{2} m^2 - \left(Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \sum_i^N \sigma_i \quad (\text{I.29})$$

La fonction de partition $\mathcal{Z}_{CM} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}_{CM}}$ de cet hamiltonien peut être résolue analytiquement et vaut :

$$\mathcal{Z}_{CM} = e^{-\beta\frac{JqN}{2}m^2} \left\{ 2 \cosh \left[\beta \left(Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \right] \right\}^N \quad (\text{I.30})$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$.

Le moment magnétique du système se calcule en injectant les équations (I.29) et (I.30) dans l'équation (I.23).

$$m = \tanh \left[\beta \left(Jqm - \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \right) \right] \quad (\text{I.31})$$

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

$$\text{arctanh}(m) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right) \quad (\text{I.32})$$

En utilisant l'équation (I.24), (I.31) et (I.32), il est alors possible d'obtenir une équation d'état similaire à l'équation (I.14).

$$T = \frac{\Delta + 2qJ(1 - 2n_{HS})}{k_B \ln \left(\frac{g_{HS}}{g_{LS}} \right) + k_B \ln \left(\frac{1-n_{HS}}{n_{HS}} \right)} \quad (\text{I.33})$$

La comparaison entre les équations (I.14) et (I.33) permet de mettre en évidence une correspondance entre le terme de coopérativité Γ et le terme d'interaction J [37]. D'un point de vue microscopique et dans l'approximation du champ moyen la coopérativité se résume au produit du nombre de liaisons entre les molécules avec la force de leurs interactions ($\Gamma \equiv 2qJ$).

I.1.3.5 Modèles microscopiques élastiques

a) Les modèles Spin–Phonon

Les modèles de type spin–phonon sont basés sur le modèle microscopique exposé précédemment, avec deux états de spin fictif $\sigma_i = \pm 1$. Leur approche du phénomène de couplage élastique microscopique est plus poussée, tout en utilisant le même hamiltonien de champ cristallin. L’interaction intermoléculaire est modélisée classiquement par des potentiels intermoléculaires (ressorts) dépendant de l’état de spin des deux molécules en interaction (voir figure I.8). Il est bien connu, dans le domaine, que lors d’une transition de spin la rigidité du matériau change [25]. Afin de prendre en compte ce changement de compressibilité, l’interaction intermoléculaire sera représentée par des potentiels d’interactions intermoléculaires de profondeurs et de positions d’équilibre différentes pour les interactions BS–BS, HS–BS, HS–HS. Un modèle utilisant le type de potentiels harmoniques, comme exposés dans la figure I.9 a), a été développé et résolu analytiquement par Nasser à l’aide de méthodes variationnelles [38]. Ce modèle fut résolu numériquement par des méthodes Monte Carlo, afin d’étudier les effets de la pression sur les matériaux à transition de spin [68]. Afin de reproduire des interactions intermoléculaires plus réalistes, un autre modèle proche utilisant des potentiels intermoléculaires anharmoniques (voir figure I.9 b)) fut développé par Nicolazzi *et al.* [69]. Le caractère anharmonique permet de prendre en compte le phénomène de dilatation thermique et permet même de simuler la fusion des matériaux. L’hamiltonien d’interaction intermoléculaire s’écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_{inter} = \sum_{\langle i,j \rangle} V_{elast}(\sigma_i, \sigma_j) \tag{I.34}$$

où $V_{elast}(\sigma_i, \sigma_j)$ représente le potentiel entre deux molécules dépendant de l’état de spin. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Puits :	Profondeur de puits :	Distance d’équilibre :	Condition :
v_{BB}	v_{BB}^0	r_{BB}	si $\sigma_i = \sigma_j = -1$
v_{HB}	v_{HB}^0	r_{HB}	si $\sigma_i = -\sigma_j$
v_{HH}	v_{HH}^0	r_{HH}	si $\sigma_i = \sigma_j = 1$

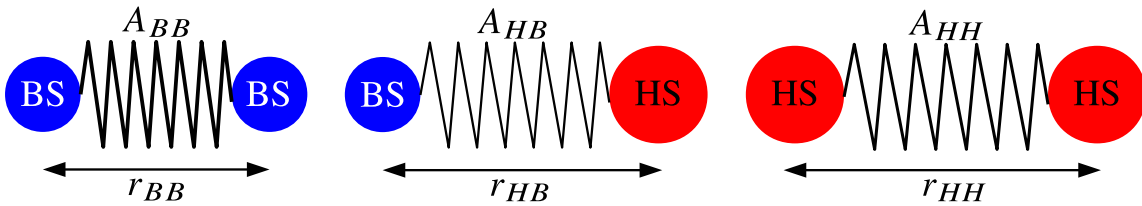


FIGURE I.8 – Représentation schématique des différentes interactions, avec les différentes distances possibles entre deux molécules suivant leurs états de spin.

En suivant ces conditions, l'hamiltonien (I.34) peut se réécrire de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_{inter} = \sum_{\langle i,j \rangle} [J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j] \quad (\text{I.35})$$

Les termes J_k dépendent des différents potentiels v_{BB} , v_{HB} et v_{HH} (cf. figure I.9) et de la distance intermoléculaire $r_{\langle i,j \rangle}$, entre deux sites i et j :

$$J_0 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) + 2v_{HB}(r_{\langle i,j \rangle}) + v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.36})$$

$$J_1 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) - v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.37})$$

$$J_2 = \frac{v_{HH}(r_{\langle i,j \rangle}) - 2v_{HB}(r_{\langle i,j \rangle}) + v_{BB}(r_{\langle i,j \rangle})}{4} \quad (\text{I.38})$$

Par exemple, un potentiel anharmonique de type Lennard-Jones entre deux sites i et j s'écrit comme suit :

$$v_k(r_{\langle i,j \rangle}) = v_k^0 \left[\left(\frac{r_k}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_k}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \right] \quad (\text{I.39})$$

avec k pouvant prendre les valeurs BB , HB , HH .

Ces modèles permettent de mieux prendre en compte le couplage entre le réseau cristallin et l'état de spin. Cependant la résolution de l'hamiltonien est impossible analytiquement pour les cas 2D et 3D. Des techniques de résolutions numériques telles que les simulations Monte Carlo seront donc nécessaires à la résolution de cet hamiltonien.

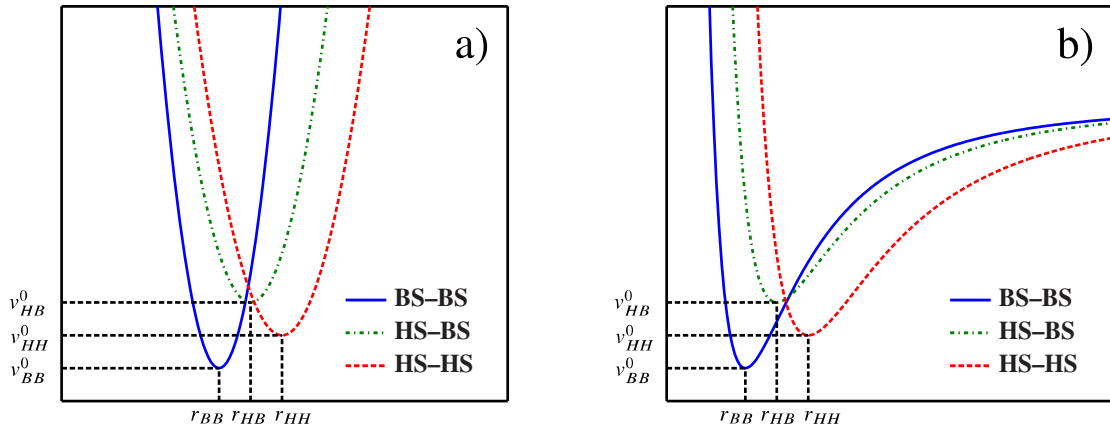


FIGURE I.9 – Potentiels d'interactions intermoléculaires v_{BB} , v_{HB} et v_{HH} des couples de molécules BS-BS, HS-BS et HS-HS, respectivement. a) et b) représentent respectivement des potentiels harmoniques et de types Lennard-Jones 6-3 (anharmoniques).

b) Le modèle Atome–Phonon

Un autre modèle élastique microscopique a été développé pour donner une description beaucoup plus précise de la transition de spin [70]. Les interactions inter et intramoléculeaires sont décrites respectivement par des potentiels inter V_{inter} et intramoléculeaires V_{intra} . L'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_{intra}(r_i) + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{inter}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, r_i, r_j) \quad (\text{I.40})$$

avec \vec{R}_i , P_i , r_i et p_i , respectivement la position de la particule associée au site i , sa quantité de mouvement, le rayon de la molécule et la quantité de mouvement des vibrations intramoléculeaires. Le potentiel intramoléculeaire est décrit par un double puits de potentiel [71], comme exposé dans la figure I.10.

La résolution de ce modèle a été faite par dynamique moléculaire. Cette technique numérique permet de résoudre l'hamiltonien (I.40) en résolvant les équations du principe fondamental de la dynamique. La température du système est contrôlée grâce à la technique du thermostat et barostat de Nosé-Hoover [72, 73], permettant de recréer un ensemble isobare-isotherme en dynamique moléculaire. Cette technique consiste à ajouter un degré de liberté supplémentaire au système, assimilé au thermostat. Il sera associé avec ce thermostat une masse fictive (paramètre numérique), venant rajouter un terme de friction dans les équations du système. Cela permet le contrôle des vitesses des particules du système et donc de la température. Cette technique de résolution permet d'étudier la dynamique et la cinétique du phénomène de transition de spin [74].

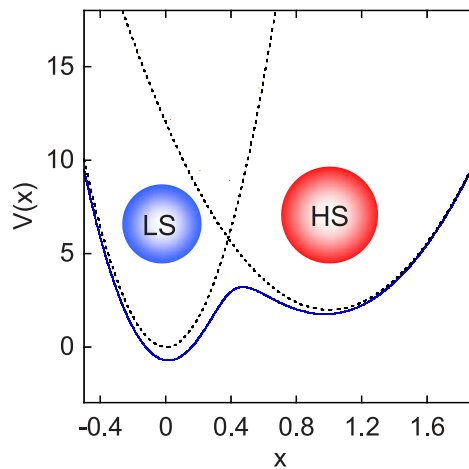


FIGURE I.10 – Double puits de potentiel décrivant le potentiel intramoléculeaire d'une molécule à transition de spin [75].

I.1.3.6 Avantages et inconvénients des différentes approches théoriques

a) Thermodynamique et physique statistique

Les modèles thermodynamiques axiomatiques donnent une vision macroscopique des phénomènes physiques et chimiques observés dans la matière. Ce formalisme modélise le phénomène de la transition de spin de manière simplifiée, le terme d'interaction intermoléculaire étant décrit par un terme énergétique polynomiale d'ordre 2 en n_{HS} ; des solutions analytiques peuvent être alors établies aisément. Ils contiennent un nombre limité de paramètres physiques, qui sont pour la plupart accessibles expérimentalement, comme la différence d'enthalpie ou la différence d'entropie (mesures calorimétriques). Ces modèles appartiennent à la classe d'universalité du champ moyen, et les interactions sont de facto uniquement de type longues portées.

Les modèles microscopiques de physique statistique offrent quant à eux une vision locale (à l'échelle de la liaison) des mécanismes gouvernant la transition de spin. En outre, ils permettent une étude spatiale de la transition. De manière générale, les interactions sont dépendantes de l'état de spin de la molécule et des molécules voisines [76]. Le modèle adapté du modèle d'Ising, simplifie le terme d'interaction par une constante, ainsi seules les interactions courtes portées sont prises en compte. Des solutions exactes analytiques existent à basses dimensions (1D et 2D), avec les conditions aux bords périodiques. Le cas à trois dimensions n'a quant à lui pas de solution exacte analytique connue. Il faut utiliser des techniques de résolution telles que l'approximation du champ moyen (approximation sur le modèle) ou des résolutions numériques (résolutions lentes et complexes). Les hamiltoniens prenant en compte les déformations du réseau (modèle spin-phonons et atome-phonons) complexifient le terme d'interaction intermoléculaire en intégrant des potentiels d'interactions dépendant de la distance intermoléculaire et de l'état de spin de la molécule et de ses voisines. L'introduction de la dynamique du réseau et des potentiels d'interaction génèrent une combinaison complexe de couplages courts et longs portés. Cela permet une étude plus poussée de la propagation du phénomène de transition de spin, et de la création de domaines lors de la transition. Cependant ces modèles, plus réalistes, ne peuvent être résolus le plus souvent que numériquement et demandent un traitement numérique encore plus important que dans le cadre d'un modèle d'Ising simple.

b) Champ moyen et solutions numériques

Dans les cas de systèmes à deux dimensions complexes et à trois dimensions, les modèles microscopiques ne possèdent pas toujours de solutions analytiques exactes. Deux approches peuvent être utilisées pour obtenir une solution se rapprochant de la solution exacte du problème initial. La technique de résolution par l'approximation du milieu effectif ou du champ moyen permet de conserver le cadre d'une résolution simple et analytique

du problème. Cependant le caractère spatial obtenu grâce aux modèles microscopiques n'est plus conservé. Il s'en suit une perte d'information dans les résultats obtenus. La résolution numérique permet de garder la vision locale de la transition, et possède une solution qui converge vers la solution exacte du système. Cependant le temps de convergence peut être relativement long, et la programmation de problèmes complexes fastidieuse.

c) Techniques numériques : Monte Carlo et dynamique moléculaire

La technique de résolution par la méthode de Monte Carlo permet d'obtenir les moyennes thermodynamiques du système avec une grande précision, car la simulation du milieu extérieur est extrêmement robuste. Cependant, le "temps" des simulations Monte Carlo n'est pas un temps réel. Cette technique permet d'étudier les processus thermodynamiques à l'équilibre. Le choix de la dynamique pour aller à cet équilibre ne doit pas influencer l'état d'équilibre, mais rend l'étude des phénomènes hors équilibre hautement complexe.

La technique de la dynamique moléculaire permet quant à elle d'étudier les processus avec un temps réel. Il est donc possible d'étudier la dynamique du système en dehors de l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'étude des processus se fait sur des temps relativement courts (de l'ordre de la nanoseconde). De plus le contrôle de la température et de la pression se fait en ajoutant un terme de viscosité au système ou des forces additionnelles sans réel sens physique.

I.1.4 Transition de spin à l'échelle nanométrique : observations expérimentales et descriptions théoriques

I.1.4.1 Observations de la transition de spin à l'échelle nanométrique

Après avoir développé un matériau de coordination ayant une température de transition autour de la température ambiante, le groupe de Olivier Kahn a émis l'idée d'utiliser ce type de matériaux pour diverses applications. Par exemple utiliser la bistabilité pour créer un nouveau type de mémoire moléculaire [39]. Kahn fut même le premier à évoquer l'utilité des matériaux à transition de spin dans des dispositifs à l'échelle du nanomètre [77]. Suivant cette idée novatrice, des efforts considérables furent déployés ces 10 dernières années dans le développement de matériaux à transition de spin à l'échelle nanométrique [78–80]. Il peut s'agir d'une diminution suivant une direction, comme les couches minces, ou bien d'une diminution suivant les trois axes, comme les nanoparticules. L'effet mémoire de ces objets et leurs capacités à changer d'état sous l'application de divers stimuli externes font d'eux d'excellents candidats à l'intégration dans de nouveaux dispositifs nano-optique et/ou électrique et/ou mécanique (actuateurs [81]). Cependant, une question pertinente est le devenir de la bistabilité lors de la diminution de la taille.

L'élaboration de couches minces à transition de spin peut être réalisée par diverses techniques, tels que l'enduction centrifuge (*spin coating* en anglais) [82, 83], le dépôt couche par couche d'un réseau de coordination [84], ou bien dans le cas d'une sublimation possible, par évaporation thermique [85, 86]... La détection du changement d'état de spin sur des couches minces ou sur des nano-objets uniques, de part une faible quantité de matière, est délicate à réaliser avec des techniques de détection standards. Pour contourner ce problème, de nouvelles techniques de détections, en majeure partie basées sur un changement des propriétés optiques du matériau [87], ont été élaborées. Par exemple la détection de la transition de spin dans des couches minces a été réalisée à l'aide de plasmons de surfaces [88, 89], mais aussi à l'aide de la diffraction optique [90]. Des techniques ayant pour but à long terme la détection de l'objet unique ont aussi été mises en place, comme la détection par fluorescence [91], par champ proche [92], ou bien plus récemment grâce à une technique de microscopie électronique résolue en temps [93].

La conception de nanoparticules à transition de spin a pour la première fois été réalisée par le groupe de Jean-François Létard (Bordeaux) par la technique des micelles inverses [1, 94, 95]. Sauf quelques exceptions, la majorité des nanoparticules à transition de spin sont réalisées à partir de matériaux de coordination. Pour un large ensemble de nano-objets piégés dans une matrice, les techniques standards de détection de la transition de spin peuvent être utilisées. Ainsi, des mesures de susceptibilité magnétique peuvent être réalisées, pondérées par la spectroscopie Mössbauer. Une étude en taille d'un ensemble de nano-objets est donc réalisable avec les moyens actuels. Plusieurs études ont montré qu'avec la diminution de taille des objets les courbes de transition de spin thermiques changent. Il a fréquemment été rapporté que lors d'une diminution de la taille d'un même matériau, il y a l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température, une perte de l'effet mémoire accompagnée d'une diminution de la température de transition [96–98] (voir figure I.11 a)). L'observation de la perte de coopérativité semble à priori logique, car elle est souvent associée à la perte de matière en diminuant la taille des particules. Cependant, en contradiction avec la perte de l'effet mémoire, il a été observé une surprenante conservation de l'hystérèse dans certaines courbes de transition de spin thermiques de nanoparticules de très petites tailles [99–104] (voir figure I.11 b)). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette forte coopérativité à petite taille, comme un effet de la matrice sur les particules, des interactions interparticulaires, des effets de moyennes sur les particules, ou bien des changements dans les propriétés intrinsèques de la particule. Dans ce but, Raza *et al* [101] ont étudié la transition de spin de particules de type cœur-coquille en fonction de la nature chimique et de l'épaisseur de la coquille. Selon les auteurs les effets observés seraient dus à des interactions interparticulaires modulées par la matrice entourant les particules. Cependant, la synthèse de nanoparticules à transition de spin reste encore très complexe. Il est encore rare de posséder une gamme d'échantillons de tailles de nanoparticules différentes entourées d'une matrice identique qui permettrait

de réaliser une étude propre sur les effets de tailles.

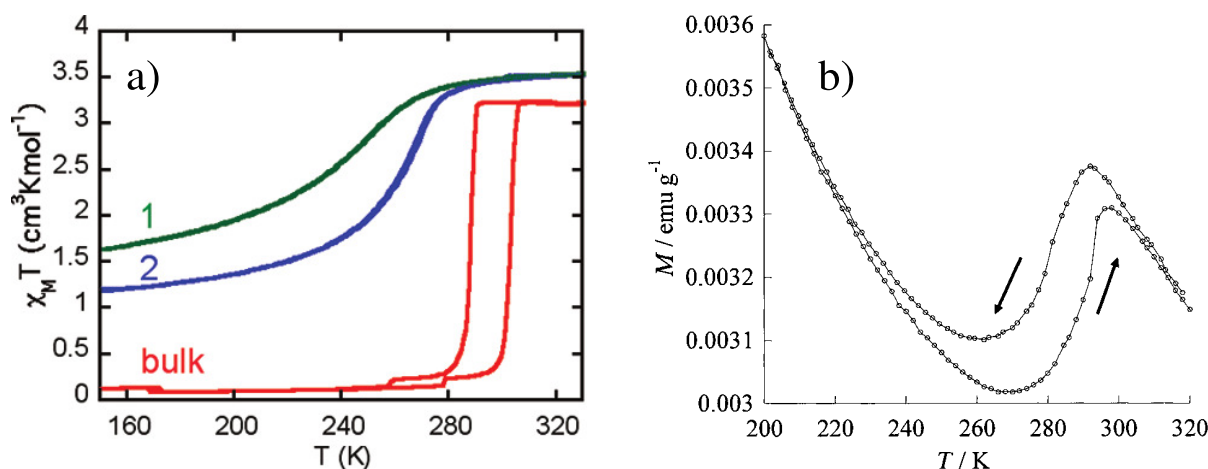


FIGURE I.11 – a) Courbes de transition de spin thermique pour différentes tailles de nanoparticules de $\text{Fe(pyrazine)\{Pt(CN)}_4}$, les composés 1 et 2 représentent respectivement des nanoparticules cubiques de 7 nm et 12 nm de côtés [97]. b) Courbe de transition de spin thermique pour des nanoparticules de $[\text{Fe(pyrazine)\{Ni(CN)}_4}]$ de 4 nm entourées d’une matrice de chitosan [99].

Le but de ce travail de thèse est d’étudier les divers phénomènes se produisant à l’échelle nanométrique, et ainsi de comprendre leurs impacts sur la transition de spin. Et pour aller plus loin, de les utiliser afin de pouvoir contrôler le comportement de la transition de spin à cette échelle.

I.1.4.2 Modélisation de la transition de spin à l’échelle nanométrique

Les premières études théoriques de la dépendance en taille du système faites sur la transition de spin ont utilisé les modèles de type Ising. Kawamoto et Abe ont étudié l’effet de la réduction de taille par simulations Monte Carlo sur un modèle de type Ising de spin fictifs [105]. Leur étude révèle que la coopérativité du système n’est pas seulement liée à la force des interactions, mais aussi à la taille et la forme des nanoparticules. La diminution de la taille engendre une perte du cycle d’hystérésis (voir figure I.12a)). Des résultats similaires ont été obtenus en ajoutant un terme de longue portée dans l’hamiltonien [106].

En 2011, Muraoka *et al.* étudièrent, avec le même modèle, une nanoparticule à transition de spin avec une fraction résiduelle HS en surface [107]. Cette idée se base sur l’observation faite par Larionova *et al.*, mettant en évidence une proportion de fraction résiduelle HS dans la courbe à transition de spin thermique similaire à la quantité de centres métalliques en surface de la particule [99]. Le résultat de l’étude de Muraoka *et al.* montre qu’une fraction résiduelle HS en surface de la particule contribue à la perte de l’hystérésis, et à la diminution de la température d’équilibre du système (voir figure I.12b)). Ceci confirme les observations faites par Volatron *et al.* [97]. L’étude des propriétés

des nano-objets à transition de spin fut également faite à l'aide des modèles spin-phonons [108, 109].

Jusqu'à présent la majeure partie des observations expérimentales ont été simulées. La diminution de la taille serait à l'origine de la perte de l'effet mémoire. L'apparition d'une fraction résiduelle en surface de la particule provoquerait une accentuation de la perte du cycle d'hystérèse, accompagnée d'un fort changement de la température de transition. Cependant, la création d'une fraction résiduelle dans les modèles n'a jusqu'à présent été faite qu'en fixant l'état de spin de surface. L'explication de sites inactifs en surface de la particule se fait par la présence d'une pression négative (pression image), due à la présence d'une surface dans une particule. Cette pression est une vision extrêmement simplifiée de la chose. En effet, les phénomènes de surface et d'interface sont beaucoup plus complexes, et les ingrédients clés permettant la compréhension d'une fraction résiduelle en surface reste donc à définir. Un autre ingrédient important manque dans ces modèles : la diminution de la taille engendre des changements dans les propriétés physiques et chimiques de la matière. Or, les modèles actuels considèrent que la diminution de la taille implique seulement une diminution de la matière, avec une augmentation du nombre de défauts de coordination due à la présence d'une surface prépondérante.

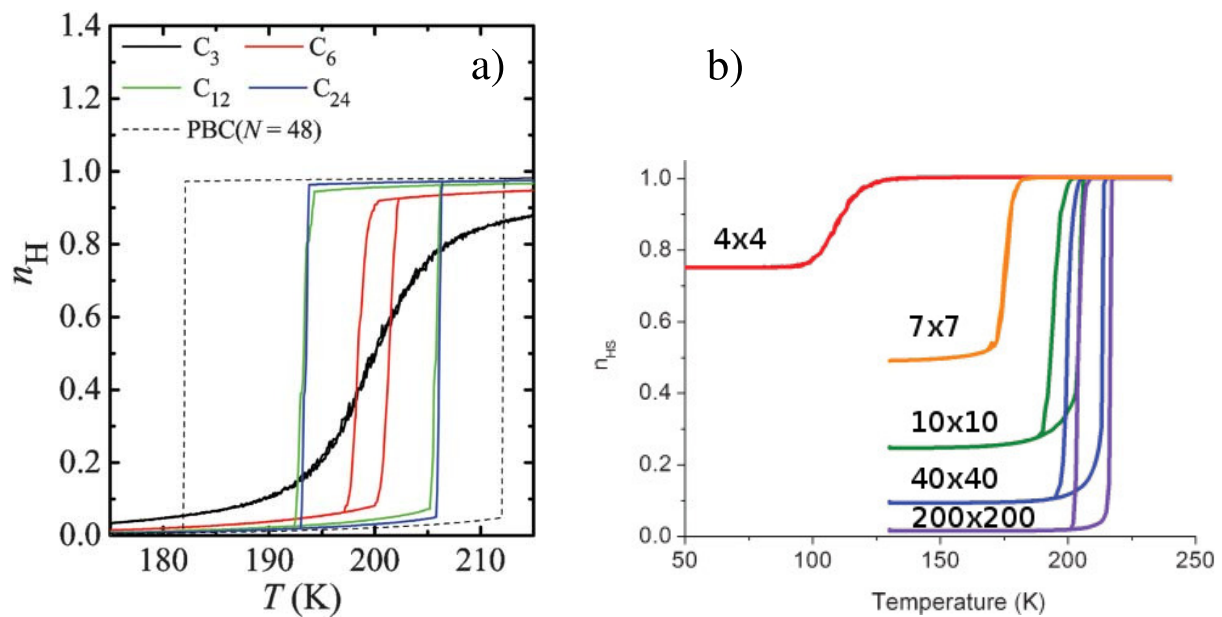


FIGURE I.12 – a) Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de particules cubiques (nombre d'atomes sur une arête : 3, 6, 12 et 24). La courbe en pointillée représente une transition de spin pour un système avec les conditions au bords périodiques et un nombre d'atomes sur l'arête de 48 [105]. b) Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de particules de forme carrée avec une condition aux bords spécifique (molécules de surface dans un état HS fixe) [107].

I.2 Effet de la réduction de taille sur la stabilité des phases dans les nano-objets

I.2.1 Effets de réduction de taille

La réduction de taille dans les matériaux provoque l'apparition de nouveaux phénomènes. La compréhension du comportement de la matière à l'échelle nanométrique passe par leur compréhension. Même si tous les phénomènes dus à la réduction de taille sont corrélés entre eux, nous allons essayer de faire un bilan des possibles effets lors de la réduction de taille de la matière.

I.2.1.1 Effets de confinement

L'effet de confinement quantique peut être observé lorsque la dimension du matériau est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la particule quantique confinée (et/ou libre parcours moyen). Par exemple le confinement des électrons ou des excitons (paires électron-trou) apparaît dans des boîtes quantiques, fabriquées à base de matériaux semiconducteurs, ayant une dimension inférieure à la dizaine de nanomètres. La conséquence du confinement électronique donne lieu à une discrétisation des niveaux énergétiques électroniques, accompagnée d'une augmentation du gap énergétique dans le diagramme de bandes entre les bandes de valence et de conduction. Cela a un effet direct sur les propriétés optiques et électroniques du matériau, par exemple la fluorescence des nanoparticules de CdSe devient dépendante de la taille [110, 111].

Un autre exemple est celui du confinement des vibrations du matériau, les phonons. Dans un matériau infini, la courbe de dispersion des phonons peut être considérée comme continue. La diminution de la taille engendre une discrétisation des modes de vibrations, accompagnée de changements dans la courbe de dispersion. De nouveaux modes peuvent apparaître dans la densité d'état de phonons, comme les modes de respirations de la particule. D'après le modèle de Lamb, la fréquence de ces modes est inversement proportionnelle à la taille dans le cas d'une sphère homogène isotrope aux bords libres [112]. Ceci fut par exemple montré expérimentalement par une étude Raman à basses fréquences dans des nanoparticules de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [113].

I.2.1.2 Effets de surface

En plus des effets de confinement, une augmentation du rapport surface-sur-volume est obtenue avec la diminution de la taille. La création d'une surface a un coût énergétique, qui vient perturber la stabilité de la particule. Pour minimiser son énergie la particule peut subir des réorganisations de sa surface comme une relaxation ou bien une reconstruction. La conséquence directe de ces phénomènes est un changement dans les

propriétés physiques et chimiques des surfaces par rapport à celles du matériau massif. Ainsi, on s'attend à un changement des propriétés des matériaux quand la surface devient prédominante. La surface peut par exemple avoir un impact direct sur les propriétés vibrationnelles de la particule [114, 115].

Le coût énergétique pour la création d'une surface porte le nom d'énergie de surface. Elle prend en compte les interactions entre la nanoparticule et son environnement, les réorganisations de surface, et aussi les propriétés physiques et chimiques de la surface.

I.2.2 Transition de phase à l'échelle nanométrique

La stabilité des phases des matériaux dépend fortement de leur taille : c'est une tendance universelle et inéluctable. En effet, nous avons vu que la diminution de la taille jusqu'à l'échelle du nanomètre a un impact direct sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Afin de mieux comprendre le comportement de la transition de spin des nano-objets, il est intéressant d'observer les études déjà réalisées sur d'autres transitions de phases à l'échelle nanométrique.

I.2.2.1 Transition Solide–Liquide : La Fusion

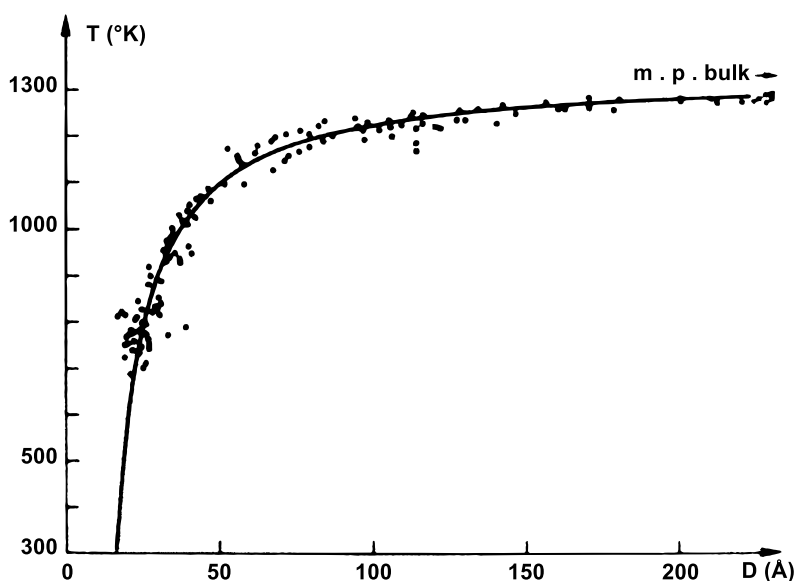


FIGURE I.13 – Point de fusion de nanoparticules d'or, mesuré par Buffat et Borel [116]. Les points noirs représentent la température de fusion des nanoparticules en fonction de leur taille, la ligne noire a été calculée par un modèle utilisant la loi de Young–Laplace.

La fusion des solides a déjà largement été étudiée dans le passé. Le processus de fusion s'initie à la surface des matériaux. Ceci est dû à l'augmentation du degrés de liberté des atomes de surface qui diminue la température de fusion de la surface [117]. La prédominance des surfaces à l'échelle nanométrique conduit logiquement à une modification

de la température de fusion des nanoparticules en fonction de leurs tailles. L'augmentation du rapport surface-sur-volume induit une chute de la température de fusion de la nanoparticule [116], un exemple est donné en figure I.13. Dans ce même exemple les auteurs modélisent cette chute en utilisant la loi de Young–Laplace, qui est proportionnelle à l'inverse du rayon de la particule ($1/R$). Une approche plus générale faite avec les énergies d'interfaces a été réalisée par Couchman et Jesser [118]. D'autres modèles ont été développés afin d'améliorer la simulation du processus de fusion à l'échelle nanométrique. Letellier *et al.* ont construit une nouvelle thermodynamique axiomatique prenant en compte la non-extensivité des grandeurs macroscopiques [119], due par exemple, à un facteur de forme de la particule conduisant à un degré de non-extensivité m variable. Ainsi, la variation de la température de fusion ΔT entre la température de fusion du matériau massif T_m et de la phase non-extensive T_x vaut :

$$\Delta T = \frac{M^0 m \tau k}{\Delta H_m} M^{m-1} \quad (\text{I.41})$$

avec, M^0 la masse molaire, M la masse du solide, ΔH_m l'enthalpie molaire du solide pur, τ associé aux énergies de surfaces, et k une constante caractérisant la non-extensivité du système.

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique ou cubique le modèle permet de retrouver la chute de la température de fusion en $1/R$ ou $1/a$, avec R et a respectivement le rayon ou le côté de la particule. Le paramètre de non-extensivité m vaut dans ce cas $2/3$ Par exemple la variation de la température de fusion d'une nanoparticule vaut :

$$\Delta T = \frac{T_m V_{(T_x)} 2\gamma^{SL}}{\Delta H_m R} \quad (\text{I.42})$$

avec, $V_{(T_x)}$ le volume molaire d'un solide pur à la température T_x , et γ^{SL} l'énergie d'interface entre une phase solide et une phase liquide.

I.2.2.2 Transition Solide–Solide

a) Métal–isolant

Un large nombre d'oxydes de métaux de transition montre une transition de phase métal–isolant [121]. Parmi ces nombreux matériaux, l'oxyde de vanadium (VO_2) possède le plus grand nombre d'études sur l'effet de la réduction de taille sur sa transition de phase du premier ordre avec cycle d'hystérèse. À basse température le VO_2 est un isolant possédant une phase monoclinique, tandis qu'à haute température il possède une structure tétragonale et se comporte comme un métal. Lopes *et al* [120] ont utilisé la technique d'implantation ionique pour la réalisation de petites particules de VO_2 dans une matrice de SiO_2 . En utilisant ces particules, les auteurs ont montré que la diminution de la taille

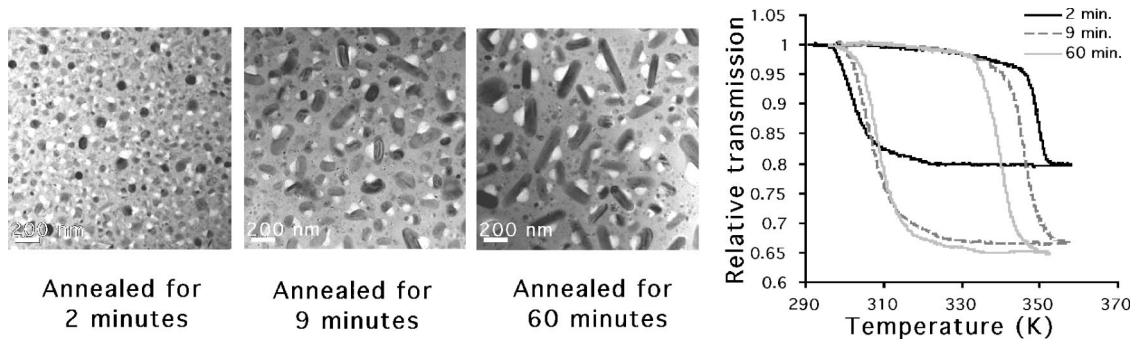


FIGURE I.14 – Images MET de particules de VO_2 , avec leurs courbes de transmission en fonction de la température [120].

de ce matériau engendre une augmentation de l'hystérèse dans la courbe de transition thermique, comme le montre la figure I.14.

b) Transition de phase structurale

La transition de phase structurale est une des transitions de phase se rapprochant le plus du phénomène de transition de spin. En effet, le changement de volume associé à la transition engendre des déformations élastiques locales contribuant au phénomène d'hystérèse. Ces matériaux ont été très peu étudiés à très petite taille. Des études sous pression ont été réalisées sur des boîtes quantiques de CdSe [122]. Ce matériau passe d'une structure wurtzite à une structure wall avec l'augmentation de la pression. Comme le montrent respectivement les figures I.15 a) et b), la diminution de la taille a comme

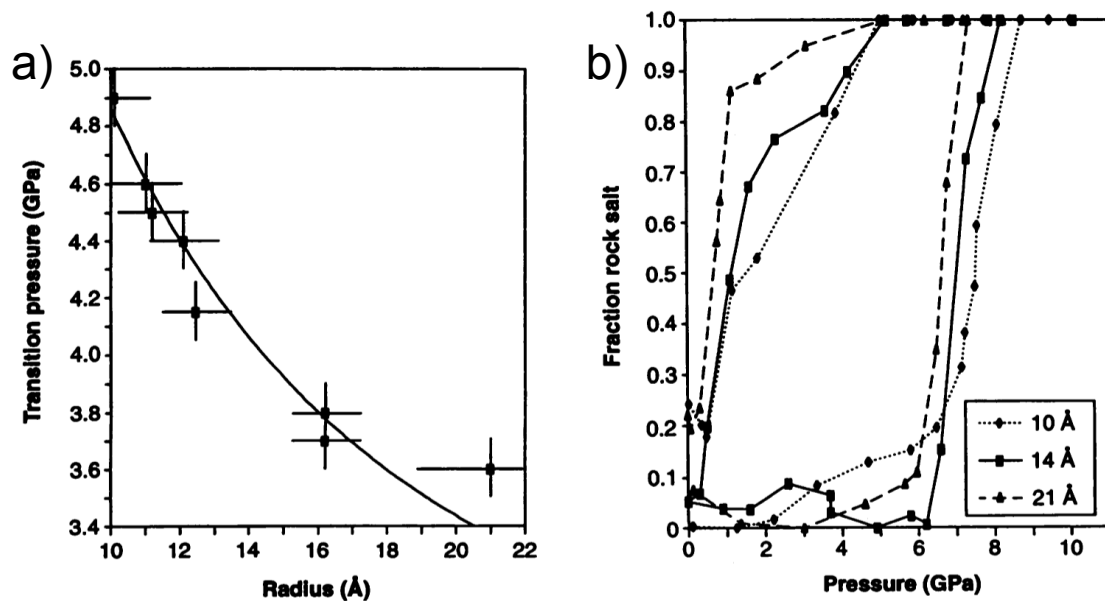


FIGURE I.15 – a) Pression de transition en fonction de la taille des nanocristaux de CdSe. b) Cycle d'hystérèse en pression de la transition de phase structurale de CdSe.

impact une augmentation de la pression de transition accompagnée de l'augmentation du cycle d'hystérèse (nettement plus large que pour le matériau dans son état massif). Un plus large panel d'étude de transition de phase structurale est disponible dans la revue écrite par San-Miguel [123].

Lors de la diminution de la taille, les énergies de barrières de nucléation ont tendance à diminuer, et donc à diminuer le cycle d'hystérèse. Or dans le cas présent, une conservation importante des énergies de barrières semble perdurer. Une hypothèse serait le réarrangement des atomes et molécules de surfaces pendant la transition, donnant lieu à d'importantes énergies de surface, qui seraient à l'origine de l'augmentation des énergies de barrière du système.

I.2.2.3 Vers la transition de spin

Avant de développer un modèle pour la transition de spin d'une nanoparticule, il est indispensable de déterminer les effets possibles de réduction de taille qui pourraient avoir un impact sur cette transition de phase. Le mécanisme de cette transition dépend d'un couplage électrons-phonons fort. Le confinement de ces particules pourrait modifier le comportement de la transition de spin. Cependant, le nuage électronique est fortement localisé autour des molécules de transition de spin, et ne donne donc pas lieu à un confinement électronique. D'un autre côté le confinement des phonons pourrait lui être présent et venir modifier le comportement de la transition de spin des nano-objets. Un changement dans la densité phononique implique un changement dans l'entropie du système, qui rappelons-le est l'élément moteur d'une transition de spin thermo-induite. L'effet d'un rapport surface-sur-volume fort est aussi à prendre en compte dans la transition de spin à l'échelle nanométrique. La présence d'une surface apporte un coût énergétique au système. De plus, les différences entre les propriétés de surface et du matériau massif viennent amplifier cet apport énergétique. Au delà de la stabilité des phases, la diminution de la taille peut avoir un impact sur la cinétique de la transition de spin. Les énergies de barrières, qui jouent un rôle non négligeable dans le phénomène de nucléation, possèdent une dépendance en taille du matériau. Par exemple, la surface, qui est un lieu favorable pour la nucléation, devient majoritaire à petite taille.

L'ensemble de ces comportements est difficile à prendre en compte en même temps. Une première idée simple pour modéliser la transition de spin d'une nanoparticule serait d'adapter le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer [33], et comme dans le cas de la fusion, de prendre en compte la présence d'une surface. En effet une telle approche permettrait de prendre en compte les variations de l'énergie interne et de l'entropie du système. Pour réaliser un tel modèle et comprendre l'impact sur la transition de spin, il est cependant nécessaire d'introduire la thermodynamique des nano-objets.

I.3 Thermodynamique de la Particule

I.3.1 Première approche

Afin de comprendre le comportement d'une transition de phase à l'échelle nanométrique, on doit reconsidérer le formalisme de la thermodynamique à cette échelle. La thermodynamique, axiomatique comme statistique, est une partie de la physique cherchant à expliquer le comportement de la matière. Cependant l'utilisation des outils standards à grand degrés de liberté, développés pour la thermodynamique, est valable seulement pour une quantité de matière infinie (appelée limite thermodynamique : $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ et $N/V = C_{ste}$). Pour résoudre ce problème, l'idée est de prendre en compte les phénomènes additionnels arrivant à cette échelle. Le plus important est par exemple l'augmentation du rapport surface-sur-volume, prise en compte en ajoutant une énergie de création de surface. Cette modification de la thermodynamique va avoir plusieurs conséquences, dont celle de casser le caractère extensif de celle-ci. L'impact de la surface va jouer un rôle clef dans le comportement d'une transition de phase à l'échelle nanométrique [124].

I.3.2 Extensivité de la thermodynamique

I.3.2.1 Variables extensives et intensives et fonctions thermodynamiques

a) Variables extensives et intensives

Un système thermodynamique est caractérisé par ses variables intensives et extensives. Une variable extensive dépend de la quantité de matière du système et possède la propriété d'additivité. Par exemple, un système global composé de plusieurs sous-système "*i*" d'énergie U_i aura pour énergie totale interne l'énergie suivante :

$$U = \sum_i U_i \quad (\text{I.43})$$

C'est typiquement le cas du Volume V , du nombre d'éléments N , de l'énergie E , de l'entropie S , etc. De par son caractère extensif l'énergie interne peut être exprimée en énergie interne par site u_N ou en énergie interne par volume u_V , il en suit :

$$U = u_N N = u_V V \quad (\text{I.44})$$

avec, u_N et u_V invariant face au changement de taille.

À l'inverse, une variable intensive ne dépend pas de la quantité de matière du système. Elle permet une caractérisation de l'état thermodynamique du système. Par exemple T représente la température, P la pression, μ le potentiel chimique etc.

b) Fonctions thermodynamiques

Dans le cadre d'un macrosystème la fonction thermodynamique représentant l'énergie interne est communément notée U . Celle-ci dépend de variables extensives et intensives décrites ci-dessus. À l'équilibre thermodynamique sans champ externe U s'écrit :

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i \tag{I.45}$$

La relation de Gibbs–Duhem est la suivante :

$$SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \tag{I.46}$$

Avec les équations (I.45) et (I.46), on en conclut la différentielle de $U(S, V, N)$:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \tag{I.47}$$

Les trois autres fonctions thermodynamiques bien connues sont l'énergie libre F , l'enthalpie H et l'enthalpie libre G .

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS \tag{I.48}$$

$$H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV \tag{I.49}$$

$$G(T, P, N) = U(S, V, N) - TS + PV \tag{I.50}$$

Pour qu'un système soit dans l'état stable thermodynamique, S doit être maximal. Cette maximisation se traduit par la minimisation des fonctions thermodynamiques, suivant si le système est ouvert/fermé, en contact avec un thermostat et/ou barostat.

Système :	Contacts :	Fonction thermodynamique :
fermé – microcanonique	isolé	$U(S, V, N)$
ouvert – canonique	thermostat	$F(T, V, N)$
ouvert – isobare	barostat	$H(S, P, N)$
ouvert – isobare–isotherme	barostat et thermostat	$G(T, P, N)$

L'équilibre thermodynamique est un régime stationnaire où les équilibres thermique, mécanique et chimique sont atteints. C'est à dire que pour deux systèmes en contact, il y a équilibre thermodynamique s'ils ont la même température, la même pression et les mêmes potentiels chimiques.

I.3.2.2 Non-extensivité en thermodynamique

a) Entropie non-extensive

Toute la thermodynamique axiomatique est basée sur des variables extensives et intensives. La physique statistique a été développée avec une idée similaire, en posant une entropie extensive :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) \quad (\text{I.51})$$

Dans le cas d'un système isolé, on obtient la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (\text{I.52})$$

avec, Ω le nombre de configuration du système et p_i la probabilité de se trouver dans le microétat i . Si le système est divisé en deux sous systèmes avec S_1 et S_2 et leur nombre de configurations respectives Ω_1 et Ω_2 , alors l'entropie totale vaut :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B [\ln(\Omega_1) + \ln(\Omega_2)] = S_1 + S_2 \quad (\text{I.53})$$

L'entropie est dans ce cas bien extensive.

Cependant C. Tsallis propose [125] une généralisation de l'entropie de Boltzmann-Gibbs, en introduisant une entropie non-extensive s'écrit sous la forme :

$$S_q = -k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1} \quad (\text{I.54})$$

Il en suit pour un système divisé en deux parties :

$$S_q = S_{q,1} + S_{q,2} + (1 - q)S_{q,1}S_{q,2} \quad (\text{I.55})$$

Dans la limite ou $q \rightarrow 1$, l'entropie de Boltzmann-Gibbs est retrouvée. Depuis les années 2000 plusieurs expériences tendent à confirmer la statistique de Tsallis [126, 127].

b) Nanothermodynamique

La thermodynamique pour des systèmes finis fut déjà introduite par Gibbs en ajoutant un terme d'énergie de surface additionnel à l'énergie totale du système. T. L. Hill généralisa cette théorie pour des petits systèmes en reformulant la thermodynamique à petite échelle en une thermodynamique non-extensive renommée : nanothermodynamique [128]. Pour écrire l'énergie interne d'un système nanométrique, il est nécessaire de commencer par écrire l'énergie d'un ensemble de N_p systèmes de nanoparticules correspondant à un macro

système. La nouvelle énergie interne totale et sa différentielle s'écrivent de la manière suivante :

$$U_t = TS_t - PV_t + \sum_i \mu_i N_{it} + E_{add} N_p \quad (\text{I.56})$$

$$dU_t = TdS_t - PdV_t + \sum_i \mu_i dN_{it} + E_{add} dN_p \quad (\text{I.57})$$

avec, t signifiant totale et E_{add} une énergie additionnelle introduisant la non-extensivité. Cette énergie peut représenter par exemple les effets de surface, les effets de bord, les rotations et translations du système. N_p devient une variable de U_t . Pour accéder à l'énergie interne d'une particule, l'énergie interne totale doit être renormalisée par N_p . Les nouveaux paramètres pour un petit système sont obtenus :

$$U = U_t/N_p, \quad S = S_t/N_p, \quad V = V_t/N_p, \quad N_i = N_{it}/N_p \quad (\text{I.58})$$

L'énergie interne et sa différentielle pour une nanoparticule sont de la forme suivante :

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i + E_{add} \quad (\text{I.59})$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{I.60})$$

La relation de Duhem–Gibbs en est donc modifiée :

$$dE_{add} = -SdT + VdP - \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{I.61})$$

Cependant l'équation (I.60) ne peut plus être intégrée pour donner l'équation (I.59), car l'énergie interne d'une nanoparticule n'est plus une fonction homogène de degré un de S , V et N_i .

I.3.3 Interface en thermodynamique

I.3.3.1 Énergie d'interface

Il est bien connu en thermodynamique axiomatique qu'une énergie d'interface existe entre les phases liquide, solide ou gaz. La création d'une interface a un coût énergétique, cette nouvelle énergie est ajoutée à l'énergie du système et porte le nom d'énergie d'interface, ou dans certain cas précis énergie de surface. Elle est définie en thermodynamique par deux nouvelles variables l'énergie de surface γ par unité de surface et l'aire de l'interface A .

$$U_s = \gamma A \quad (\text{I.62})$$

L'énergie de surface est un terme d'énergie supplémentaire non-extensif à l'énergie interne. Elle représente le coût énergétique nécessaire à la création d'une surface. Au sens de la thermodynamique de Hill, cette énergie est vue comme l'énergie supplémentaire au nano-système : $E_{add} = U_s$. L'énergie interne d'une particule s'écrit de la manière suivante :

$$U = U_\infty + \gamma A \quad (\text{I.63})$$

où U_∞ représente l'énergie interne du système sans surface.

Le terme d'énergie de surface γ est souvent confondu avec le terme de tension de surface σ . Dans le cas d'un liquide ou d'un gaz les deux termes étant égaux, cela n'a pas une grande importance. Mais dans le cas d'un solide la relation de Shuttleworth relie les deux termes [129] :

$$\sigma = \frac{d}{dA} (\gamma A) = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} \quad (\text{I.64})$$

Dans le cadre des liquides les molécules sont libres de bouger et ne subissent donc aucune force de déformation due aux liens intermoléculaires faibles. Le deuxième terme de l'équation (I.64) s'annule. L'énergie de surface d'un solide peut venir du défaut de coordination, d'une relaxation, reconstruction, etc. Les liaisons intermoléculaires étant plus fortes que dans le liquide, γ sera sensible à une variation de l'aire ou du volume (compression ou décompression de la particule) et satisfait l'équation de Shuttleworth.

I.3.3.2 Pression interne

À l'équilibre thermodynamique, un système infini dans un environnement isobare–isotherme a la même température que le thermostat et la même pression que le barostat (*cf.* définition de l'équilibre thermodynamique). Dans le cas des petits objets, la tension présente à la surface de la particule engendre un changement de pression à l'intérieur de la particule. Ce type de phénomène est bien connu pour les liquides. La loi de Young–Laplace pour une goutte sphérique exprime la pression de capillarité $\Delta P = P_{ext} - P_{in}$ (P_{ext} est la pression externe et P_{in} la pression interne) en fonction de l'énergie de surface et du rayon de la goutte r [124] :

$$\Delta P = \frac{2}{r} \gamma \quad (\text{I.65})$$

La pression interne P_{in} d'un système thermodynamique vaut dans le cas le plus général :

$$P_{in} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad (\text{I.66})$$

Cette relation est vérifiée quelque soit la taille du système comme le démontre l'équation (I.60). La pression interne d'une nanoparticule peut être obtenue en dérivant l'équation

(I.63) par rapport au volume :

$$P_{in} = - \left(\frac{\partial U_{\infty}}{\partial V} \right)_{S, N_i} - \left(\frac{\partial(\gamma A)}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad (\text{I.67})$$

En considérant que U_{∞} est l'énergie du système dans la limite thermodynamique (\equiv énergie de surface négligeable). Cela veut dire théoriquement que le barostat arriverait à imposer sa propre pression sur le système, donc :

$$P_{ext} = - \left(\frac{\partial U_{\infty}}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad (\text{I.68})$$

De plus, l'équation (I.64) dévoile que le terme d'énergie de surface est sensible à l'aire A et donc au volume du système. Il en suit l'équation généralisée de la pression interne :

$$P_{in} = P_{ext} - \gamma \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{S, N_i} - A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad (\text{I.69})$$

Dans le cas d'une sphère liquide l'équation (I.65) est retrouvée.

La différence entre la pression de la particule et du barostat montre que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Le système se stabilise seulement dans des états stationnaires, et est davantage sujet aux effets cinétiques.

I.3.3.3 Module d'élasticité isostatique

Comme vu dans la partie I.1.3.3, le module d'élasticité isostatique possède une grande importance dans les matériaux à transition de spin. Sa définition thermodynamique est la suivante :

$$B = -V \left(\frac{\partial P_{in}}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{I.70})$$

Dans le cas d'une nanoparticule la pression interne étant proche mais différente de la pression externe, B peut être approximé à l'équation suivante [124] :

$$B = -V \left(\frac{\Delta P}{\Delta V} \right)_{T, N} \quad (\text{I.71})$$

où $\Delta V = V(P_{ext}) - V(P_{in})$ est la différence de volume de la nanoparticule entre son volume si $P_{in} = P_{ext}$ et son volume à la pression P_{in} . À priori, B est une constante en fonction de la taille.

Dans le cas d'une nanoparticule trop petite, la pression interne est très différente de la pression externe. L'approximation de cette équation, et d'un module d'élasticité constant

ne sont plus valables. B s'écrit alors :

$$B(P_{in}) = -V \left(\frac{\partial P_{in}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{I.72})$$

Chapitre II

Rôle des propriétés de surface dans la transition de spin à l'échelle nanométrique

II.1 Transition de spin d'une nanoparticule

II.1.1 Modèle nanothermodynamique de la transition de spin

II.1.1.1 Molécules de cœur, molécules de surface

Afin de mieux prendre en compte les surfaces et comprendre leur impact sur la transition de spin, nous avons développé un modèle nanothermodynamique cœur-coquille en considérant une surface et un cœur distinctement (voir figure II.1). Une particule contient un nombre total de molécules N , pouvant être exprimé en deux parties : les molécules de

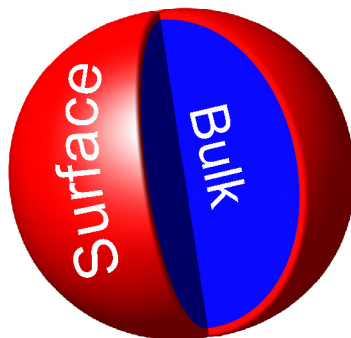


FIGURE II.1 – Représentation schématique d'une nanoparticule à transition de spin. C'est un système cœur-coquille où les propriétés physiques de surface peuvent être distinctes de celles du cœur.

surface N_s et les molécules de cœur N_c .

$$N = N_s + N_c \quad (\text{II.1})$$

Le nombre total de molécules peut être calculé en fonction du volume V et d'un volume de référence V_0 . Il en est de même pour le nombre de molécules à la surface de la particule, qui peut être calculé en fonction de l'aire A et d'une aire de référence A_0 . Il en suit les équations suivantes :

$$N = \frac{V}{V_0} \quad (\text{II.2}) \quad N_s = \frac{A}{A_0} \quad (\text{II.3})$$

Un des facteurs ayant un rôle primordial dans la thermodynamique d'une particule est le rapport surface-sur-volume. Prenons les exemples d'une sphère et d'un cube. La sphère a un diamètre $d = 2r$, avec r le rayon, et son volume vaut $\frac{4}{3}\pi r^3$ et sa surface $4\pi r^2$. Le cube a une arête de largeur l , son volume vaut l^3 et sa surface $6l^2$. Le rapport surface-sur-volume vaut :

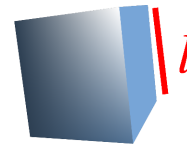
Pour une sphère :

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{d} = \frac{3}{r} \sim C_{ste} N^{-1/3} \quad (\text{II.4})$$



Pour un cube :

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{l} \sim C_{ste} N^{-1/3} \quad (\text{II.5})$$



Les équations (II.4) et (II.5) montrent que le rapport surface-sur-volume dans le cas d'une sphère est comparable au rapport surface-sur-volume dans le cas d'un cube. D'autres rapports surface-sur-volume peuvent être obtenus avec des formes plus originales, comme la forme cylindrique, pyramidale, etc. Par la suite nous allons seulement étudier un objet sphérique.

En utilisant les équations (II.2), (II.3) et (II.4), il est possible d'écrire N_s et N_c comme des fonctions avec N comme unique variable.

$$N_s = N c_s \quad N_s = N \frac{3V_0}{rA_0} \quad (\text{II.6})$$

$$N_c = N c_c \quad N_c = N \left(1 - \frac{3V_0}{rA_0}\right) \quad (\text{II.7})$$

où c_s et c_c représentent respectivement les rapports de molécules situées à la surface et dans le cœur.

Dans le but de calculer une fraction HS moyenne, il est nécessaire de dénombrer le

nombre de molécules dans l'état HS.

$$N_{\text{HS}} = N_{\text{HS}}^s + N_{\text{HS}}^c \quad (\text{II.8})$$

avec N_{HS} , N_{HS}^s et N_{HS}^c qui représentent respectivement le nombre de molécules HS total, de surface et de cœur. Les fractions HS totales, de surface et de cœur, notées respectivement n_{HS} , n_{HS}^s et n_{HS}^c , sont définies comme suit :

$$N_{\text{HS}} = n_{\text{HS}} N \quad N_{\text{HS}}^s = n_{\text{HS}}^s N_s \quad N_{\text{HS}}^c = n_{\text{HS}}^c N_c \quad (\text{II.9})$$

La fraction HS moyenne est déduite à partir des équations (II.6), (II.7), (II.8) et (II.9), et prend la forme suivante :

$$n_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}^s c_s + n_{\text{HS}}^c c_c \quad (\text{II.10})$$

II.1.1.2 Modèle nanothermodynamique

Le modèle se base sur la thermodynamique de Hill, en reprenant le terme surfacique de Gibbs et le terme de couplage intermoléculaire de Slichter et Drickamer (*cf.* partie I.1.3.2 et partie I.3.3). Dans ce modèle, l'énergie de surface est supposée linéairement dépendante de l'état de spin de surface. En effet, ce terme énergétique représente l'énergie nécessaire à la création d'une surface dans un environnement spécifique. La création d'une surface BS n'a pas le même coût énergétique que la création d'une surface HS. Dans une première approche, l'aire de la nanoparticule reste invariante avec le changement de phase. L'énergie de surface s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \gamma A &= \gamma_{\text{BS}} A + n_{\text{HS}}^s \Delta\gamma A \\ &= n_{\text{HS}}^s \gamma_{\text{HS}} A + (1 - n_{\text{HS}}^s) \gamma_{\text{BS}} A \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

où $\Delta\gamma = \gamma_{\text{HS}} - \gamma_{\text{BS}}$.

Les sites de surface et de cœur étant bien distincts, l'entropie de mélange due au manque d'information sur le système S_{mix} sera la somme d'une entropie de mélange de surface S_{mix}^s et d'une entropie de mélange de cœur S_{mix}^c .

$$S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}}^s + S_{\text{mix}}^c \quad (\text{II.12})$$

Dans l'approximation de Stirling les entropies de mélange de la surface et du cœur s'écrivent de manière similaire à l'équation (I.10). Cette approximation reste valide même à petite taille (≈ 3 nm). Par exemple pour une nanoparticule cubique de 3 nm ayant un paramètre de maille de 1 nm, le nombre de molécules est de $4^3 = 64$. L'erreur faite en

utilisant la formule de Stirling est de : $\frac{\ln(64!) - 64 \times \ln(64) + 64}{\ln(64!)} = 0,0146$ soit 1,46%.

$$S_{mix}^s = -k_B N_s [n_{HS}^s \ln(n_{HS}^s) + (1 - n_{HS}^s) \ln(1 - n_{HS}^s)] \quad (\text{II.13})$$

$$S_{mix}^c = -k_B N_c [n_{HS}^c \ln(n_{HS}^c) + (1 - n_{HS}^c) \ln(1 - n_{HS}^c)] \quad (\text{II.14})$$

Dans une première approche le terme d'interaction intermoléculaires de Slichter et Drickamer garde la même dépendance par rapport à la fraction HS : $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$. De manière plus réaliste, ce terme devrait être écrit en tenant compte des différentes interactions plus explicitement, interactions de surface, de cœur, surface-cœur. Comme il a déjà été montré dans la section I.1.3.3, le terme de coopérativité Γ peut être relié à l'élasticité du matériau par la relation (I.18) ($\Gamma \propto B$). En considérant une variation linéaire du module d'élasticité du matériau avec la transition de spin, comme décrit dans l'équation (I.20), alors Γ s'écrit de la manière suivante :

$$\Gamma = \Gamma_{BS} + n_{HS} \Delta\Gamma \quad (\text{II.15})$$

où $\Delta\Gamma = \Gamma_{HS} - \Gamma_{BS}$.

De façon similaire la différence d'enthalpie libre entre l'état HS et BS est la même pour le cœur et la surface. Il en découle la même chose pour la différence d'enthalpie et d'entropie (voir partie I.1.2.2). Toutes ces approximations peuvent être faites, car les différences entre le cœur et la surface sont prises en compte dans les termes d'énergie de surface. Par conséquent, comprendre l'origine et l'évolution des énergies de surface avec la transition de spin apportera de nombreuses réponses sur le comportement de la transition de spin d'une nanoparticule.

En tenant compte de tout ce qui a été écrit précédemment, l'énergie libre d'une nanoparticule à transition de spin prend la forme suivante :

$$G = n_{HS} G_{HS} + (1 - n_{HS}) G_{BS} + \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS}) - T (S_{mix}^c + S_{mix}^s) + \gamma_{HS} A n_{HS}^s + \gamma_{BS} A (1 - n_{HS}^s) \quad (\text{II.16})$$

II.1.1.3 Résolution du modèle

La solution stationnaire exacte du modèle est trouvée lorsque les deux conditions $\partial G / \partial n_{HS}^c = 0$ et $\partial G / \partial n_{HS}^s = 0$ sont remplies. Il en résulte un système à deux équations :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2c_c n_{HS}^c) + \Delta\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - 2c_s \Gamma n_{HS}^s}{R \ln\left(\frac{1 - n_{HS}^c}{n_{HS}^c}\right) + \Delta S} \quad (\text{II.17})$$

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2c_s n_{HS}^s) + \Delta\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - 2c_c \Gamma n_{HS}^c + \Delta\gamma \mathcal{N}_A A_0}{R \ln\left(\frac{1 - n_{HS}^s}{n_{HS}^s}\right) + \Delta S} \quad (\text{II.18})$$

Une troisième équation permettant de mettre en évidence une relation entre n_{HS}^c et n_{HS}^s peut être écrite en utilisant l'égalité entre les deux équations (II.17) et (II.18). On obtient :

$$\frac{R \ln \left(\frac{1-n_{\text{HS}}^s}{n_{\text{HS}}^s} \right) + \Delta S}{R \ln \left(\frac{1-n_{\text{HS}}^c}{n_{\text{HS}}^c} \right) + \Delta S} = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2c_s n_{\text{HS}}^s) + \Delta \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - 2c_c \Gamma n_{\text{HS}}^c + \Delta \gamma \mathcal{N}_A A_0}{\Delta H + \Gamma(1 - 2c_c n_{\text{HS}}^c) + \Delta \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - 2c_s \Gamma n_{\text{HS}}^s} \quad (\text{II.19})$$

L'équation (II.19) ne peut pas être résolue analytiquement. Une résolution numérique par la méthode de Newton-Raphson est donc réalisée afin d'obtenir la fonction $n_{\text{HS}}^c(n_{\text{HS}}^s)$. Pour une température donnée, on peut montrer qu'un unique couple de fractions n_{HS}^s et n_{HS}^c est possible. En utilisant la fonction $n_{\text{HS}}^c(n_{\text{HS}}^s)$ calculée numériquement, et en l'injectant dans l'équation (II.17), une courbe simulant la transition de spin thermique d'une nanoparticule est obtenue.

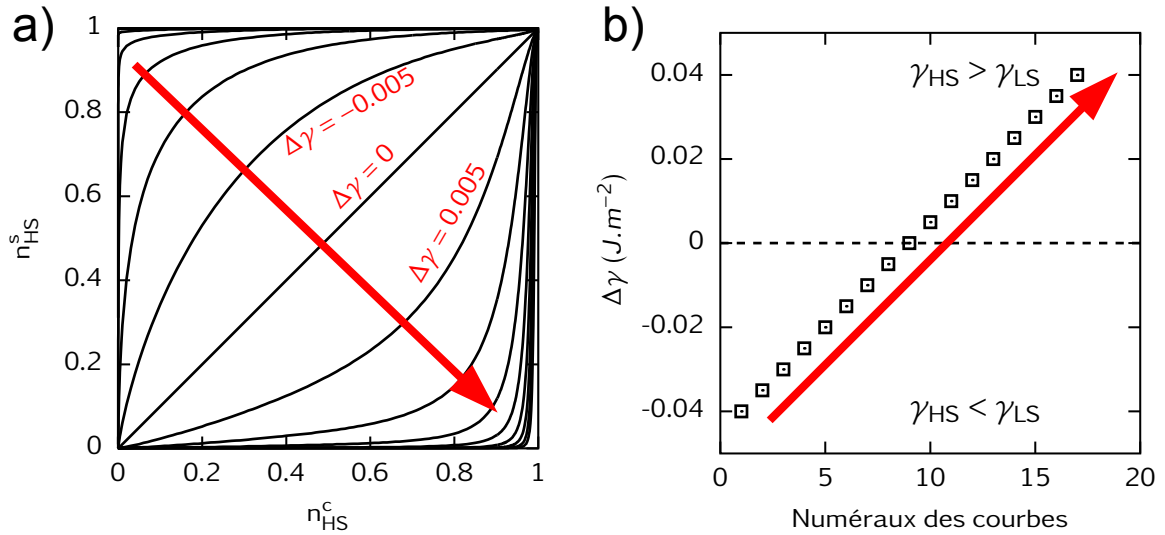


FIGURE II.2 – a) Courbes de $n_{\text{HS}}^s(n_{\text{HS}}^c)$ pour différentes valeurs de $\Delta\gamma$, calculés avec l'équation (II.19), où $\Delta H = 15000 J.mol^{-1}$, $\Delta S = 50,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$, $\Gamma_{\text{LS}} = 6857 J.mol^{-1}$ et $\Gamma_{\text{HS}} = 5430 J.mol^{-1}$. b) Valeurs de $\Delta\gamma$ correspondantes aux courbes de $n_{\text{HS}}^s(n_{\text{HS}}^c)$. Les flèches rouges représentent des guides pour l'œil afin de comprendre quelle courbe est associée avec quelle valeur de $\Delta\gamma$.

Les figures II.2 représentent divers couples de solutions de $n_{\text{HS}}^s(n_{\text{HS}}^c)$ pour différents $\Delta\gamma$. Une dépendance linéaire entre n_{HS}^c et n_{HS}^s correspond au cas où $\Delta\gamma = 0 J.m^{-2}$. Dans cette configuration l'énergie nécessaire à la création d'une surface HS ou BS est identique. La variation linéaire entre les deux fractions HS indique que la transition de phase de la surface est la même que celle de cœur. Dans le cas $\Delta\gamma < 0$, la fraction n_{HS}^s tend vers 1 plus rapidement que la fraction n_{HS}^c . Cela signifie qu'une différence d'énergie de surface entre les deux états de spin négative a tendance à favoriser un état HS en surface. Dans le cas contraire $\Delta\gamma > 0$ l'effet inverse se produit, n_{HS}^s a tendance à rester autour de 0. Une

différence d'énergie de surface entre les deux états de spin positive a tendance à favoriser un état BS en surface.

II.1.2 Simulation de la transition de spin d'une nanoparticule

II.1.2.1 Effet de la surface

Comme dit précédemment, la simulation d'une courbe de transition de spin thermique est réalisée en injectant les couples de solutions $n_{\text{HS}}^c(n_{\text{HS}}^s)$, calculées avec la relation (II.19), dans l'équation (II.17).

Dans ce modèle, le couplage entre la surface et le cœur est réalisé à travers le terme de coopérativité $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$, dû à la dépendance de n_{HS} en n_{HS}^s et n_{HS}^c . Garder le terme de coopérativité sous cette forme revient à une vision globale de la nanoparticule, avec des liaisons intermoléculaires identiques en surface et dans le cœur. Le couplage entre la surface et le cœur peut être mis en évidence en développant mathématiquement le terme $n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$ comme suit :

$$n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) = c_c n_{\text{HS}}^c (1 - c_c n_{\text{HS}}^c) + c_s n_{\text{HS}}^s (1 - c_s n_{\text{HS}}^s) - 2c_c c_s n_{\text{HS}}^c n_{\text{HS}}^s \quad (\text{II.20})$$

où « $-2c_c c_s n_{\text{HS}}^c n_{\text{HS}}^s$ » représente le couplage surface-cœur.

Cette écriture simplifiée de l'interaction intermoléculaire n'influe pas sur les propriétés de transition de la surface, mais permet de lier celle-ci au cœur. Les modifications du com-

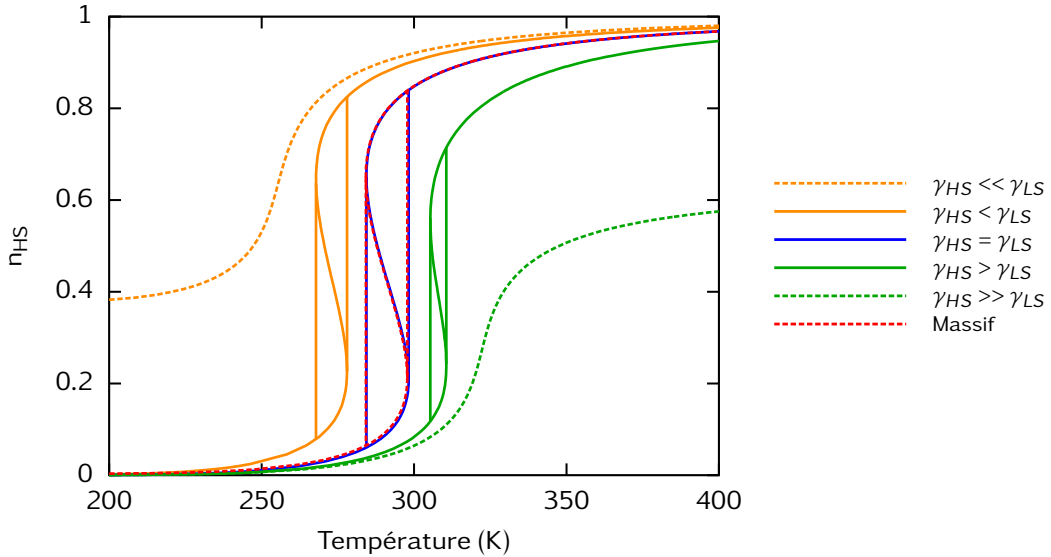


FIGURE II.3 – Courbes de transition de spin thermiques pour différentes valeurs de $\Delta\gamma$, calculées sur une nanoparticule de 8 nm avec les paramètres suivants : $\Delta H = 18000 \text{ J.mol}^{-1}$, $\Delta S = 61 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Gamma_{\text{LS}} = 6852 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Gamma_{\text{HS}} = 5158 \text{ J.mol}^{-1}$. Les valeurs de $\Delta\gamma$ pour les courbes orange pointillée, orange continue, bleue continue, verte continue, verte pointillée sont respectivement $-0, 1, -0,005, 0, +0,005, +0, 1 \text{ J.m}^{-2}$.

portement de la transition sont seulement effectuées à l'aide du terme d'énergie surfacique γA . Cependant la surface étant étroitement liée au cœur, les changements engendrés sur les propriétés de celle-ci altèrent les propriétés du cœur, et inversement.

La figure II.3 représente plusieurs courbes de transition de spin thermiques pour une particule de 8 nm avec des valeurs différentes de $\Delta\gamma$. Pour une énergie de surface BS équivalente à une énergie de surface HS, le système n'a tendance à favoriser aucun état de spin plus que l'autre. Cela se traduit par une conservation de la courbe de transition de spin de la nanoparticule (figure II.3 courbe bleue) par rapport au matériau massif (figure II.3 courbe rouge). Si la création d'une surface BS (inversement HS) coûte davantage en énergie que la création d'une surface HS (BS), alors les énergies de surface satisfont l'inégalité suivante : $\Delta\gamma = \gamma_{\text{HS}} - \gamma_{\text{BS}} < 0$ ($\Delta\gamma > 0$). La surface a tendance à favoriser plus facilement un état HS (BS) et à diminuer (augmenter) la température d'équilibre de la surface. Le couplage entre la surface et le cœur conduit à modifier la température de transition de toute la nanoparticule, et dans ce cas présent une diminution (augmentation) de la température d'équilibre de tout le système. La figure II.3 met en évidence ce phénomène, à travers la comparaison des courbes continues bleu, et orange (verte). Dans le cas extrême d'une inégalité très forte $\gamma_{\text{HS}} \ll \gamma_{\text{BS}}$ ($\gamma_{\text{HS}} \gg \gamma_{\text{BS}}$), la surface est bloquée dans un état HS (BS). Ce cas est représenté par la courbe pointillée orange (verte). De plus, on remarque une perte de coopérativité de plus en plus importante dans les nanoparticules qui possèdent une différence de plus en plus importante entre γ_{BS} et γ_{HS} . La perte du cycle d'hystérèse provient de l'augmentation du nombre de sites inactifs en surface de la particule. Mathématiquement, l'augmentation de la fraction résiduelle de surface conduit à un Γ_{eff} qui chute avec la diminution de la taille. Physiquement, la présence de sites inactifs en surface de la particule provoque une distorsion dans la structure cristalline, engendrant une énergie de déformation additionnelle ayant tendance à supprimer le phénomène de coopérativité. Une discussion plus approfondie sur la validité de l'utilisation du terme $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$ dans les nanoparticules est faite dans la partie III.4.1.2 du chapitre III de ce manuscrit.

II.1.2.2 Fraction résiduelle et température de transition

a) Centres Fer HS inactifs en surface

Le cas observé le plus fréquemment parmi les cas exposés dans la figure II.3 est celui d'une fraction résiduelle HS. Cette fraction résiduelle est assimilée à des centres fer inactifs en surface de la nanoparticule. Comme vu précédemment ce cas est obtenu pour la condition où $\gamma_{\text{HS}} \ll \gamma_{\text{BS}}$. La figure II.4 a) met en évidence des courbes à transition de spin thermiques pour différentes tailles. Le modèle reproduit les observations expérimentales faites sur les nanoparticules à transition de spin [97, 101]. Avec la diminution de la taille, il est observé une augmentation de la fraction résiduelle, une diminution de la coopérativité

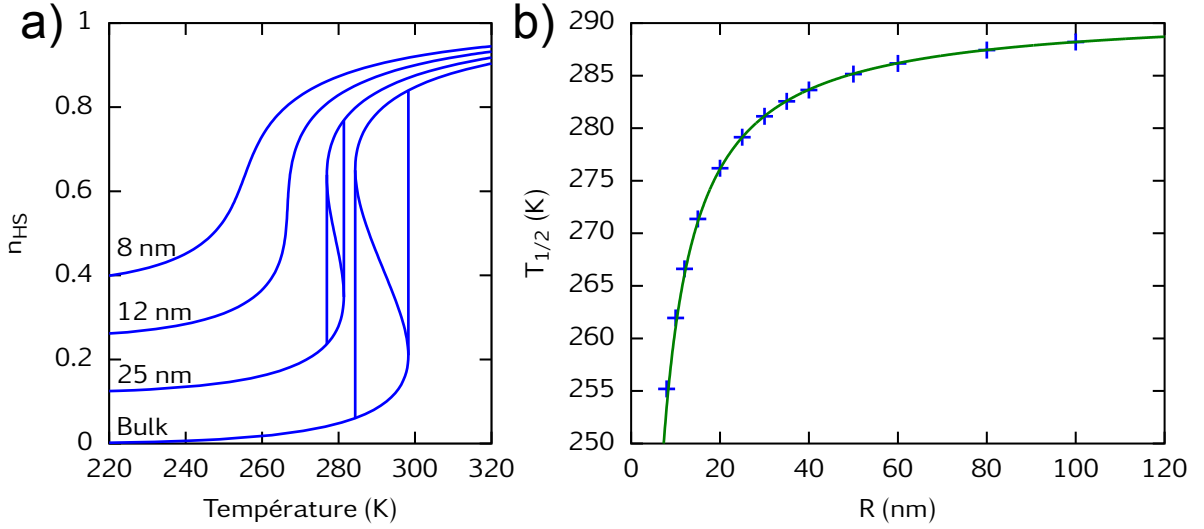


FIGURE II.4 – a) Courbes à transition de spin thermiques pour différentes tailles pour $\Delta\gamma = -0.1 \text{ J.m}^{-2}$, et avec les paramètres suivants : $\Delta H = 18000 \text{ J.mol}^{-1}$, $\Delta S = 61 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Gamma_{BS} = 6852 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Gamma_{HS} = 5158 \text{ J.mol}^{-1}$. b) Évolution de la température d'équilibre en fonction de la taille. Les croix représentent les valeurs relevées sur les simulations numériques, et la courbe continue représente le calcul analytique fait à partir de l'équation (II.24).

et une diminution de la température de transition.

Il est possible d'obtenir une relation analytique du changement de la température de transition avec la taille, en réalisant une succession d'approximations. Si l'on considère une surface avec des sites inactifs, la fraction HS de surface peut être écrite mathématiquement de la manière suivante : $n_{HS}^s \rightarrow 1$. En suivant cette condition, la relation (II.17) est modifiée, on obtient :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2c_c n_{HS}^c) + \Delta\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - 2c_s\Gamma}{R \ln\left(\frac{1-n_{HS}^c}{n_{HS}^c}\right) + \Delta S} \quad (\text{II.21})$$

où $n_{HS} = c_c n_{HS}^c + c_s$.

Avec une surface inactive, la température de transition $T_{1/2}$ se situe à $n_{HS}^c = 1/2$, par conséquent à $n_{HS} = (1 + c_s)/2$. En injectant ce résultat dans la relation (II.15), on trouve :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H + \frac{\Delta\Gamma}{4} - c_s\Gamma_{BS} - \frac{\Delta\Gamma c_s^2}{4}}{\Delta S} \quad (\text{II.22})$$

Sachant que $c_s \leq 1$, et dans l'approximation où $\Delta\Gamma \ll \Gamma_{BS}$, alors $T_{1/2}$ prendra la forme suivante :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H + \frac{\Delta\Gamma}{4} - c_s\Gamma_{BS}}{\Delta S} \quad (\text{II.23})$$

Finalement l'évolution de la température d'équilibre en fonction de la taille peut s'écrire

sous la forme suivante :

$$T_{1/2} = T_{1/2}(\infty) - \left(\frac{3V_0 \Gamma_{BS}}{A_0 \Delta S} \right) \frac{1}{r} = T_{1/2}(\infty) - C_{ste} \frac{1}{r} \quad (\text{II.24})$$

avec, $T_{1/2}(\infty) = (\Delta H + \frac{\Delta \Gamma}{4}) / \Delta S$.

La relation (II.24) suit une loi de type Young-Laplace. Ce type de relation est bien connu dans le domaine de la thermodynamique à petite échelle. Un des exemples le plus traité est celui de la fusion, discuté dans la partie I.2.2.1 de ce manuscrit. La figure II.4 b) confronte le résultat obtenu dans l'équation II.24 avec la valeur exacte extraite des simulations numériques. La concordance entre les croix (valeurs numériques) et la ligne continue (solution analytique) montre la validité de la relation et des approximations faites.

b) Mélange de fractions résiduelles

Dans certains cas, des petites nanoparticules à transition de spin ont montré des fractions résiduelles HS à basse température et BS à haute température [99]. L'origine de ces différentes fractions résiduelles peut être multiple. Nous allons prendre deux exemples possibles permettant la coexistence de ces fractions dans un même objet. Cette discussion est appuyée par le modèle nanothermodynamique développé précédemment, dans le cas d'une particule cubique (rapport surface-sur-volume identique à une particule sphérique). Cependant par un soucis de clarté, seule l'équation (II.17) sera utilisée. Il est important de noter que dans les simulations à venir la fraction HS de surface sera fixée à différentes valeurs suivant les différents cas. Cette description peut être faite de manière plus rigoureuse en introduisant des énergies de surfaces locales permettant la coexistence de fraction résiduelle HS et BS, ceci donnerait un résultat identique.

Une première approche consiste à supposer que les différentes faces des cubes sont en contact avec différents environnements. Par exemple, une nanoparticule déposée sur un substrat a l'une de ses 6 faces en contact avec celui-ci (appelée face 1), tandis que les cinq autres sont en contact avec l'environnement extérieur. Les énergies d'interfaces pour l'état HS et BS de la face 1 sont différentes des énergies d'interfaces des autres faces. De plus les différentes faces des cubes peuvent avoir une structure cristalline différentes ([100], [111], etc), dans ces conditions les énergies de surface en sont modifiées. Il n'est donc pas impossible d'avoir des nanoparticules à transition de spin avec une fraction résiduelle $n_{HS}^s = 5/6$. Cette possibilité de différentes fractions résiduelles sur différentes faces du cube change de manière drastique la température de transition de la nanoparticule. Un exemple d'une fraction résiduelle de $n_{HS}^s = 4/6$ (deux faces de cubes BS et 4 faces HS) est donné sur la figure II.5 a). Avec la présence d'une fraction résiduelle BS, la chute de la température de transition est moins importante (figure II.5 a)) que dans le cas d'une

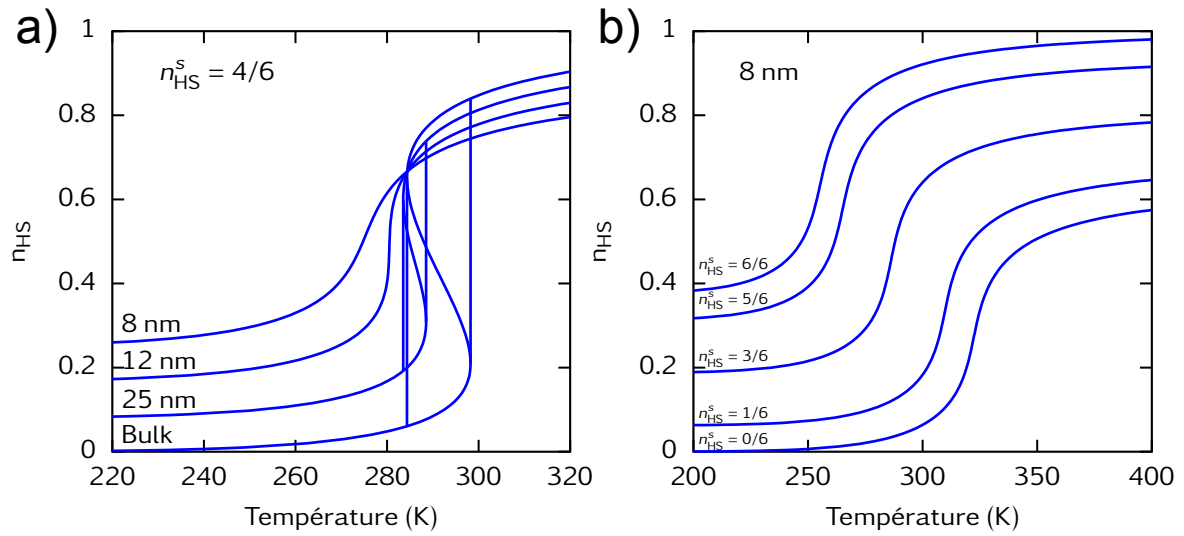


FIGURE II.5 – a) Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles et une fraction HS de surface de $n_{\text{HS}}^s = 4/6$. b) Courbes de transition de spin thermiques pour une nanoparticule de 8 nm et différentes valeurs de n_{HS}^s . Les paramètres thermodynamiques sont identiques aux paramètres utilisés lors de la simulation de la figure II.4.

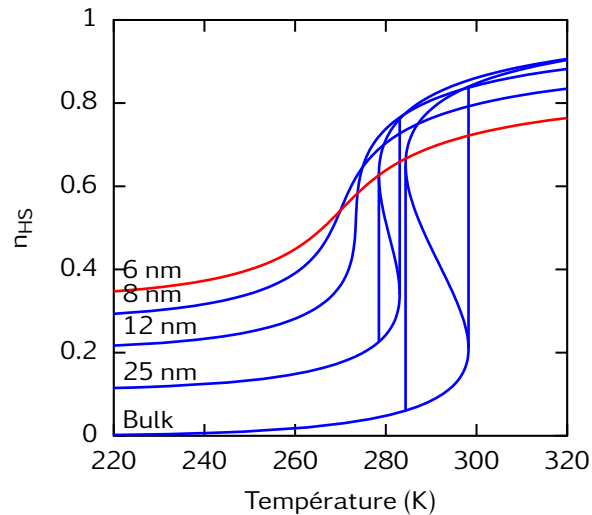


FIGURE II.6 – Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles avec une fraction HS de surface satisfaisant l'équation (II.25), pour $n_{\text{HS}}^a = 0$ et $n_{\text{HS}}^f = 1$. Les paramètres thermodynamiques sont identiques aux paramètres utilisés lors de la simulation de la figure II.4.

unique fraction résiduelle HS (figure II.3 a)). En effet, la quantité de fraction résiduelle HS et BS a un impact sur la valeur de la température de transition. Comme le montre la figure II.5 b), l'augmentation progressive d'une fraction résiduelle BS engendre une augmentation de la température de transition. Pour une valeur de $n_{\text{HS}}^s = 1/2$, la valeur de la température de transition est comparable à celle du matériau massif.

Une deuxième approche consiste à prendre en compte les distorsions locales dues à la présence d'une surface et à la réorganisation de la particule. Dans ce cas présent, l'environnement octaédrique autour des atomes de fer peut être modifié, suivant la position des sites métalliques dans le cristal. Par exemple, les faces d'un cube peuvent être constituées de sites de fer inactifs bloqués en HS, et les arêtes du cube de molécules bloquées dans l'état BS. Cela conduit à une fraction HS de surface indépendante de la température, mais dépendante de la taille : $n_{\text{HS}}^s(l)$, avec l la longueur de l'arête du cube. De manière identique à la section II.1.1.1, n_{HS}^s peut être écrit en fonction de n_{HS}^a et n_{HS}^f , respectivement la fraction HS des arêtes et des faces. Cela donne :

$$n_{\text{HS}}^s = c_a(n_{\text{HS}}^a - n_{\text{HS}}^f) + n_{\text{HS}}^f \quad (\text{II.25})$$

avec, $c_a = \frac{A_0}{l_0} \frac{1}{l}$ et l_0 la distance unitaire permettant le décompte du nombre de sites de fer sur une arête.

La figure II.6 représente les courbes de transition de spin simulées avec le modèle et un n_{HS}^s ayant une variation décrite par la relation (II.25). La diminution de la taille implique une augmentation de la fraction résiduelle HS avec une diminution de la température de transition. Cependant pour les très petites tailles, une fraction résiduelle BS non-négligeable apparaît. On peut observer une augmentation de la température de transition entre les particules de 8 nm et 6 nm.

II.1.2.3 Transition de surface : transition en deux étapes

Les énergies de surfaces comme introduites dans ce modèle influent sur la température de transition de la particule et sur la présence de fractions résiduelles. La différence d'énergie de surface entre les états HS et BS favorisent l'état de spin d'une surface. Dans une gamme d'énergies de surface, il est possible d'obtenir un cas intermédiaire entre la présence ou non d'une fraction résiduelle. Par exemple, la figure II.7 montre une transition de spin en deux étapes. La première marche ($T_{1/2}^s = 206 \text{ K}$) est associée à la transition de la surface, d'un état BS à un état HS. La deuxième marche ($T_{1/2}^c = 256 \text{ K}$) est associée à la transition du cœur de la particule. En favorisant un état de spin pour les molécules de surface, leur température de transition respective s'en trouve changée. De plus, le couplage fort entre les sites de surface et de cœur modifie la température de transition des sites de cœur. Il en résulte deux températures de transition $T_{1/2}^c$ et $T_{1/2}^s$, respectivement pour le cœur et la surface. Ces températures sont dépendantes de la taille de la particule.

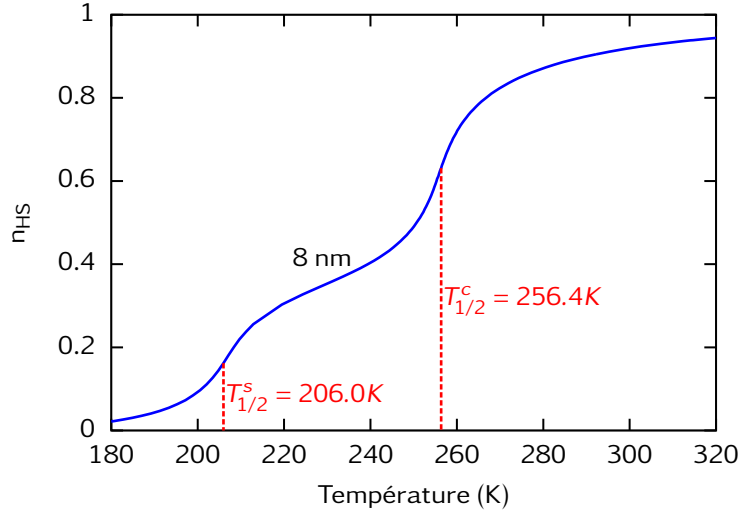


FIGURE II.7 – Courbe de transition de spin thermique pour $R = 8 \text{ nm}$ et $\Delta\gamma = -0,014 \text{ J.m}^{-2}$. (ΔH , ΔS et Γ identiques à la II.4).

Comme vu précédemment, dans le cas d'une particule cubique par exemple, les différentes faces peuvent avoir des énergies de surface différentes les unes des autres suivant leur environnement. Dans des cas bien spécifiques, la nanoparticule pourrait avoir des transitions, non pas en deux étapes, mais en 3, 4, 5, 6 ou bien même 7 étapes suivant les conditions aux bords.

Pour $\Delta\gamma \ll 0$, la température de transition de la surface devient négative et donc physiquement inaccessible, une fraction résiduelle HS est obtenue, et semble être le cas le plus observé expérimentalement. Cependant une pression plus élevée a tendance à favoriser l'état BS d'un matériau. Une étude intéressante serait d'essayer de provoquer une transition de spin de la surface en appliquant une pression autour des nanoparticules.

II.2 Investigation des Énergies de Surface

II.2.1 Origines des énergies de surface

Comme vu dans la partie I.3.3.1, les énergies de surface représentent l'énergie nécessaire à la création d'une surface dans un environnement donné. Injecter un terme d'énergie de surface de Gibbs permet de prendre en compte le coût énergétique de la surface, mais pas de définir la nature et l'origine de ces coûts. Cette première approche permet néanmoins d'expliquer les divers phénomènes observés expérimentalement. Dans cette section, nous allons nous intéresser plus précisément aux origines des énergies de surface.

La création d'une surface en elle-même a un coût énergétique dû à la rupture de la continuité de la matière, en d'autres termes la brisure de liaisons interatomiques ou intermoléculaires en surface. Pour comprendre ce coût énergétique prenons l'exemple du

casseur de cailloux. Une pierre est dans un état stable thermodynamique, pour briser celle-ci un casseur de cailloux doit donner un coup de pioche dessus. Au moment de l'impact entre la pioche et la pierre, une force permettant la brisure de la pierre est engendrée. L'énergie associée à cette force est l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces sur le caillou. L'énergie interne des deux nouveaux cailloux est égale à la somme de l'énergie interne du caillou initial, et de l'énergie utilisée pour casser le caillou lors de l'impact. Une particule n'est rien d'autre qu'un matériau massif infini dans lequel des liaisons ont été supprimées en surface.

Une particule avec une surface est donc moins stable qu'un matériau infini sans surface. Afin de stabiliser son état, les surfaces de la particule vont se relaxer ou même se reconstruire. Ces processus tendent à minimiser l'énergie totale de la particule, afin que celle-ci atteigne un état d'équilibre (ou stationnaire si l'état d'équilibre n'est pas accessible). Ces phénomènes ont donc un impact sur les énergies de surface. De plus, les interactions entre la particule et l'environnement jouent un autre rôle dans les énergies de surface. Une particule dans le vide, ou bien dans une matrice polymérique n'a pas le même comportement.

Tous ces phénomènes sont fortement corrélés, il n'est donc pas facile de pouvoir les étudier indépendamment les uns des autres. Nous avons choisi d'étudier ces phénomènes de surfaces, alliant une étude de physique statistique et de nanothermodynamique. Un modèle de type Ising compressible anharmonique [69], déjà introduit dans la partie I.1.3.5 a) de ce manuscrit, sera utilisé.

II.2.2 Modèle microscopique et résolution

II.2.2.1 Modèle de type Ising compressible anharmonique

Ce modèle est utilisé pour décrire les propriétés d'équilibre des matériaux à transition de spin. Les molécules à transition de spin sont modélisées par des sites ponctuels, et les liaisons intermoléculaires par des ressorts anharmoniques de type Lennard–Jones 6–3 (relation (I.39)). Le modèle est appliqué sur une particule 2D carrée avec des conditions aux bords libres (voir figure II.8). Les interactions entre seconds voisins sont prises en compte afin de stabiliser la structure carrée de la particule. La profondeur des puits de potentiel d'interaction entre les seconds voisins (v_2) est dix fois inférieure à celle entre les premiers voisins (v_1). La distance d'équilibre entre les seconds voisins sera de $r_i\sqrt{2}$, où r_i représente le paramètre de maille du réseau pour les liaisons BS–BS, HS–HS ou BS–HS. L'hamiltonien de la particule s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0(\{\sigma\}) + \mathcal{H}_{inter}(\{\sigma\}, \{r\}) \\ &= \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i + \sum_{\langle i,j \rangle} [J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j] \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

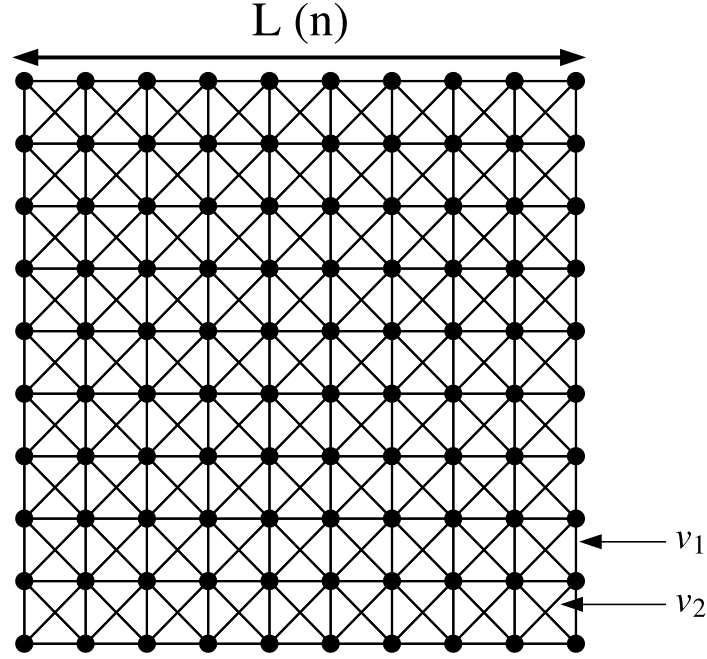


FIGURE II.8 – Réseau 2D carré de longueur L associée à un nombre de sites n . v_1 et v_2 représentent respectivement les liaisons intermoléculaires entre les premiers et seconds voisins.

avec, \mathcal{H}_0 et \mathcal{H}_{inter} qui sont respectivement décrits par les hamiltoniens (I.21) et (I.34). Pour décrire \mathcal{H}_0 , on prend pour le reste de ce manuscrit $\Delta = 1650 K$ et $g_{HS}/g_{BS} = 5770$. Le paramètre de maille moyen du réseau est défini comme la moyenne des distances intermoléculaires aux premiers voisins de la particule, $r = \langle r_{\langle i,j \rangle} \rangle$. Le volume $V = \langle V_{inst} \rangle$ ($V_{inst} \equiv$ volume instantané) et l'aire de la particule sont décrits de la manière suivante :

$$V = r^2(n - 1)^2 \quad (\text{II.27})$$

$$A = 4\sqrt{V} \quad (\text{II.28})$$

avec, n le nombre de sites sur une arête de la particule ($N = n^2$, le nombre total de sites). La fraction HS (n_{HS}) du système est calculée à l'aide de la relation (I.24).

II.2.2.2 Étude de l'hamiltonien

L'hamiltonien (II.26) ne possède pas de solution analytique connue. Il est donc résolu à l'aide de la méthode numérique de Monte Carlo (MC), afin d'étudier les propriétés thermodynamiques du système.

Dans une approche MC, la variable t est une unité de temps Monte Carlo, aussi appelée pas Monte Carlo (PMC), pour laquelle une succession de procédures numériques définies seront exécutées. Le temps MC ne doit pas être confondu avec le temps réel, utilisé par exemple en dynamique moléculaire. La succession de procédures numériques est définie

arbitrairement par la procédure MC choisie. Dans notre cas nous utilisons une dynamique de Metropolis [130]. La procédure (plus largement détaillée dans l'annexe A.1) est la suivante :

1. Un site i est choisi aléatoirement et le spin fictif σ_i est inversé. Ce changement est accepté ou rejeté selon le critère de Metropolis.
2. Un nouveau site j à une position $\vec{r}_j(x_j, y_j)$ est choisi aléatoirement et une nouvelle position aléatoire $\vec{r}'_j(x'_j, y'_j)$ est proposée. Dans le cas d'un petit système, le mouvement d'un site change de manière non négligeable le volume. Le volume est donc calculé suivant la procédure décrite dans l'annexe A.1. La nouvelle position et le nouveau volume sont évalués et acceptés si le critère de Metropolis est rempli.
3. Les deux étapes précédentes sont répétées N fois.
4. Finalement une relaxation globale du système est proposée et acceptée si le critère de Metropolis est satisfait.

Pour extraire les différentes valeurs moyennes des propriétés thermodynamiques du système, il est normalement nécessaire de connaître tous les microétats μ_i du système, et donc la fonction de partition \mathcal{Z} du système.

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mu\}} \exp(-\beta\mathcal{H}(\{\mu\})) \quad (\text{II.29})$$

Soit \mathcal{O} une observable du système, sa valeur moyenne sera :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\mu\}} \mathcal{O}(\{\mu\}) \exp(-\beta\mathcal{H}(\{\mu\})) \quad (\text{II.30})$$

Une simulation MC ne permet pas de calculer la fonction de partition du système, mais de parcourir les microétats du système en suivant une marche aléatoire dirigée. À l'aide d'un estimateur, nous pouvons alors nous approcher de la valeur moyenne de l'observable. Dans le cadre de l'algorithme de Metropolis, l'estimateur s'écrit (échantillonnage d'importance) :

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx Q(\mathcal{O}) = \frac{1}{M} \sum_i^M \mathcal{O}(\mu_i) \quad (\text{II.31})$$

avec, M le nombre de microétats visités.

Deux techniques principales sont utilisées en MC afin de réaliser des moyennes d'observables, les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble. Les moyennes temporelles sont faites lorsque le système a atteint un état stationnaire, et consistent à moyenner l'observable sur les microétats visités séquentiellement. Cette technique n'est cependant plus valable lors d'étude de phénomènes hors équilibre. Les moyennes d'ensemble sont faites sur un ensemble de simulations parallèles au même temps MC et ont pour origine le

même microétat. Dans ce manuscrit, les moyennes d'observables faites en MC ont toutes été réalisées avec des moyennes d'ensemble, permettant ainsi une parallélisation du code MC.

II.2.3 Non-extensivité de la thermodynamique et conséquences

II.2.3.1 Non-extensivité de l'énergie

Dans un premier temps, pour simplifier la compréhension, une étude en taille sera faite sur des particules ne présentant pas de transition de spin. L'hamiltonien (II.26) se simplifie comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0(\{\sigma\}) + \mathcal{H}_{inter}(\{\sigma\}, \{r\}) \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle \in 1^{er} \text{ voisins}} v_1^0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \right] \\ &+ \sum_{\langle i,j \rangle \in 2^{nd} \text{ voisins}} v_2^0 \left[\left(\frac{r_0 \sqrt{2}}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_0 \sqrt{2}}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

avec, r_0 le paramètre de maille de la particule. Pour cette étude, $r_0 = 6.4 \text{ \AA}$, $v_1^0 = 5700 K$ et $v_2^0 = 570 K$.

L'énergie interne de la particule représente l'énergie moyenne des interactions intermoléculaires du système, qui peut être écrite aussi sous la somme des énergies de chaque site.

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle E \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N \langle E_i \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_i^N E_i \rangle \quad (\text{II.33})$$

Le facteur 1/2 vient du fait que en sommant l'énergie de chaque site, chaque liaison est comptée deux fois.

Pour un matériau 2D infini avec un réseau carré, les énergies par site moyenne $\langle E_i \rangle$ peuvent être considérées comme équivalentes. Cela revient à dire que la valeur moyenne de chaque liaison intermoléculaire est la même en tout point du cristal. Chaque site possède

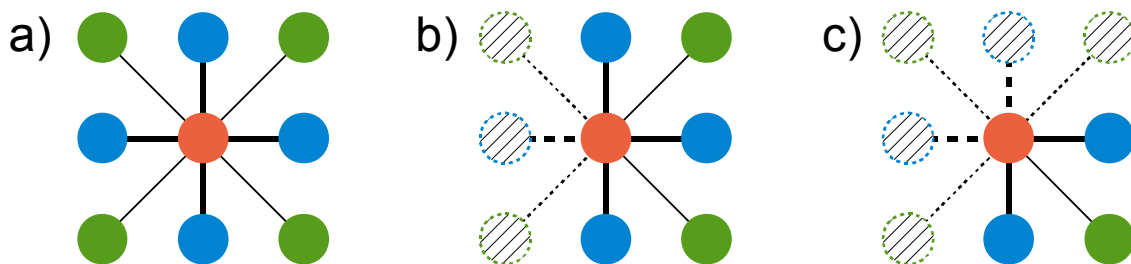


FIGURE II.9 – a) Liaisons pour un site dans le cœur du cristal. b) Liaisons pour un site aux bords de la particule. c) Liaisons pour un site dans un coin de la particule.

4 premiers voisins $\langle v_1 \rangle$ et 4 seconds voisins $\langle v_2 \rangle$ (voir figure II.9 a)). Dès lors, on obtient pour le site i :

$$\langle E_i \rangle = 4(\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) \quad (\text{II.34})$$

L'énergie interne d'un système infini vaut alors :

$$\langle E \rangle = 2N(\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) \quad (\text{II.35})$$

Dans le cas d'un système fini le dénombrement des liaisons pour les sites de bords et de coins est différent. Un site situé sur un bord de la particule carrée possède un voisin v_1 de moins et 2 voisins v_2 de moins (*cf* figure II.9 b)). On obtient donc pour le site j situé sur un bord :

$$\langle E_j \rangle = 3\langle v_1 \rangle + 2\langle v_2 \rangle \quad (\text{II.36})$$

Un site situé sur un coin possède 2 voisins v_1 de moins et 3 voisins v_2 de moins (*cf* figure II.9 c)). L'énergie associée à un site de coin k vaut :

$$\langle E_k \rangle = 2\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle \quad (\text{II.37})$$

La somme de tous les sites d'une nanoparticule carrée de N site peut être calculée avec les équations (II.34), (II.36) et (II.37). Il en résulte l'équation de l'énergie interne suivante :

$$\langle E \rangle = 2N(\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) - 2\sqrt{N}(\langle v_1 \rangle + 2\langle v_2 \rangle) + 2\langle v_2 \rangle \quad (\text{II.38})$$

Une énergie est extensive si et seulement si une constante (indépendante de la quantité de matière) est obtenue après la division de celle-ci par le volume ou par le nombre d'éléments du système. Or dans notre cas, la division de l'énergie interne donnée par l'équation (II.39) montre une dépendance en N , et donc une brisure de l'extensivité de l'énergie interne du système.

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = 2(\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) - \frac{2\langle v_1 \rangle + 2\langle v_2 \rangle}{\sqrt{N}} + \frac{2\langle v_2 \rangle}{N} \quad (\text{II.39})$$

Comme expliqué dans la partie I.3 de ce manuscrit, la perte de l'extensivité a une conséquence sur la thermodynamique de la nanoparticule. L'équation (II.39) est comparée à une étude numérique résolue par MC. Le résultat de cette étude est représenté dans la figure II.10. Les valeurs v_1 et v_2 représentent respectivement la valeur absolue des profondeurs des puits de potentiels entre les premiers et seconds voisins. Les valeurs réelles des profondeurs des puits sont $-v_1$ et $-v_2$. Dans cette simulation ces valeurs sont de $v_1 = 5700 K$ et $v_2 = 570 K$. Les potentiels étant anharmoniques, le système subit une dilatation du paramètre de maille avec l'augmentation de la température. Ainsi, pour $T \neq 0 K$, nous devrions donc avoir les inégalités suivantes : $\langle v_1 \rangle > -5700 K$ et $\langle v_2 \rangle > -570 K$. Le résultat

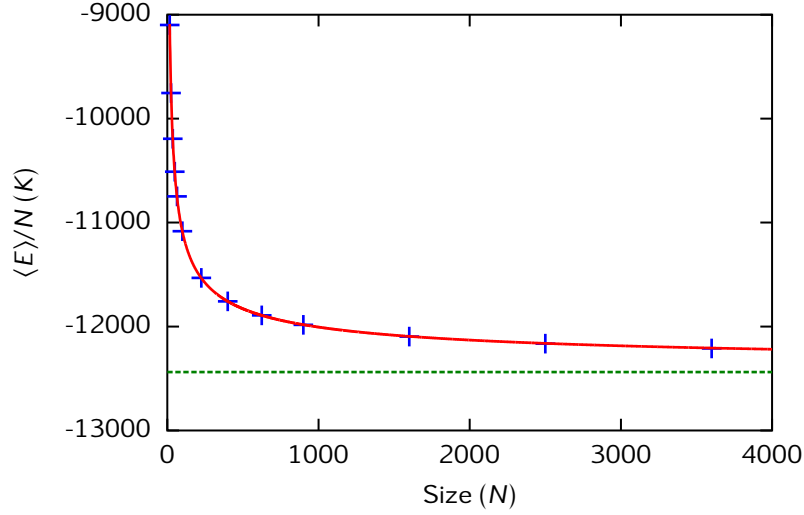


FIGURE II.10 – Énergie par site en fonction du nombre de sites (croix) calculée par simulation Monte Carlo pour une température de $T = 100 \text{ K}$ et une pression externe de $P_{\text{ext}} = 0$. La ligne pleine rouge représente un ajustement des points calculés par MC, réalisé à l'aide de l'équation (II.39), avec $\langle v_1 \rangle = -5682 \text{ K}$ et $\langle v_2 \rangle = -534 \text{ K}$. La ligne verte pointillée représente la valeur de l'énergie pour un matériau infini.

tat de l'ajustement des points calculés par MC à $T = 100 \text{ K}$, fait avec la relation (II.39), donne comme résultat : $\langle v_1 \rangle = -5682 \text{ K}$ et $\langle v_2 \rangle = -534 \text{ K}$. Notons que $\langle v_2 \rangle \approx \langle v_1 \rangle / 10$, et de plus, les valeurs sont proches de $-v_1$ et $-v_2$ et satisfont les inégalités vues précédemment. La cohérence des résultats valide notre raisonnement.

La perte de l'extensivité est due à la présence de surface dans la particule. Ainsi, il est possible d'extraire de l'équation (II.38) une énergie additionnelle dont l'origine est la surface. En effet si on reprend les équations (I.63), (II.35) et (II.38), il en résulte l'équation suivante :

$$\gamma A = -2\sqrt{N}(\langle v_1 \rangle + 2\langle v_2 \rangle) + 2\langle v_2 \rangle \quad (\text{II.40})$$

Dès lors, en utilisant l'équation (II.28), on obtient :

$$\gamma = \frac{-\langle v_1 \rangle - 2\langle v_2 \rangle}{2r} - \frac{\langle v_1 \rangle}{2\sqrt{V}} \quad (\text{II.41})$$

Comme le montre l'équation (II.41), dans ce modèle, le terme d'énergie de surface dépend seulement des potentiels d'interactions intermoléculaires v_1 et v_2 , et donc de l'élasticité de la particule. Comme évoqué précédemment, dans un système réel, les surfaces relaxent, se reconstruisent et sont en interaction avec différents environnements. Ces effets participent au changement de l'énergie interne du système, et participent à la modification des paramètres internes de la particule.

L'entropie est donnée par la relation $(-\partial F / \partial T)_V = S$, donc la conséquence directe de la perte d'extensivité de l'énergie interne est la perte d'extensivité de l'entropie. La

technique des histogrammes basée sur la détermination de la densité d'état (voir annexe A.2) a été utilisée pour calculer l'entropie numériquement. La figure II.11 a) montre la variation de l'entropie en fonction du nombre de sites de la particule. L'aspect non linéaire de la courbe démontre une entropie non-extensive. De plus, en représentant l'entropie par site (II.11 b)), une variation de l'entropie est observée, alors que cette dernière, dans un cas extensif, doit rester constante.

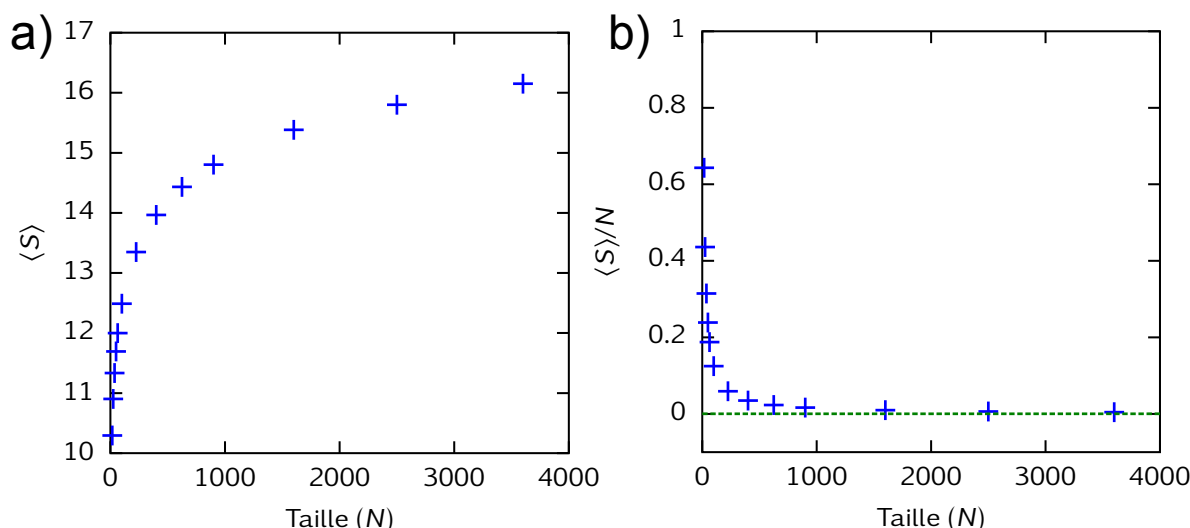


FIGURE II.11 – Variation de l'entropie (a) et de l'entropie par site (b) en fonction du nombre de sites total de la particule. Les croix bleues représentent les valeurs obtenues numériquement par MC, et la ligne verte pointillée la convergence de l'entropie pour un matériau infini.

II.2.3.2 Pression interne

Comme décrit dans la partie I.3.3.2 de ce manuscrit, la perte de l'extensivité de la thermodynamique, engendrée par la présence d'une énergie d'interface, conduit à une perte de l'équilibre thermodynamique. L'équilibre mécanique du système n'est donc plus atteint et un gradient de pression entre la particule et l'environnement apparaît. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude mesurant la pression interne de la nanoparticule par une technique numérique a été réalisée. En physique statistique, la pression interne instantanée d'un système est définie de la manière suivante :

$$P_{inst} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \quad (\text{II.42})$$

Avec \mathcal{H} l'hamiltonien du système étudié.

Dans l'approximation d'un réseau 2D carré et de faibles distorsions du réseau (plus petite

que la variation du volume), il est possible d'écrire :

$$\frac{\partial r}{\partial V} = \frac{1}{2\sqrt{V}(\sqrt{N} - 1)} \quad (\text{II.43})$$

Ainsi, si l'hamiltonien dérive de forces conservatives (comme dans notre cas), alors :

$$P_{inst} = \frac{1}{4\sqrt{V}(\sqrt{N} - 1)} \sum_i F_i \quad (\text{II.44})$$

où F_i est la somme des forces exercées sur la molécule i . La valeur moyenne de la pression instantanée donne la valeur de la pression interne de la particule.

$$P_{in} = \langle P_{inst} \rangle \quad (\text{II.45})$$

La définition du module d'élasticité (constant) dans l'approximation de petit changement de volume et de pression (équation (I.71)) implique que pour un changement de pression interne de la particule, un changement de volume de la maille unitaire serait observé. La figure II.12, représente le changement de pression interne de la particule en fonction de sa taille, avec le volume de la maille unitaire associé. Les croix bleues repré-

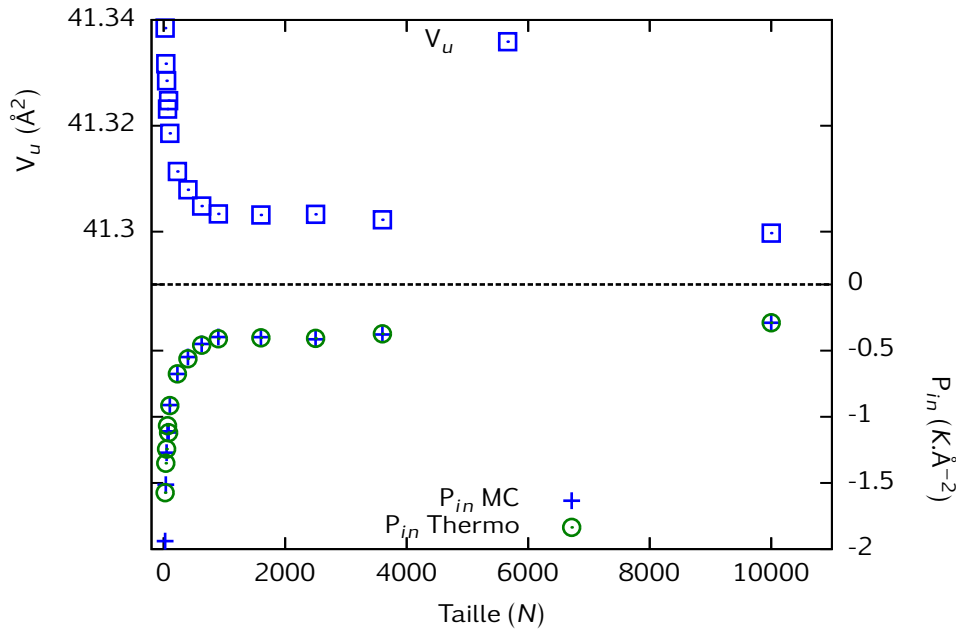


FIGURE II.12 – Points représentant l'augmentation du volume de la maille élémentaire (V_u) du système (carrés bleus), associée à une diminution de la pression interne de la particule (croix bleues) en fonction de la taille, le tout calculé numériquement par simulation MC à $T = 100 \text{ K}$ et $P_{ext} = 0 \text{ K}\cdot\text{\AA}^{-2}$. Les cercles verts, représentant aussi la pression interne (P_{in}) de la particule, sont calculés avec l'équation (I.71), à partir des valeurs du volume trouvées numériquement et d'un module d'élasticité constant $B = 1370 \text{ K}\cdot\text{\AA}^{-2}$.

sentent la pression interne de la particule déterminée numériquement par la technique décrite par les équations (II.44) et (II.45). Le système est plongé dans un thermostat à $T = 100 \text{ K}$ et un barostat à $P_{ext} = 0 \text{ K.Å}^{-2}$. On observe, avec la diminution de la taille, une diminution de la pression interne de la particule. Celle-ci est inférieure à P_{ext} et devient de plus en plus négative. Cette diminution provoque une augmentation du volume de la maille élémentaire du système (figure II.12 carrés bleus). Les cercles verts représentent la pression interne de la particule calculée à l'aide de l'équation (I.71) et de la variation de volume (carrés bleus). La superposition entre les cercles et les croix montre que la pression interne de la particule est la même, que ce soit par une mesure statistique ou bien axiomatique. L'équation (I.71) reste donc valide à l'échelle nanométrique. On peut remarquer, à très basse taille, une petite différence entre la pression interne calculée numériquement et la pression interne calculée à l'aide de la thermodynamique. Cela s'explique par une variation de pression et de volume trop importante, il est donc nécessaire de revenir à l'utilisation de la relation (I.70). L'approximation d'un module d'élasticité constant avec la taille atteint sa limite à très petite taille, car par définition B dépend de la pression à l'intérieur de la particule. Cependant, cette approximation reste tout de même relativement correcte.

La pression interne de la nanoparticule dépend des propriétés intrinsèques de la particule, mais aussi de la température et de la pression du bain environnant. La figure II.13 représente différentes courbes de la pression interne d'une nanoparticule 5×5 . La figure II.13 a) montre la courbe de la pression interne de la particule en fonction de la pression

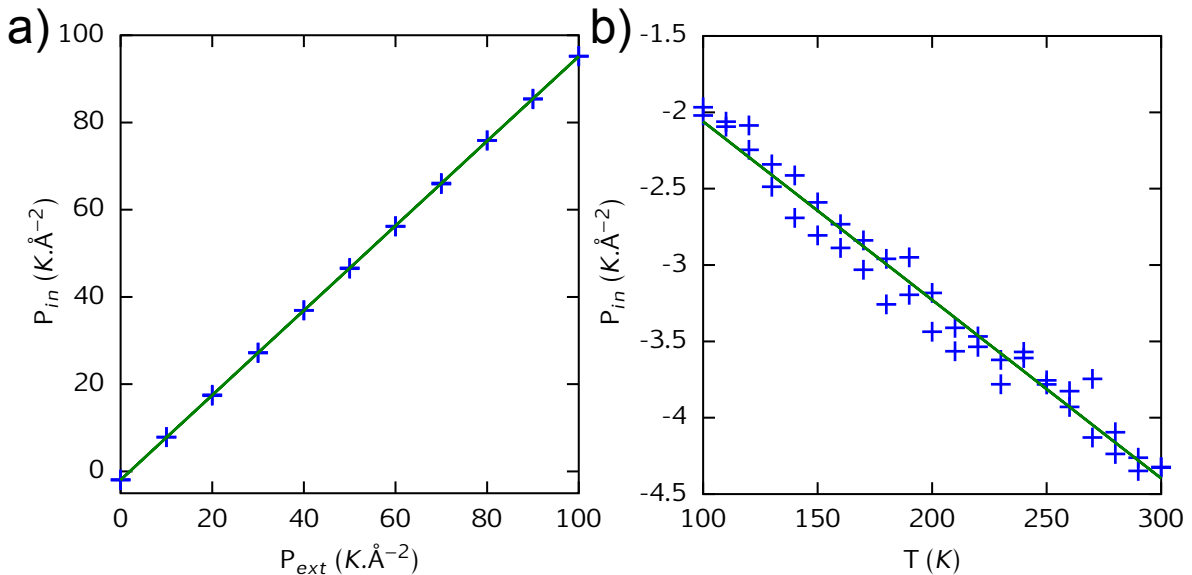


FIGURE II.13 – Simulation Monte Carlo pour un système 5×5 . a) représente la pression interne de la nanoparticule en fonction de la pression externe pour une température de $T = 100 \text{ K}$. b) représente la pression interne de la nanoparticule en fonction de la température pour une pression externe de $P_{ext} = 0 \text{ K.Å}^{-2}$.

externe exercée par le bain à une température du bain de $T = 100 \text{ K}$. Pour une pression externe de 0 la pression interne est négative, et la variation de la pression interne en fonction de la pression externe est linéaire. La figure II.13 b) montre la variation de la pression interne en fonction de la température. L'expansion thermique due à l'asymétrie des potentiels anharmoniques conduit à un changement des valeurs $\langle v_1 \rangle$ et $\langle v_2 \rangle$. Comme conséquence directe, la valeur de l'énergie de surface est modifiée, et ainsi change la valeur de la pression interne. Comme le phénomène d'expansion thermique, la pression interne a aussi une variation linéaire en fonction de la température.

L'étude de la pression interne a permis de mettre en évidence les effets de la non-extensivité du système. À petite taille les nanoparticules ne peuvent plus atteindre l'équilibre thermodynamique, mais seulement un état stationnaire, de par un gradient de pression entre la particule et son environnement. Ainsi, avec la réduction de taille, les effets cinétiques prendront de plus en plus d'importance. D'autre part, il a été montré que la création de surface par un simple défaut de coordination n'affecte pas de manière radicale les propriétés mécaniques du système. Il a cependant été démontré dans plusieurs types de matériaux [131–133], y compris dans des complexes de coordination [134], que l'élasticité de la matière varie de façon importante avec la taille. Une simple approche avec les conditions aux bords libres ne permet cependant pas d'expliquer ce phénomène de modification de l'élasticité avec le changement de taille. D'autres phénomènes, tels que les relaxations et reconstructions de surface doivent être pris en compte, car ils modifient les propriétés thermodynamiques de la particule.

II.2.3.3 Effet sur la transition de spin

La différence de pression entre l'état HS et l'état BS est due à une différence d'énergie de surface. Comme vu dans la partie II.1, une différence d'énergie de surface importante entre les deux états de spin conduit à une fraction de spin résiduelle et un changement de la température de transition, accompagnés d'une perte d'hystérésis. Une différence d'énergie de surface moins importante entre les deux phases conduit seulement à un changement de la température de transition et une perte de coopérativité. L'énergie de surface provenant du défaut de coordination peut être reliée aux valeurs des potentiels intermoléculaires comme décrit par la relation (II.41). Cette relation met clairement en évidence que la différence d'énergie de surface entre les deux états de spin HS et LS vient du désaccord de leurs paramètres de maille, mais aussi de la différence de rigidité entre les deux phases. Il est bien connu dans le domaine de la transition de spin qu'un matériau est plus rigide et plus compact dans sa phase BS, il en découle $v_{\text{BB}}^0 > v_{\text{HH}}^0$ et $r_{\text{BB}}^0 < r_{\text{HH}}^0$. Comme le montre la relation (II.40), nous avons l'inégalité suivante :

$$\gamma_{\text{BS}} A_{\text{BS}} > \gamma_{\text{HS}} A_{\text{HS}} \quad (\text{II.46})$$

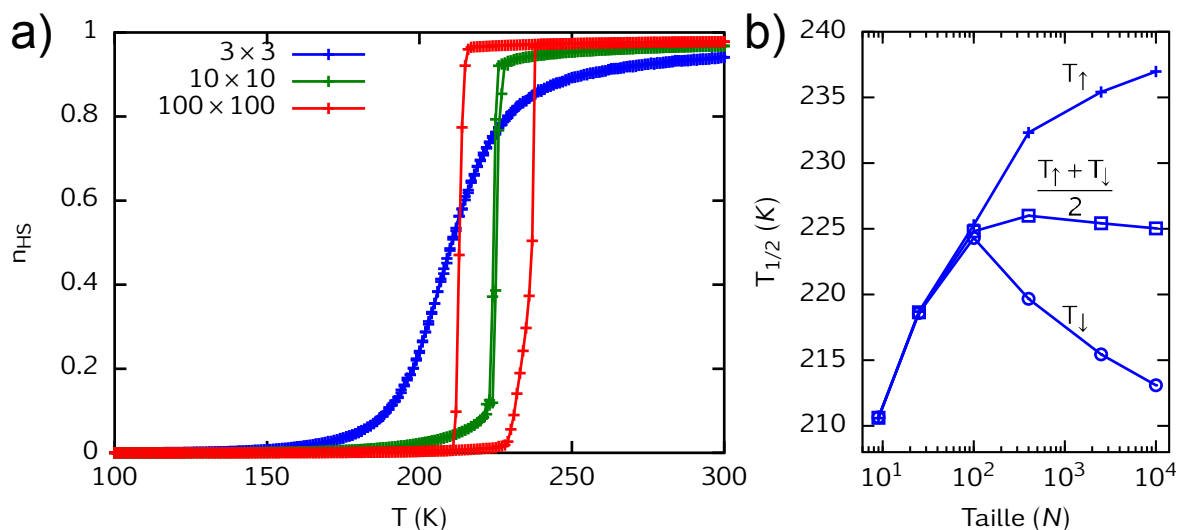


FIGURE II.14 – a) Courbes de transitions de spin thermiques pour différentes tailles (n) de particules. b) Évolution de la température de transition en fonction de la taille. Les températures T_{\downarrow} , T_{\uparrow} et leur valeur moyenne sont représentées respectivement par les symboles en forme de croix, cercles et carrés. Les lignes sont des guides pour l'œil.

	v	r
Bas spin / Bas spin	$v_{BB}^0 = 5700$ K	$r_{BB}^0 = 6.4$ Å
Haut spin / Haut spin	$v_{HH}^0 = 5600$ K	$r_{HH}^0 = 7.0$ Å
Haut spin / Bas spin	$v_{HB}^0 = 5450$ K	$r_{HB}^0 = 6.8$ Å

TABLE II.1 – Profondeurs des puits de potentiels et longueurs des distances intermoléculaires pour les différentes interactions utilisées pour la simulation de la figure II.14.

La figure II.14 a) représente des courbes de transition de spin thermiques pour trois tailles, 3×3 , 10×10 et 100×100 , simulées avec l'hamiltonien (II.26). La diminution de la taille implique une diminution de l'hystérèse et sa disparition pour une taille de 10×10 , accompagnée d'une diminution de la température de transition (voir figure II.14 b)). De plus, la variation de la pression interne de la particule avec la transition de spin met en évidence la présence d'une différence d'énergie d'interface entre les deux états de spin. La figure II.15 a) représente la transition de spin pour une particule carrée 5×5 . On remarque que lors de la transition il y a une brisure de l'évolution linéaire de la pression interne (voir figure II.15 b)). La variation de la pression interne avec la fraction HS de la particule est linéaire, comme l'indique la figure II.15 c). Ces résultats sont en parfait accord avec ce qui a été vu dans la partie II.1 et avec la relation (II.46).

Cependant, il est important de noter que la différence d'énergie de surface, due au seul défaut de coordination en surface, ne suffit pas à la création d'une fraction résiduelle en surface de la nanoparticule. Ce phénomène observé expérimentalement trouve ses origines dans des phénomènes plus complexes. La surface de la particule, qui est une interface avec

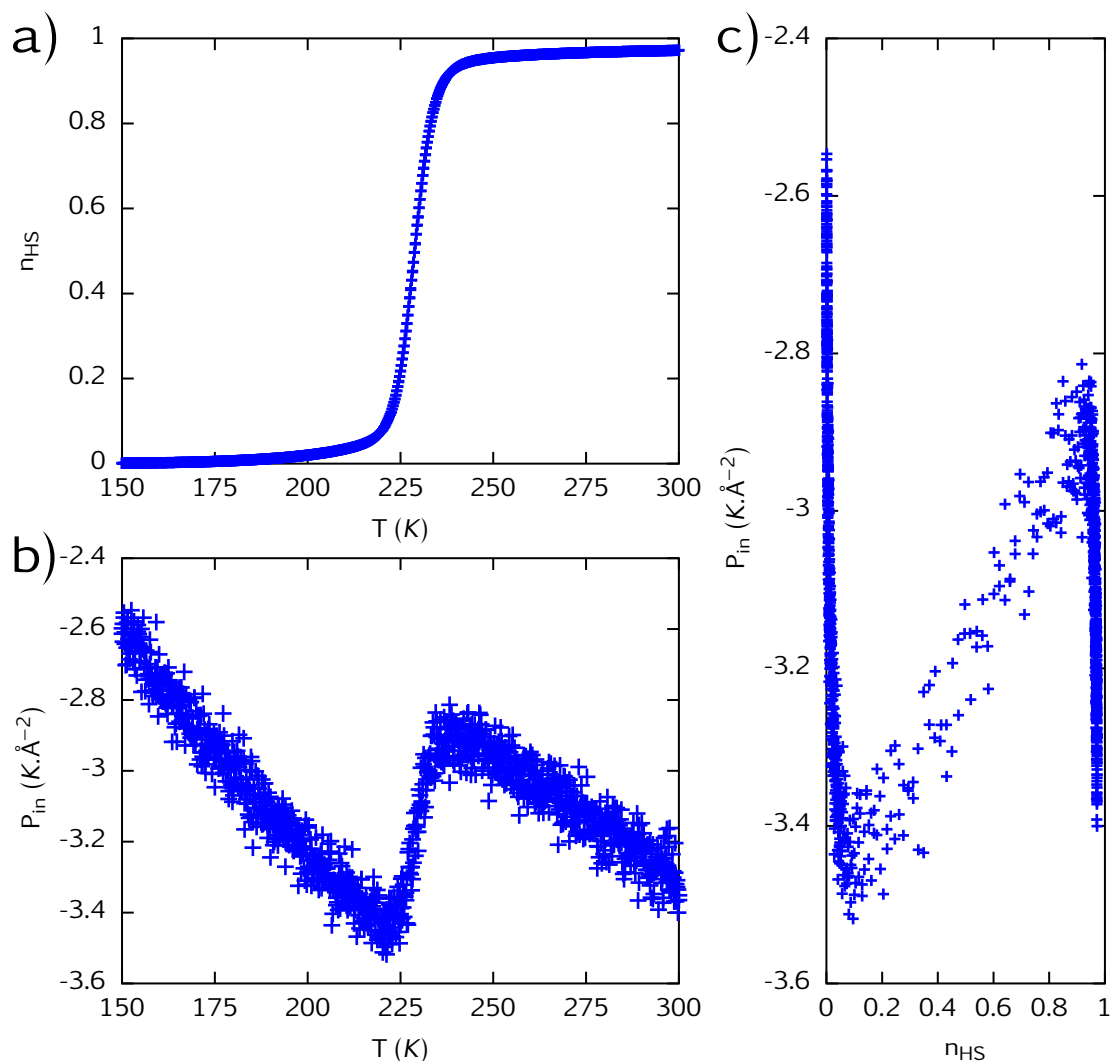


FIGURE II.15 – Transition de spin d'une particule carrée 5×5 . a) Courbe de transition de spin thermique. b) Pression interne de la particule en fonction de la température. c) Pression interne de la particule en fonction de n_{HS}

l'extérieur, subit diverses contraintes de par l'interaction avec l'environnement. Il a par exemple été montré que les propriétés de transition de spin sont fortement influencées par l'élasticité et les propriétés chimiques de la matrice [135]. L'influence de la matrice, ainsi que les reconstructions possibles de la surface sont des phénomènes qui peuvent modifier le champ de ligands. Cette modification du champ de ligand sur les centres métalliques de surface serait à l'origine de la fraction résiduelle observée. Dans une première approche, les interactions particule–matrice et les divers phénomènes physiques sont pris en compte par des termes (*ad hoc*) d'énergies de surface. Ces énergies de surface sont représentées par α_{BS} et α_{HS} , les énergies de surface par site appliquées sur les molécules de surface, pour respectivement des molécules dans leur état BS et HS. L'hamiltonien (II.26) est

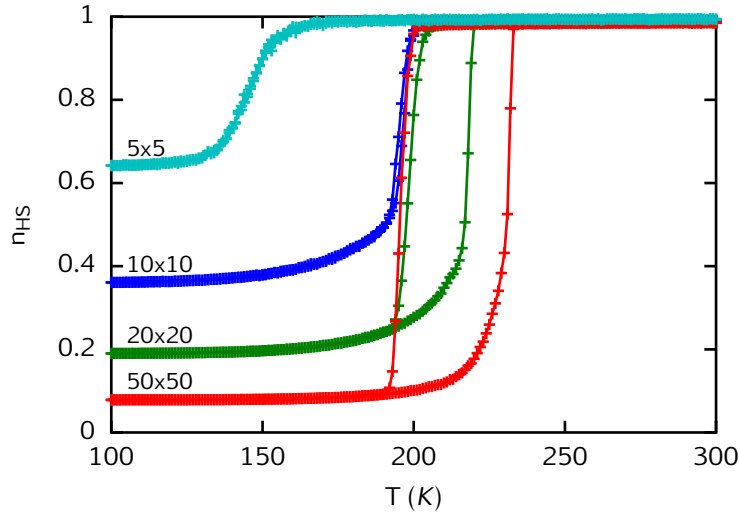


FIGURE II.16 – Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de particules présentant une fraction résiduelle HS due à la différence d'énergie de surface additionnelle ($\alpha_{HS} - \alpha_{BS} = -6000 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-1}$).

transformé comme suit :

$$\mathcal{H} = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_i^N \sigma_i + \sum_{\langle i,j \rangle} [J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j] + \sum_{i \in Surface} \left[\frac{\alpha_{HS} - \alpha_{BS}}{2} \sigma_i + \frac{\alpha_{HS} + \alpha_{BS}}{2} \right] \quad (\text{II.47})$$

L'ajout des termes α_{BS} et α_{HS} provoque un changement de la température de transition des molécules de surface. En développant en champ moyen la partie de l'hamiltonien (II.47) sur les énergies de surface, on retrouve l'écriture des énergies de surface de l'enthalpie libre d'une nanoparticule à transition de spin (relation (II.16)). Les courbes de transition de spin thermiques représentées sur la figure II.16 ont été simulées par MC en utilisant l'hamiltonien (II.47). Ces courbes présentent une fraction résiduelle HS en surface, devenant plus importante pour un rapport surface-sur-volume plus important. Comme dans la figure II.14 a), ces courbes présentent une perte de coopérativité, accompagnée d'une diminution de la température de transition. Cependant la chute de la température de transition est plus brutale dans le cas de la figure II.16, ceci peut s'expliquer par l'apport de nouveaux termes d'énergies de surface. En reprenant les différents cas de la figure II.3, la figure II.14 a) serait plutôt dans le cas $\gamma_{HS} < \gamma_{BS}$, tandis que la figure II.16 serait plus dans le cas $\gamma_{HS} \ll \gamma_{BS}$.

Dans la majorité des cas, le modèle nanothermodynamique, dans l'approximation d'une énergie de surface linéairement dépendante en n_{HS}^s , suffit à expliquer les divers cas observés expérimentalement. Néanmoins, une description plus poussée des énergies de surface peut être utile afin de prédire de nouveaux comportements de la transition

	v	r
Bas spin / Bas spin	$v_{BB}^0 = 5700 \text{ K}$	$r_{BB}^0 = 6.4 \text{ \AA}$
Haut spin / Haut spin	$v_{HH}^0 = 5600 \text{ K}$	$r_{HH}^0 = 7.0 \text{ \AA}$
Haut spin / Bas spin	$v_{HB}^0 = 5450 \text{ K}$	$r_{HB}^0 = 6.7 \text{ \AA}$

TABLE II.2 – Profondeurs des puits de potentiels et longueurs des distances intermoléculaires pour les différentes interactions utilisées pour la simulation de la figure II.16.

de spin à l'échelle nanométrique. Par exemple, les énergies de surface dues au défaut de coordination dépendent de l'élasticité de la particule et donc de la n_{HS} globale. Divers phénomènes physiques et chimiques se passant à l'échelle du nanomètre pourraient avoir une dépendance en n_{HS}^2 et donc avoir une nouvelle influence sur le terme thermodynamique de la coopérativité. L'investigation du comportement des énergies de surface lors d'une transition de spin à l'échelle nanométrique est alors un élément clé pour la compréhension du phénomène. De plus, identifier ces phénomènes et les utiliser permettraient de contrôler la bistabilité et les températures de transition des nano-objets à transition de spin.

II.3 Contrôle de la Transition de Spin à travers la Surface

II.3.1 Problématique

L'idée de cette section est de mettre en avant une étude sur le contrôle de la transition de spin de nano-objets. La question est la suivante : Quelles sont les ingrédients physiques jouant un rôle dans le comportement de la transition de spin à l'échelle nanométrique, et lesquels peuvent être manipulés expérimentalement ?

Pour répondre à cette problématique, nous avons étudié théoriquement deux nouveaux types de nano-objets de coordination synthétisés récemment : les nanoparticules creuses [136, 137] et les systèmes cœur-coquille [138, 139].

II.3.2 Particule creuse

Comme dit précédemment, le contrôle des énergies de surface dans les nanoparticules est la clé du contrôle de la bistabilité à l'échelle nanométrique. La manipulation des surfaces par la chimie permettrait l'émergence de nouveaux nano/micro-systèmes bistables fortement ajustables. Jusqu'à présent les principales approches expérimentales tentent de modifier le comportement de la transition de spin par un effet d'interaction entre la matrice et la nanoparticule [101]. Cependant, une autre approche encore inusitée permettrait un

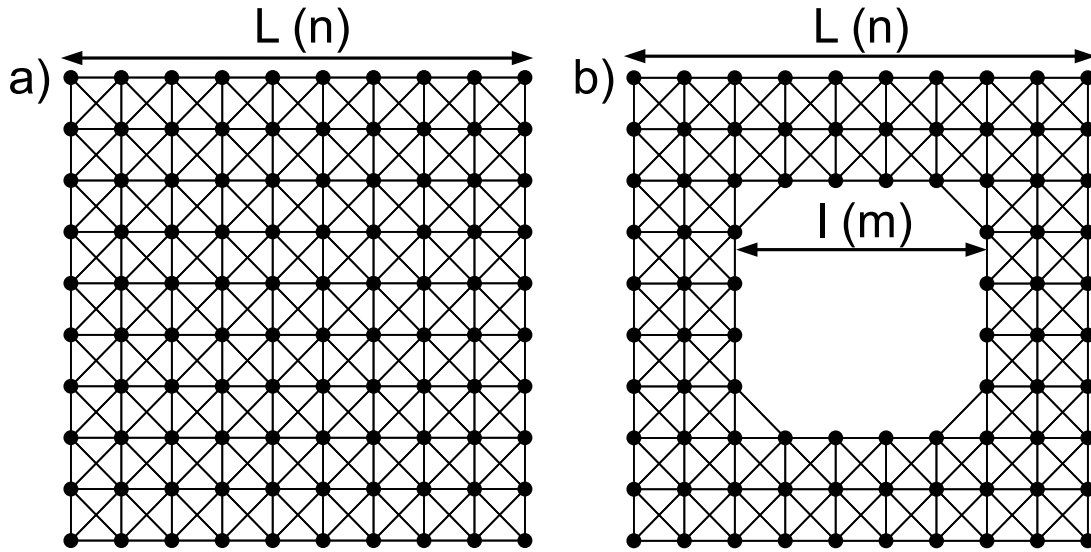


FIGURE II.17 – Comparaison entre nanoparticules pleines de longueur L et de dimension n (a) et creuses avec un trou de largeur l et de dimension m (b), dans le cas d'un réseau 2D carré.

contrôle de la transition de spin beaucoup plus précis. Les énergies de surface à l'origine de la non-extensivité du système sont formées à partir du produit de γ et A . Même si γ est complexe à contrôler, les nouvelles techniques chimiques permettent la création de nano-objets de formes contrôlées, avec une grande précision, *i.e.* permettent de contrôler A . Par exemple, un objet dont le facteur forme est facilement ajustable est la nanoparticule creuse. Un schéma de ce type de particule dans le cas à 2 dimensions est représenté dans la figure II.17. Son rapport surface-sur-volume peut être facilement calculé, en utilisant la longueur L de la particule et la largeur l du trou de la particule, il en suit :

$$\frac{A}{V} = \frac{4}{L-l} \quad (\text{II.48})$$

Dans le cas 2D l'aire A est en fait une longueur et le volume V une aire. Le choix de cette nomenclature vient ici des variables associées à l'aire et le volume qui sont l'énergie surfacique et la pression. Du point de vue de la thermodynamique, les systèmes ayant un rapport surface-sur-volume identique possèdent une énergie interne par unité de volume u_V identique, dans l'approximation où γ est constant face à la variation du volume. La division de l'équation (I.63) par le volume met en évidence ce phénomène :

$$u_V = \frac{U}{V} = \frac{U_\infty}{V} + \gamma \frac{A}{V} \quad (\text{II.49})$$

Par une technique similaire décrite dans la partie II.2.3.1, l'énergie interne par site peut être aussi calculée, cela donne :

$$u_N = \frac{\langle E \rangle}{N} = 2(\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) - \frac{2}{n-m}(\langle v_1 \rangle + 2\langle v_2 \rangle) + \frac{4\langle v_2 \rangle}{n^2 - m^2} \quad (\text{II.50})$$

Le changement des propriétés thermodynamiques avec la diminution de la taille est associé à la perte d'extensivité de l'énergie interne (u_V et u_N varient avec la taille). En utilisant des nanoparticules creuses, il est possible d'obtenir des objets de différentes tailles ayant le même rapport surface-sur-volume. Pour cela, il suffit de prendre des particules ayant comme paramètre constant la différence entre la longueur externe de la particule et la

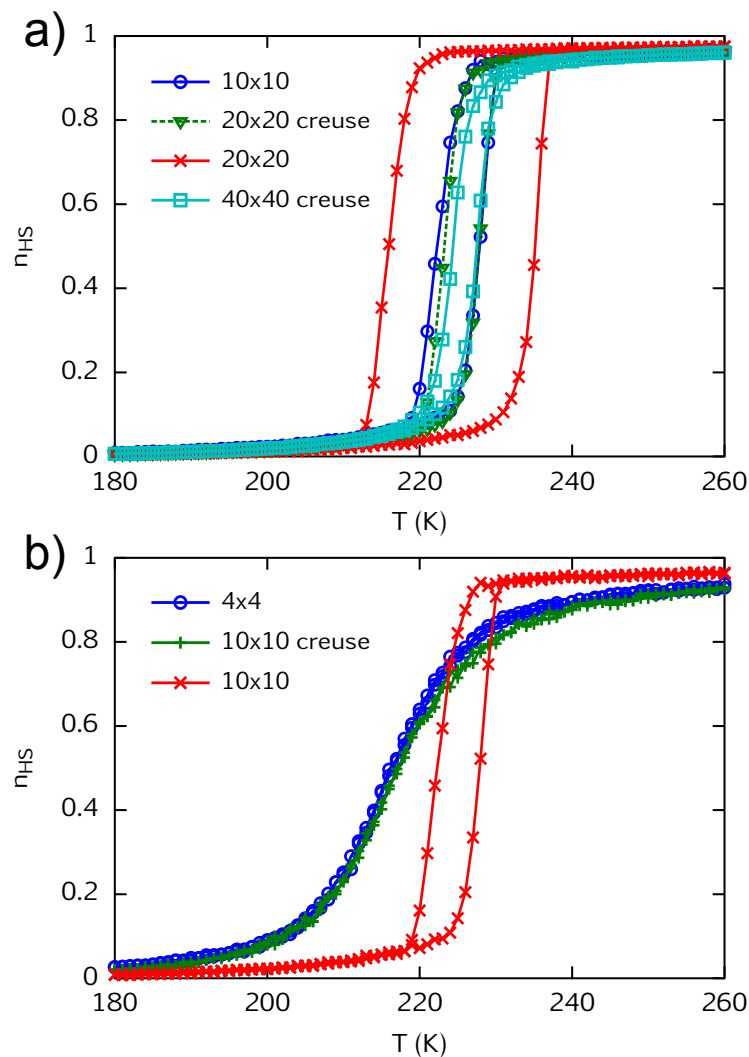


FIGURE II.18 – a) Courbes de transition de spin thermiques pour des nanoparticules pleines de 10×10 et 20×20 , et pour des nanoparticules creuses de 20×20 et 40×40 , ayant respectivement un trou de 10×10 et 30×30 . b) Courbes de transition de spin thermiques pour des nanoparticules pleines de 4×4 et 10×10 et pour une nanoparticule creuse de 10×10 ayant un trou de 6×6 .

largeur de son trou ($L - l = \text{constante}$). Cela conduit à une valeur de u_V constante. Pour une valeur de $L - l$ constante, le terme $n - m$ est lui aussi constant. Dans l'approximation ou $1/(n^2 - m^2) \ll 1/(n - m)$, on obtient une énergie par site u_N constante face à la variation de la quantité de matière.

Les figures II.18 a) et b) représentent des courbes de transition de spin thermiques de nanoparticules pleines et creuses, simulées par MC avec les paramètres répertoriés dans le tableau II.2. La figure II.18 a) représente les courbes de transition de spin pour deux nanoparticules pleines (10×10 et 20×20) et deux nanoparticules creuses (20×20 et 40×40). Les courbes entre les deux tailles de nanoparticules pleines sont fortement différentes. D'un autre côté, les transitions de spin des nanoparticules pleines de 10×10 et des deux tailles de nanoparticules creuses sont comparables. Il en est de même pour la figure II.18 b) montrant deux courbes de transition de spin comparables, l'une étant une nanoparticule pleine de 4×4 et l'autre une nanoparticule creuse de 10×10 avec un trou de 6×6 . La similitude entre ces courbes est associée aux rapports surface-sur-volume, (quasi)identiques pour les courbes ayant le même comportement. Les énergies par unité de volume et par site sont alors comparables, ce qui permet de conserver l'extensivité de l'énergie. La figure II.19, qui représente les énergies par site pour les différentes nanoparticules à une température de 100 K , met en évidence l'extensivité des différents systèmes entre eux. Les courbes ne sont cependant pas identiques. En effet, ces systèmes possèdent des u_N comparables, mais pas identiques. À un rapport A/V constant, u_N et u_V sont constants uniquement dans l'approximation d'une invariance de γ avec la taille. Ceci n'est pas vérifié du fait que le terme $n^2 - m^2$ de l'équation (II.50) laisse un léger caractère non extensif à l'énergie interne du système.

Cette étude révèle que le paramètre important pour la thermodynamique des particules

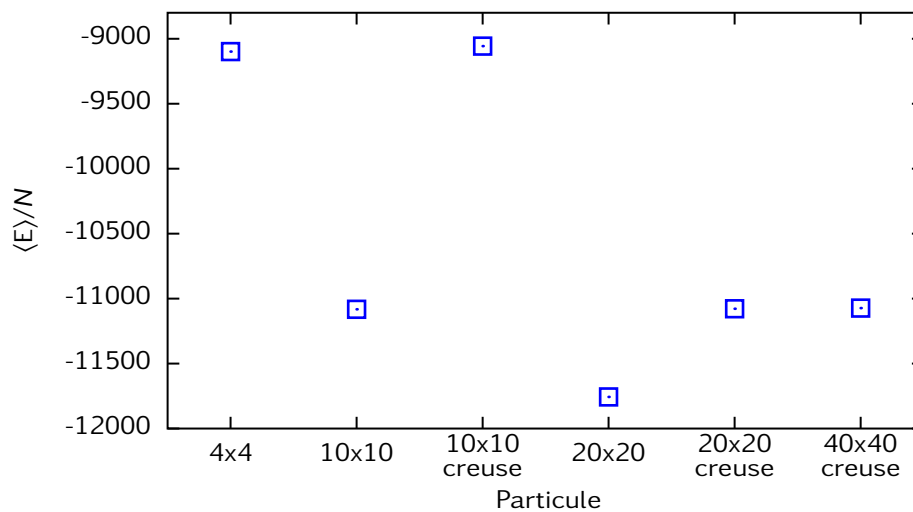


FIGURE II.19 – Énergies par site à 100 K pour les nanoparticules à transition de spin de la simulation de la figure II.18.

n'est pas seulement l'énergie de surface, mais aussi la quantité de matière en surface. En effet, il serait possible, en jouant sur la forme des objets, d'obtenir des microparticules avec les propriétés de nanoparticules.

II.3.3 Système Cœur–Coquille

II.3.3.1 Approche élastique d'un système cœur–coquille

a) Pourquoi une approche élastique ?

Dans un système cœur–coquille, l'interface va jouer un rôle primordial dans les propriétés thermodynamiques du système. Ainsi pour des particules composées de matériaux présentant une transition de phase, on espère qu'en contrôlant cette interface la transition de phase serait modulée. Comme mentionné précédemment, thermodynamiquement, l'interface ajoute un terme énergétique à l'énergie interne du système. Celui-ci peut avoir plusieurs origines, comme les interactions physico–chimiques entre les deux systèmes. Cependant dans un système cœur–coquille, la prédiction théorique de la force de la liaison à l'interface et son allure pour différents états de spin est trop complexe. Les différentes interactions à l'interface et leurs impacts sur la transition de spin doivent être analysées par une suite de tentatives de synthèses chimiques et d'observations.

Une approche jouant aussi sur une interface entre un cœur et/ou une coquille à transition de spin se base sur les déformations élastiques. Plaçons nous dans le cas d'une coquille inactive entourant un cœur à transition de spin. Lors de la transition du cœur, le volume de celui-ci augmente. L'augmentation du volume du cœur induit une déformation de la coquille l'entourant ; en réaction la coquille induira aussi une déformation sur le cœur. Cette synergie entre le cœur et la coquille induit des énergies de déformations sur le cœur à transition de spin dépendant de son état de spin. L'ajout d'un terme énergétique dépendant de l'état de spin dans l'énergie interne du système conduit à une modification de la température de transition et de la coopérativité du système. Partant de cette idée, une étude théorique basée sur les déformations élastiques de la particule cœur–coquille a été réalisée.

b) Rappel sur la mécanique des milieux continus

Le but de cette partie est de donner les bases en mécanique des milieux continus (MMC) afin de suivre le raisonnement exposé dans la partie suivante. Ce domaine de la mécanique tente d'expliquer d'un point de vue macroscopique le comportement de la matière solide ou liquide. La matière est vue comme un système continu déformable. Les déformations sont caractérisées par les 4 principaux modules de l'élasticité : le module d'élasticité isostatique B (déjà introduit dans ce manuscrit), le module de Young Y , le

module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν . Une description plus précise est faite sur ces modules dans l'annexe B de ce manuscrit.

Un matériau continu d'une forme \mathcal{F}_0 est déformé en \mathcal{F} sous l'effet de forces appliquées sur le solide. Tous les points du solide subissent une déformation locale définie par :

$$\vec{u} = \vec{r}_0 - \vec{r} \tag{II.51}$$

où \vec{r}_0 et \vec{r} représentent respectivement un point matériel du système avant et après la déformation.

Le tenseur de déformation en coordonnées cartésiennes est défini par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial q_j} + \frac{\partial u_j}{\partial q_i} \right) \tag{II.52}$$

avec i et j prenant les valeurs 1, 2 ou 3, définissant respectivement les axes x , y et z .

Le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ caractérise les efforts intérieurs mis en jeu entre les portions déformées du milieu. σ_{ij} représente par exemple la force appliquée suivant la direction q_i sur une surface unité normale à la direction q_j . Dans le cas général d'une déformation linéaire élastique, la loi de Hooke relie le tenseur des contraintes au tenseur des déformations, en utilisant un tenseur de rang 4 \bar{C} rempli de 81 coefficients élastiques décrivant le comportement élastique du matériau. En adoptant la notation d'Einstein, cette loi prend la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{II.53}$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, la loi de Hooke se simplifie de la manière suivante :

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{kk}\delta_{ij} \tag{II.54}$$

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker, et λ et μ les coefficients de Lamé. Les coefficients de Lamé sont dépendants de la nature du matériau et sont reliés aux coefficients élastiques de celui-ci :

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{Y\nu}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \tag{II.55}$$

La divergence des contraintes représentent les forces exercées sur une unité de volume. Ainsi, en appliquant le principe fondamental de la dynamique, on obtient :

$$(\lambda + \mu)\overrightarrow{\text{grad}}(\text{div } \vec{u}) + \mu\Delta \vec{u} + \vec{f}_d = \rho \vec{\ddot{u}} \tag{II.56}$$

$$\Leftrightarrow (\lambda + 2\mu)\overrightarrow{\text{grad}}(\text{div } \vec{u}) - \mu \overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{u} + \vec{f}_d = \rho \vec{\ddot{u}} \tag{II.57}$$

avec ρ la masse volumique du matériau, et \vec{f}_d les forces de volume.

Dans un état stationnaire, le terme $\rho \vec{\ddot{u}}$ et la vitesse $\vec{\dot{u}}$ s'annulent.

c) Déformations d'une nanoparticule creuse

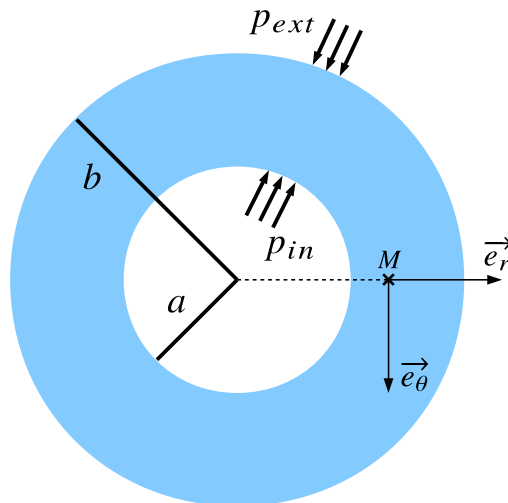


FIGURE II.20 – Représentation schématique de la coquille

Cette partie explique comment calculer une déformation locale d'une coquille 2D quand celle-ci subit différentes pressions sur sa face interne et sur sa face externe, dans un état stationnaire. La figure II.20 montre un schéma de la particule avec les contraintes exercées en ses bords. C'est un anneau avec un rayon de dimension b et un trou de dimension a . La pression exercée sur la face interne est appelée p_{in} , et la pression exercée sur la face externe est appelée p_{ext} . Dans le cas de pressions uniformes, les déformations sont alors seulement radiales, $u_\theta = 0$.

$$\vec{u} = u_r(r) \vec{e}_r \quad (\text{II.58})$$

L'équation de Navier (II.57), devient :

$$(\lambda + 2\mu) \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r u_r(r)) \right] + f_r = 0 \quad (\text{II.59})$$

Dans notre cas, il n'y a pas de force de volume exercée à distance sur la particule ($f_r = 0$, pas de poids, etc). Le résultat de l'équation II.59 est alors :

$$u_r = A r + \frac{B}{r} \quad (\text{II.60})$$

où A et B sont deux constantes à déterminer à partir des conditions aux limites.

Le gradient d'un vecteur donne un tenseur de rang deux.

Pour les coordonnées cartésiennes :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{II.61})$$

Pour les coordonnées polaires :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_r}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta}{r} \\ \frac{\partial u_\theta}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \end{pmatrix} \quad (\text{II.62})$$

Dans notre cas on obtient :

$$\varepsilon_{rr} = A - \frac{B}{r^2}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = A + \frac{B}{r^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{r\theta} = 0 \quad (\text{II.63})$$

La loi de Hooke pour un plan donne :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{\theta\theta} \\ \sigma_{r\theta} \end{pmatrix} = \frac{Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{pmatrix} 1-\nu & \nu & 0 \\ \nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & 1-2\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr} \\ \varepsilon_{\theta\theta} \\ \varepsilon_{r\theta} \end{pmatrix} \quad (\text{II.64})$$

Les éléments du tenseur des contraintes prennent les valeurs suivantes :

$$\sigma_{rr} = \frac{Y}{1+\nu} \left(\frac{A}{1-2\nu} - \frac{B}{r^2} \right), \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{Y}{1+\nu} \left(\frac{A}{1-2\nu} + \frac{B}{r^2} \right) \quad \text{and} \quad \sigma_{r\theta} = 0 \quad (\text{II.65})$$

Les conditions aux limites sont définies par l'équation suivante :

$$\bar{\sigma} \cdot \vec{n} = \vec{f}_{ext} \quad (\text{II.66})$$

avec \vec{f}_{ext} la force locale exercée sur le bord.

Cela veut dire que la valeur des contraintes en a et b sont :

$$\sigma_{rr}(r = a) = -p_{in}, \quad \sigma_{rr}(r = b) = -p_{ext} \quad (\text{II.67})$$

À partir des deux équations (II.67), on peut obtenir les constantes A et B :

$$A = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{Y} \frac{a^2 p_{in} - b^2 p_{ext}}{b^2 - a^2} \quad \text{and} \quad B = \frac{1+\nu}{Y} \frac{p_{in} - p_{ext}}{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}} \quad (\text{II.68})$$

Pour finir, l'équation des déformations vaut :

$$u_r(r) = \frac{1+\nu}{Y(b^2 - a^2)} \left[(1-2\nu)(a^2 p_{in} - b^2 p_{ext}) r + \frac{a^2 b^2 (p_{in} - p_{ext})}{r} \right] \quad (\text{II.69})$$

N.B. : Pour une particule pleine $a = 0$, l'équation des déformations prend donc la forme suivante :

$$u_r(r) = -p_{ext} \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{Y} r \quad (\text{II.70})$$

d) Couplage Cœur–Coquille

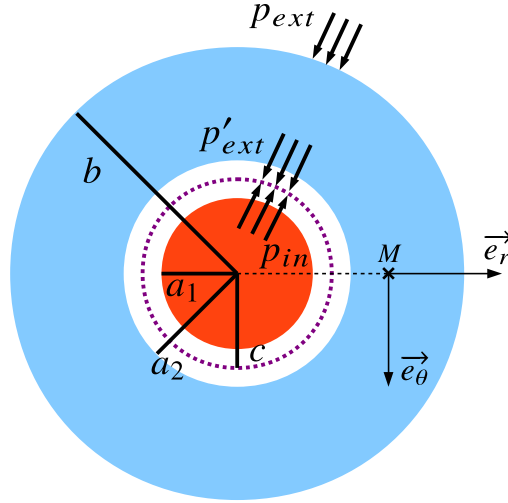


FIGURE II.21 – Représentation schématique du système cœur–coquille.

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur un système cœur–coquille, comme exposé en figure II.21. Le système est divisé en deux, l'élément 1 étant la coquille et l'élément 2 le cœur. Respectivement, leurs constantes élastiques sont Y_1/ν_1 et Y_2/ν_2 . La coquille est un anneau avec un rayon b et un trou de dimension a_2 . Le cœur est une particule circulaire avec un rayon de dimension a_1 . Plaçons nous dans le cas où le cœur et la coquille sont à l'équilibre et $a_1 \neq a_2$. Si les deux systèmes sont liés ensemble, ils subiront tous deux une déformation, et leurs bords respectifs seront joints en c . Avec le principe d'action/réaction, la pression exercée par le cœur sur la coquille est égale à la pression exercée par la coquille sur le cœur.

$$p_{in} = p'_{ext} \quad (\text{II.71})$$

Pour le cœur, l'équation (II.70) implique une déformation en a_1 de :

$$u_r^1(r = a_1) = -p_{in} \frac{(1 + \nu_1)(1 - 2\nu_1)}{Y_1} a_1 \quad (\text{II.72})$$

Pour la coquille, l'équation (II.69) implique une déformation en a_2 de :

$$u_r^2(r = a_2) = \frac{a_2(1 + \nu_2)}{E_2(b^2 - a_2^2)} \left[(1 - 2\nu_2)(a_2^2 p_{in} - b^2 p_{ext}) + b^2(p_{in} - p_{ext}) \right] \quad (\text{II.73})$$

Dans l'approximation où le cœur et la coquille sont joints ensemble, on obtient :

$$u_r^1(r = a_1) = c - a_1 \quad (\text{II.74})$$

$$u_r^2(r = a_2) = c - a_2 \tag{II.75}$$

$$\Rightarrow u_r^1(r = a_1) + a_1 - u_r^2(r = a_2) - a_2 = 0 \tag{II.76}$$

La pression exercée par la coquille sur le cœur est :

$$p_{in} = \frac{2b^2 a_2 p_{ext} \frac{1-\nu_2^2}{Y_2(b^2-a_2^2)} + a_1 - a_2}{\frac{a_1}{Y_1}(1+\nu_1)(1-2\nu_1) + \frac{a_2}{Y_2} \frac{1+\nu_2}{(b^2-a_2^2)} [(1-2\nu_2)a_2^2 + b^2]} \tag{II.77}$$

En injectant cette solution dans les équations (II.70) et (II.69), la déformation en chaque point du système peut être calculée.

Pour calculer l'énergie de déformation totale du cœur, ou bien de la coquille, il est nécessaire de calculer l'énergie de déformation locale, définie comme suit :

$$w_e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\sigma_{ij} \varepsilon_{ij}) \tag{II.78}$$

L'énergie de déformation totale est donc :

$$U_{def} = \int_V w_e dV \tag{II.79}$$

e) Désaccord entre les paramètres de maille du cœur et de la coquille

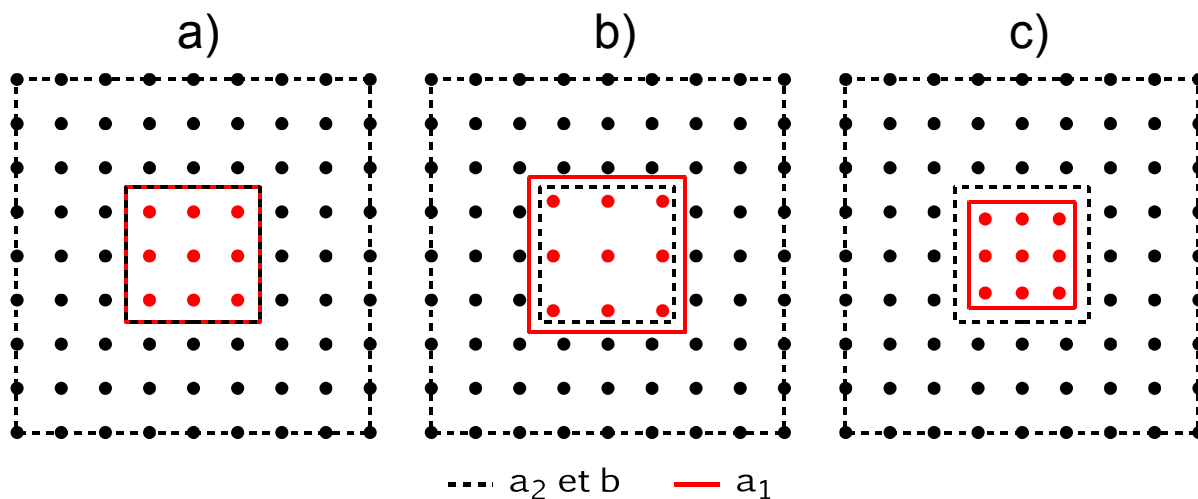


FIGURE II.22 – Schémas représentant un couplage cœur-coquille, avec les sites de cœur (rouges) et les sites de la coquille (noirs). Si le paramètre de maille du cœur est égal au paramètre de maille de la coquille (a), alors $a_1 = a_2$. Si le paramètre de maille du cœur est plus grand que celui de la coquille (b), alors $a_1 > a_2$. Si le paramètre de maille du cœur est plus petit que celui de la coquille (c), alors $a_1 < a_2$.

Cette partie est une application directe de la partie précédente. Elle est consacrée à l'exemple d'un nano-objet cœur-coquille 2D, où la coquille est un anneau et le cœur un

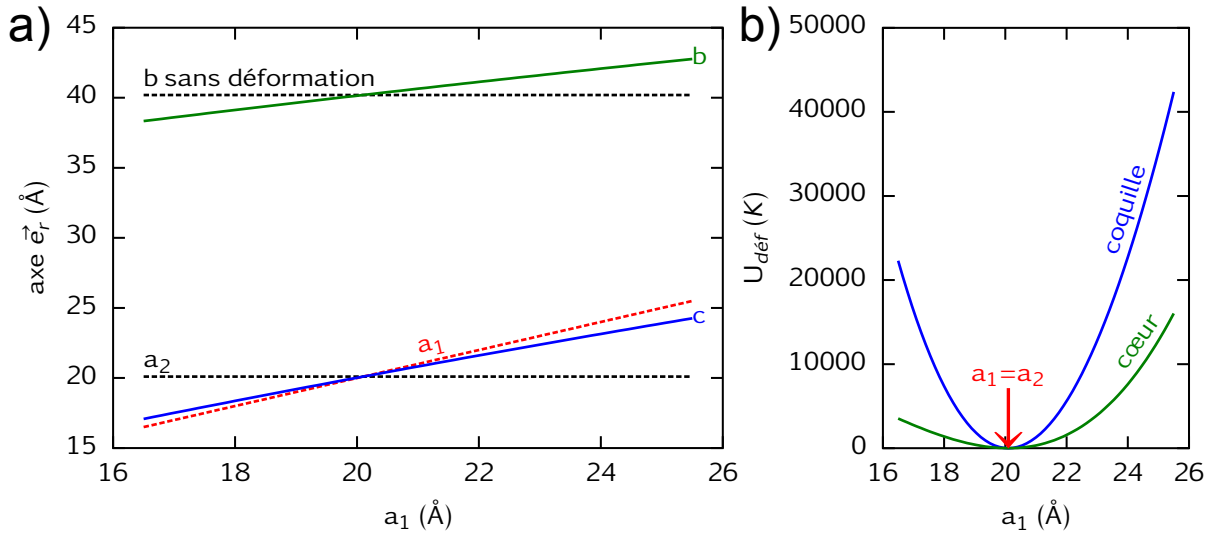


FIGURE II.23 – a) Courbe représentant les différentes longueurs b , c , a_1 et a_2 du système cœur–coquille, suivant l’axe \vec{e}_r de la figure II.21, pour différentes valeurs de a_1 . b et c sont modifiés et dépendent du désaccord entre a_1 et a_2 . b) Énergie de déformation calculée pour le cœur et la coquille pour différentes valeurs de a_1 .

cerle. Le but est de créer un désaccord entre les paramètres a_1 et a_2 de la figure II.21, afin de créer une déformation du cœur et de la coquille. Toutes les études numériques de cette section ont été faites avec $Y = 1500 \text{ K} \cdot \text{Å}^{-2}$ et $\nu = 1/3$ (ce qui correspond à $B = Y$).

Microscopiquement le désaccord peut être créé sur des objets de structures cristallographiques identiques par un désaccord entre leur paramètre de maille. Prenons l’exemple d’un système cœur–coquille avec une structure carrée. Dans l’approximation où l’énergie de déformation due aux cisaillements au niveau des coins est considérée comme négligeable, l’énergie de déformation de nano–objets carrés est similaire à l’énergie de déformation d’un système de nano–objets circulaires vus dans la partie précédente. La figure II.22 a) montre que pour un paramètre de maille de cœur $r_{\text{cœur}}$ égal à un paramètre de maille de la coquille r_{coquille} , alors $a_1 = a_2$. Si $r_{\text{cœur}} > r_{\text{coquille}}$ (figure II.22 b)), alors $a_1 > a_2$. Et inversement si $r_{\text{coquille}} > r_{\text{cœur}}$ (figure II.22 c)), alors $a_2 > a_1$. En conclusion, en utilisant des matériaux de structure cristalline proche, il est possible de jouer sur la différence $a_1 - a_2$ en jouant sur $r_{\text{cœur}} - r_{\text{coquille}}$.

Comme vu précédemment, le désaccord de taille entre le trou de la coquille et le rayon du cœur conduit à une énergie de déformation. La figure II.23 a) représente les différentes longueurs du système cœur–coquille du schéma II.21. Si $a_1 < a_2$, alors $c < a_2$ et b subit une déformation négative. À l’inverse si $a_1 > a_2$, alors $c > a_2$ et b subit une déformation positive. Dans le cas où $a_1 = a_2$, le système ne subit aucune déformation. L’intensité de ces déformations peut être aussi suivie en observant la variation de l’énergie de déformation des éléments du système. Par exemple, la figure II.23 b) met clairement en évidence que dans le cas d’un système non déformé ($a_1 = a_2$), alors les énergies de déformation du

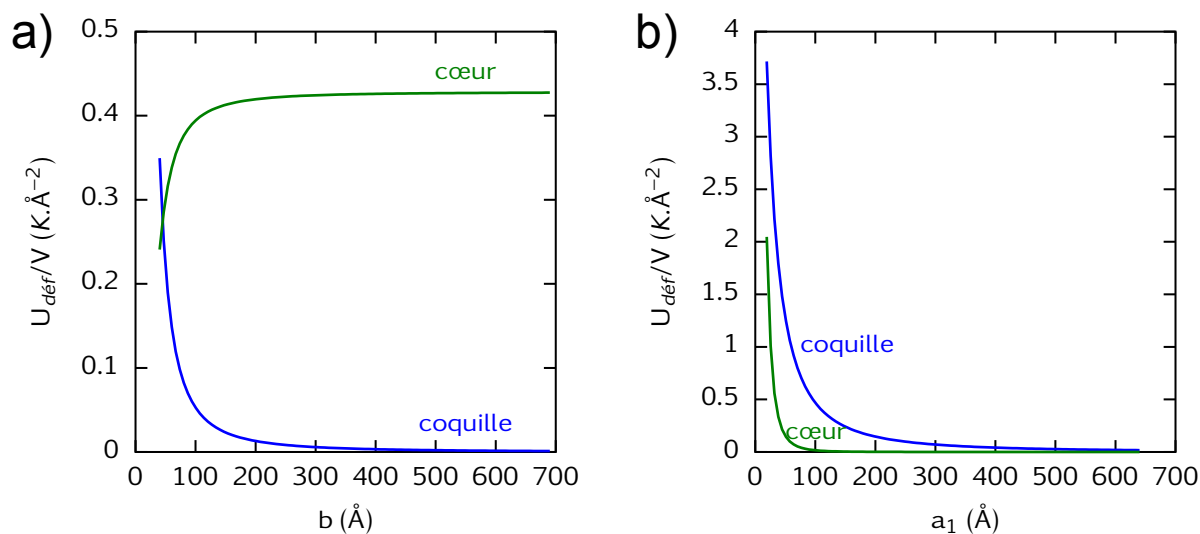


FIGURE II.24 – Énergie de déformation par unité de volume pour des systèmes cœur-coquille. a) Cœur et trou de tailles fixes $a_1 = 19,2 \text{ \AA}$, $a_2 = 20,1 \text{ \AA}$. b) Coquille d'épaisseur fixe $a_2 - a_1 = 3 \text{ \AA}$ et $b = a_2 + 20,1 \text{ \AA}$.

cœur comme de la coquille sont nulles. En revanche, pour une inégalité de plus en plus importante entre a_1 et a_2 , l'énergie de déformation croît.

L'énergie de déformation est une énergie additionnelle à prendre en compte dans l'énergie interne du système. Cette énergie n'est pas extensive, car elle dépend de la quantité de matière et de la géométrie du système. Par exemple, un matériau infini est indéfiniment déformable, ainsi l'énergie de déformation associée à un matériau infini est nulle.

Prenons l'exemple d'un système d'un petit cœur entouré d'une coquille infinie, ceci est le cas d'une nanoparticule dans une matrice. Comme l'indique la figure II.24 a), si il y a un désaccord entre la particule et la coquille de grande taille, alors l'énergie de déformation par unité de volume pour la coquille tend vers 0, et le cœur a une énergie de déformation non négligeable. En diminuant l'épaisseur de la coquille, l'énergie de déformation par unité de volume pour la coquille augmente, et a pour conséquence directe une modification de l'énergie de déformation par unité de volume du cœur. L'énergie interne du cœur (particule) peut être modifiée par la nature élastique et l'épaisseur de la coquille (matrice), les propriétés thermodynamiques du cœur en sont modifiées. Dans le cas d'un cœur de plus en plus important, entouré d'une épaisseur de coquille finie, les deux énergies de déformation par unité de volume vont tendre vers 0 (voir figure II.24 b)).

En conclusion, les énergies de déformation joueront un rôle plus important dans les objets de petite taille comme une particule dans une matrice, et plus particulièrement quand les épaisseurs du cœur et de la coquille sont du même ordre de grandeur. L'allure des courbes de la figure II.24 dépendent du rapport surface sur volume des objets, ainsi les énergies de déformation peuvent s'écrire en une somme d'énergies volumique et surfacique. En jouant sur le désaccord de maille des nano-objets, il est alors possible de

contrôler l'extensivité de ces objets, et donc leurs propriétés thermodynamiques. Comme vu précédemment, cette extensivité a une conséquence très importante dans les matériaux à transition de spin. Ainsi un système cœur-coquille composé de matériaux à transition de spin pourrait donner lieu à des phénomènes remarquables.

II.3.3.2 Système cœur-coquille à transition de spin

Nous allons maintenant étudier un système cœur-coquille composé d'une coquille et/ou d'un cœur à transition de spin. Notre raisonnement s'appuie sur une étude MC faite sur des nano-objets similaires à la figure II.22. Le désaccord du paramètre de maille entre le cœur et la coquille engendre une énergie de déformation additionnelle. Dans le cas d'une coquille à transition de spin entourant un cœur inactif, ce désaccord varie avec l'état de spin de la coquille. L'énergie de déformation a donc une dépendance en n_{HS} . Cette dépendance a pour conséquence un changement de la température de transition de la coquille. Ainsi, en jouant sur le désaccord du paramètre de maille entre le cœur et la coquille, nous pouvons ajuster la valeur de la température de transition.

a) Objets cœur-coquille dans les simulations MC

Pour l'étude numérique nous utiliserons des systèmes cœur-coquille comme représentés dans les figures II.22 a), b) et c). Entre chaque site l'interaction intermoléculaire est représentée par des puits de potentiels de type Lennard-Jones, décrits par l'équation (I.39).

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{coquille} + \mathcal{H}_{cœur} + \mathcal{H}_{lien} \quad (\text{II.80})$$

Pour une coquille à transition de spin et un cœur inactif, les trois hamiltoniens prennent la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{coquille}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}) = \frac{\Delta_{eff}}{2} \sum_{i \in coquille} \sigma_i + \sum_{\langle i,j \rangle \in coquille} [J_0 + J_1(\sigma_i + \sigma_j) + J_2\sigma_i\sigma_j] \quad (\text{II.81})$$

$$\mathcal{H}_{cœur}(\{\vec{r}\}) = \sum_{\langle i,j \rangle \in cœur} v_{CC}(r_{\langle i,j \rangle}) \quad (\text{II.82})$$

$$\mathcal{H}_{lien}(\{\sigma\}, \{\vec{r}\}) = \sum_{\langle i \in coquille, j \in cœur \rangle} [J_3 + J_4\sigma_i] \quad (\text{II.83})$$

avec v_{CC} qui représente les interactions entre les sites de cœur.

Dans le cas inverse, d'une coquille inactive et d'un cœur à transition de spin, les hamiltoniens (II.81) et (II.82) doivent être inversés, et v_{CC} représentera les interactions entre les sites de la coquille.

Les termes J_0 , J_1 et J_2 sont respectivement décrits par les équations (I.36), (I.37) et

(I.38). Les termes J_3 et J_4 sont définis comme suit :

$$J_3 = \frac{v_{\text{HC}}(r_{\langle i,j \rangle}) + v_{\text{LC}}(r_{\langle i,j \rangle})}{2} \quad (\text{II.84})$$

$$J_4 = \frac{v_{\text{HC}}(r_{\langle i,j \rangle}) - v_{\text{LC}}(r_{\langle i,j \rangle})}{2} \quad (\text{II.85})$$

avec v_{HC} et v_{LC} qui représentent respectivement les interactions entre les sites HS et les sites inactifs, et les sites BS et les sites inactifs.

Si rien de spécifique n'est mentionné dans le texte, les différentes valeurs des profondeurs des puits de potentiels et les distances intermoléculaires des simulations seront celles répertoriées dans le tableau II.3.

	A	r
Bas spin / Bas spin	$v_{BB}^0 = 7125 \text{ K}$	$r_{BB}^0 = 6.4 \text{ \AA}$
Haut spin / Haut spin	$v_{HH}^0 = 7000 \text{ K}$	$r_{HH}^0 = 7.0 \text{ \AA}$
Haut spin / Bas spin	$v_{HB}^0 = 6812 \text{ K}$	$r_{HB}^0 = 6.7 \text{ \AA}$
Bas spin / Cœur	$v_{BC}^0 = 7125 \text{ K}$	$r_{BC}^0 = 6.4 \text{ \AA}$
Haut spin / Cœur	$v_{HC}^0 = 7125 \text{ K}$	$r_{HC}^0 = 7.0 \text{ \AA}$
Cœur / Cœur	$v_{CC}^0 = 6812 \text{ K}$	$r_{CC}^0 = 6.7 \text{ \AA}$

TABLE II.3 – Profondeurs de puits de potentiels et distances intermoléculaires pour les différentes interactions intermoléculaires, pour un système avec un cœur inactif et une coquille à transition de spin. (Dans le cas d'une coquille inactive, il suffit de remplacer « Cœur » par « Coquille ».)

Dans la suite, nous étudierons des objets de même taille. Ils seront composés d'une coquille 9×9 ayant un trou de 3×3 , et d'un cœur de dimension 3×3 . Le système pourra avoir soit une coquille active et un cœur inactif, soit l'inverse, soit être composé de deux éléments à transition de spin.

b) Transition de spin et MMC

Dans le but d'une comparaison entre les simulations numériques et la résolution analytique dans le cadre de la MMC, il est nécessaire d'utiliser des modules d'élasticité cohérents entre les deux techniques. Comme détaillé dans l'annexe B, le module de Young pour un matériau 2D carré est approximativement deux fois supérieur au module d'élasticité iso-statique. Cela correspond à un coefficient de poisson $\nu = 1/6$. Le module de Young d'un matériau 2D carré dépend de la profondeur des puits d'interactions intermoléculaires, et aussi de la distance intermoléculaire. Ainsi une valeur de module de Young peut être calculée pour le matériau dans les deux états de spin. Pour les calculs de mécanique des milieux continus, la variation du paramètre de maille et du module de Young seront approximés

comme suit :

$$r = r_{\text{BB}} + n_{\text{HS}}(r_{\text{HH}} - r_{\text{BB}}) \quad (\text{II.86})$$

$$Y = Y_{\text{BS}} + n_{\text{HS}}(Y_{\text{HS}} - Y_{\text{BS}}) \quad (\text{II.87})$$

Les valeurs des modules d'élasticité correspondant aux potentiels du tableau II.3 sont approximativement : $Y_{\text{BS}} = 3131 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-2}$, $Y_{\text{HS}} = 2571 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-2}$ et $Y_{\text{CC}} = 2731 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Ces équations peuvent être injectées dans les équations de la MMC pour un système de cœur actif / coquille inactive, ou bien cœur inactif / coquille active. Il est ensuite possible d'obtenir les énergies de déformation en fonction de la fraction HS.

La modélisation d'un matériau à transition de spin subissant des déformations peut être faite à l'aide de l'équation (I.13). Le terme de l'énergie libre non linéaire qui était $G^{\text{mlin}} = \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$ est modifié en $G^{\text{mlin}} = \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) + U_{\text{déf}}(n_{\text{HS}})$. Il reste à déterminer la dépendance en n_{HS} de $U_{\text{déf}}$. Dans une certaine approximation, il est toujours possible de réaliser un développement limité de $U_{\text{déf}}$ en n_{HS} . Au premier ordre $U_{\text{déf}} = \alpha + \beta n_{\text{HS}}$, l'effet sur la transition de spin est seulement une modification de la température de transition du matériau. Au second ordre $U_{\text{déf}} = \alpha + \beta n_{\text{HS}} + \gamma n_{\text{HS}}^2$, l'effet sur la transition de spin est une modification de la température de transition du matériau, associée à un terme coopératif en n_{HS}^2 . Un terme en n_{HS}^2 dans l'énergie interne correspond à une modification de la largeur du cycle d'hystérésis de la courbe de transition de spin thermique, et participe à la modification de la température de transition. $U_{\text{déf}}$ peut se réécrire de la manière suivante :

$$U_{\text{déf}} = a + (\beta + \gamma) n_{\text{HS}} - \gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) \quad (\text{II.88})$$

D'après le modèle de Slichter & Drickamer, la température de transition sera modifiée de $\Delta T = (\beta + \gamma)/\Delta S$, et la coopérativité de $\Delta \Gamma = -\gamma$.

Afin d'être cohérent entre la simulation MC et les calculs de MMC, la taille du système est définie comme suit :

- Une coquille de $b = 2,5 \times r_{\text{coquille}}^0$ et $a_2 = 1,5 \times r_{\text{coquille}}^0$.
- Un cœur de $a_1 = 1,5 \times r_{\text{cœur}}^0$.

c) Transition du cœur et coquille inactive

Prenons l'exemple d'un cœur à transition de spin entouré d'une coquille inactive. Comme dit précédemment, lors de la transition de spin le matériau se dilate, c'est à dire $r_{\text{BB}}^0 < r_{\text{HH}}^0$. Il est possible de discerner trois cas.

Cas 1 : $(r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2 \geq r_{\text{CC}}^0$

Ce cas est représenté par la figure II.22 b). L'énergie de déformation pour l'état HS est plus grande que pour l'état BS. En effet, avec la dilatation due à la transition de spin,

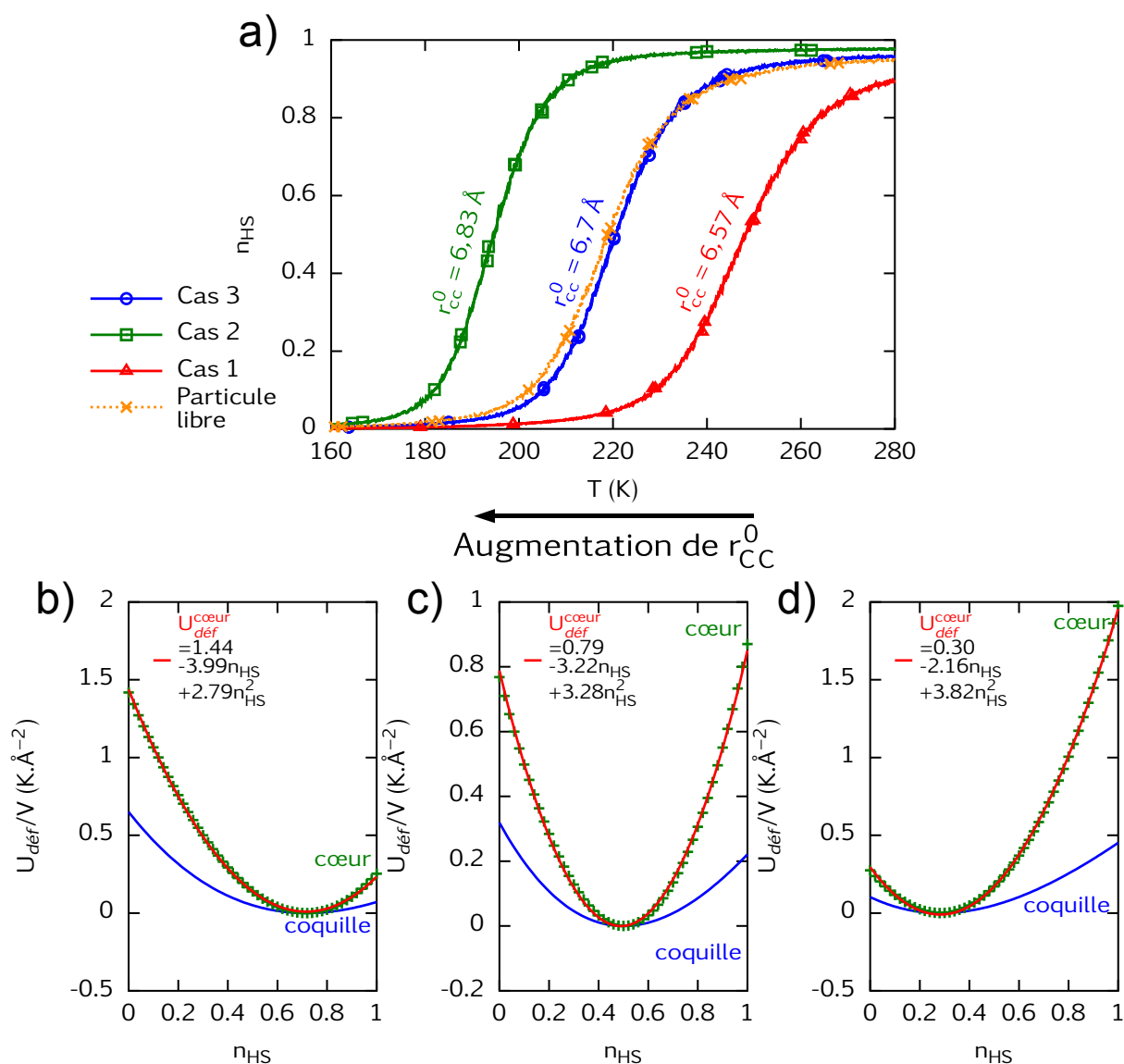


FIGURE II.25 – Système coquille inactive / cœur actif. a) Courbes de transition de spin thermiques pour des nanoparticules actives (cœur) sans (ligne pointillée, croix) et avec (ligne continue) une coquille inactive. Les symboles carrés, ronds et triangles représentent les courbes de transition de spin du même cœur entouré respectivement par une coquille avec un paramètre de maille de $r_{CC}^0 = 6,83 \text{ \AA}$, $6,7 \text{ \AA}$, $6,57 \text{ \AA}$. Les figures b), c) et d) représentent respectivement les énergies de déformation du cœur et de la coquille en fonction de la fraction HS pour les cas 2, 3 et 1. L'énergie de déformation du cœur est ajustée à l'aide d'un polynôme de degrés 2.

on obtient logiquement $r_{\text{HH}}^0 > r_{\text{BB}}^0 \geq r_{\text{CC}}^0$. L'énergie de déformation étant plus élevée dans l'état HS, il en devient moins favorable. La température de transition est donc plus importante que pour une particule sans coquille.

$$\text{Cas 2 : } (r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2 \leq r_{\text{CC}}^0$$

La figure II.22 c) met en évidence cette condition. L'énergie de déformation pour l'état BS est plus grande que pour l'état HS. À l'inverse du cas précédent l'état BS est moins favorable. La température de transition est plus basse que pour une particule sans coquille.

$$\text{Cas 3 : } r_{\text{CC}}^0 \approx (r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2$$

Les énergies de déformation dans les états HS et BS seront comparables, aucun état n'est favorisé. La température de transition est comparable à celle d'une particule libre.

Ces trois cas sont représentés sur la figure II.25 a). La courbe pointillée représente une particule 2D carrée 3×3 . Les courbes continues représentent une particule 2D carrée 3×3 entourée d'une coquille de 9×9 avec un trou de 3×3 . Les courbes avec des triangles, carrés et cercles sont respectivement les courbes de transitions de spin thermiques des cas 1, 2 et 3. Chaque cas a été modélisé à l'aide de la mécanique des milieux continus. Pour le cas 1 (figure II.25 d)), l'ajustement de l'énergie de déformation du cœur donne $(\beta + \gamma) > 0$, la température de transition du cœur augmente. À l'inverse, pour le cas 2 (figure II.25 b)), l'ajustement de l'énergie de déformation du cœur donne $(\beta + \gamma) < 0$, la température de transition du cœur diminue par rapport à la particule libre. Le cas 3 (figure II.25 c)) donne $(\beta + \gamma) \approx 0$, la température de transition par rapport à une particule libre n'est donc quasiment pas modifiée.

d) Transition de la coquille et cœur inactif

Dans le cas d'une coquille à transition de spin dans laquelle se situe un cœur inactif, trois cas sont à dénombrer également.

$$\text{Cas 1 : } (r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2 \geq r_{\text{CC}}^0$$

Le désaccord entre la coquille et le cœur est plus grand quand la coquille est en HS. L'énergie de déformation pour l'état HS est plus grande que pour l'état BS, et la température de transition est donc plus élevée que pour une particule creuse.

$$\text{Cas 2 : } (r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2 \leq r_{\text{CC}}^0$$

Ceci est l'inverse du cas 1, l'énergie de déformation pour l'état BS est plus grande que pour l'état HS. La température de transition est plus basse que pour une particule creuse.

$$\text{Cas 3 : } r_{\text{CC}}^0 \approx (r_{\text{BB}}^0 + r_{\text{HH}}^0)/2$$

Les énergies de déformation dans les états HS et BS seront comparables, aucun état n'est favorisé. La température de transition est comparable à celle d'une particule creuse.

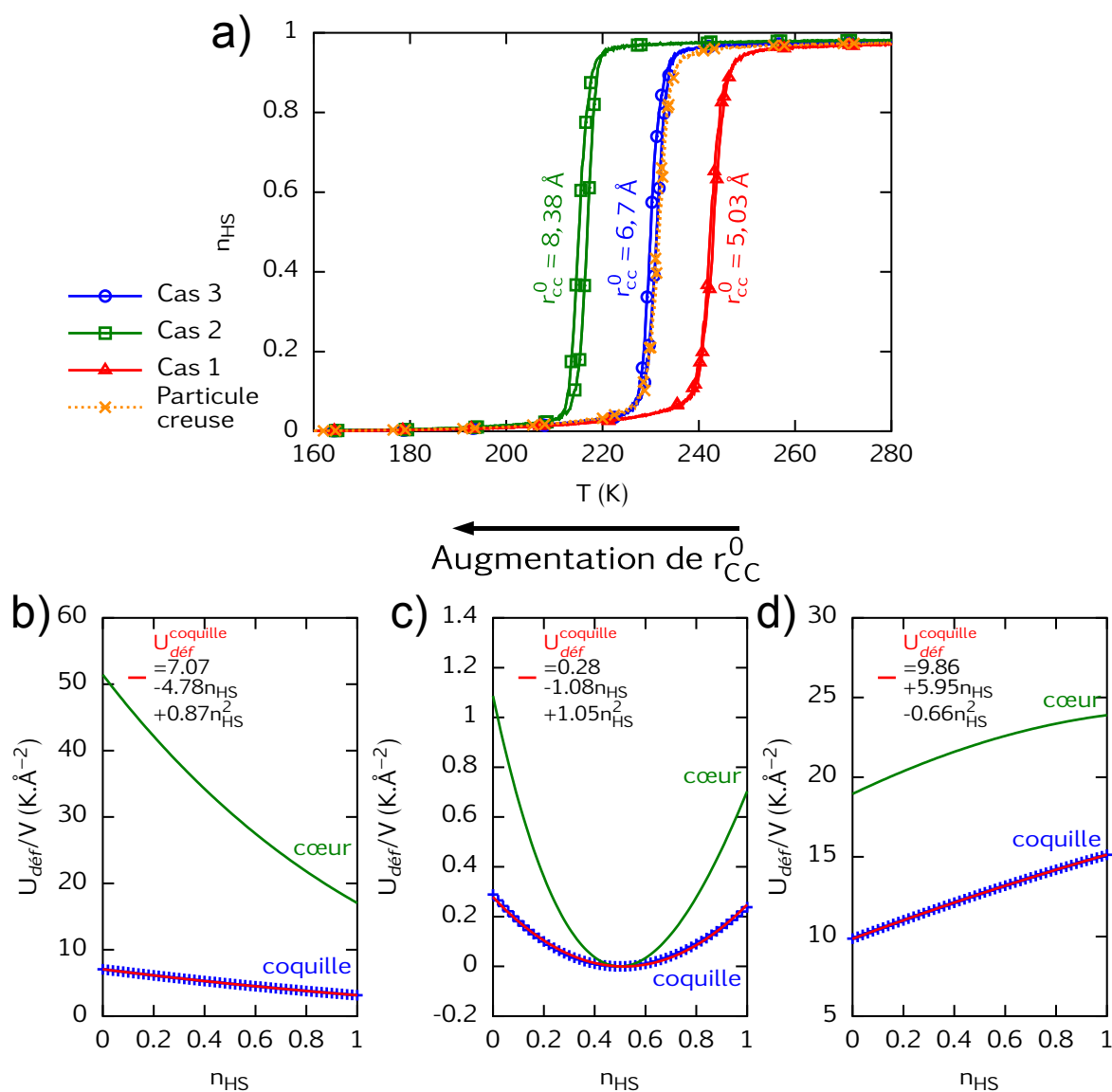


FIGURE II.26 – Syst\u00e8me coquille active / c\u00f4eur inactif. a) Courbes de transition de spin thermiques pour des nanoparticules creuses actives (ligne pointill\u00e9e, croix) et pour la coquille d'un syst\u00e8me c\u00f4eur-coquille (ligne continue). Les symboles carr\u00e9s, ronds et triangles repr\u00e9sentent les courbes de transition de spin des diff\u00e9rentes coquilles avec un c\u00f4eur ayant respectivement un param\u00e8tre de maille de $r_{CC}^0 = 8,38 \text{ \AA}$, $6,7 \text{ \AA}$, $5,03 \text{ \AA}$. Les figures b), c) et d) repr\u00e9sentent respectivement les \u00e9nergies de d\u00e9formation du c\u00f4eur et de la coquille en fonction de la fraction HS pour les cas 2, 3 et 1. L'\u00e9nergie de d\u00e9formation de la coquille est ajust\u00e9e \u00e0 l'aide d'un polyn\u00f4me de degr\u00e9s 2.

La figure II.26 a) met en évidence les 3 cas exprimés précédemment. La courbe pointillée représente une particule creuse 2D carrée de 9×9 avec un trou de 3×3 . Les courbes continues représentent une coquille 2D carrée de 9×9 avec un trou de 3×3 dans laquelle se situe un cœur inactif de 3×3 . Les courbes avec des triangles, carrés et cercles sont respectivement les courbes de transitions de spin thermiques des cas 1, 2 et 3. Comme lors de l'étude cœur actif / coquille inactive, l'énergie de déformation du système a été calculée par la mécanique des milieux continus. Les conclusions faites sur les figures II.26 b), c) et d) pour les cas respectifs 1, 3 et 2 sont identiques. Il est néanmoins important à noter que la même modulation de la transition de spin dans ce système (cœur inactif) nécessite une variation du désaccord de maille beaucoup plus importante par rapport au système inverse (cœur actif). Ceci est logique car, comme dit précédemment, les énergies de déformation ont une composante volumique et surfacique. Le rapport surface sur volume est plus élevé pour un cœur de 3×3 que pour une coquille de 9×9 avec un trou de 3×3 . La déformation de l'interface a donc plus d'impact sur l'énergie interne du cœur de 3×3 . De plus, plus la quantité de matière est élevée, plus l'énergie de déformation par unité de volume est faible. La coquille ayant une quantité de matière plus élevée que le cœur, la déformation a un impact plus important sur l'énergie interne du cœur.

e) **Transition synergétique du cœur et de la coquille : un nouveau type de bistabilité**

L'élasticité du matériau, c'est à dire les liaisons intermoléculaires, joue un rôle primordial dans le mécanisme de la coopérativité dans les matériaux à transition de spin. Cependant, comme l'indiquent les figures II.14 et II.16, la diminution de la taille du système, ou plutôt l'augmentation du nombre de molécules en surface de la particule, conduit à une perte du cycle d'hystérésis.

D'un autre côté, les deux études faites précédemment mettent en évidence la modulation de la température de transition d'un cœur ou d'une coquille à transition de spin. Ce contrôle de la température de transition est réalisé en ajustant un désaccord de maille entre deux matériaux de structures cristallines similaires pour la coquille et le cœur. En utilisant ces résultats, un système couplant un cœur actif et une coquille active peut être aussi imaginé. Suivons par exemple la transition de spin d'une coquille à transition de spin se situant autour d'un cœur actif. Le cœur actif subit une transition de spin induite par la pression. À basse température, la coquille ainsi que le cœur sont dans leur état BS respectif, nous sommes dans le cas 1 de la partie II.3.3.2d) de ce manuscrit. La température de transition de la coquille est plus élevée que celle d'une particule creuse. Lors de la transition de spin de la coquille, celle-ci exerce une dépression sur le cœur. Cette dépression est suffisante pour faire transiter le cœur. Ainsi à haute température, la coquille et le cœur sont dans leur état HS respectif, nous sommes dans le cas 2 de la partie

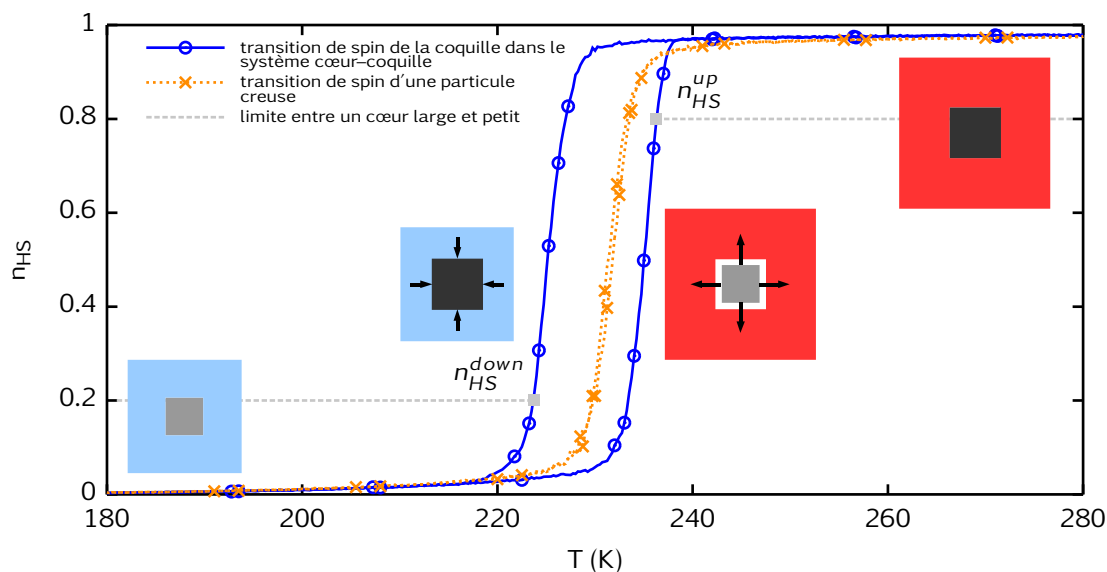


FIGURE II.27 – Synergie entre un cœur et une coquille actifs. Courbes de transition de spin thermique pour des particules creuses (ligne pointillée, croix) et un système cœur-coquille (ligne continue, cercles). Dans le cas du système cœur-coquille, la transition de spin de la coquille induit une variation du paramètre de maille du cœur. La ligne en pointillée grise (sans symbole) montre la limite (définie arbitrairement) à laquelle il y a changement du paramètre de maille du cœur. En dessous de la ligne $r_{cœur}^0 = 6,03 \text{ \AA}$, tandis qu'au dessus $r_{cœur}^0 = 7,37 \text{ \AA}$. Les quatre schémas montrent le système à quatre différentes étapes de la transition. En partant de la gauche et en allant vers la droite, le premier et le quatrième schémas sont les états de basse et haute température. Le deuxième et le troisième montrent les différentes pressions exercées par la coquille sur le cœur dues au désaccord de maille entre le cœur et la coquille.

II.3.3.2d) de ce manuscrit. La température de transition de la coquille n'est pas la même que la température de transition lors du chauffage. Elle est moins élevée que celle d'une particule creuse.

Une courbe de cet exemple est donnée par la figure II.27. Cette courbe à été obtenue par simulation MC. Les étapes de la transition sont décrites par les 4 schémas en insert sur la figure. Pour obtenir une transition de spin du cœur à une valeur de pression seuil, une condition (*ad hoc*) sur l'état de spin du cœur a été ajoutée. Ainsi, le cœur transite de l'état BS vers l'état HS quand la fraction HS de la coquille atteint la valeur seuil de 0,8 ($n_{HS}^{coquille} > n_{haut} = 0,8$). Ensuite, dans le cas où le cœur transite de l'état HS vers l'état BS, la valeur seuil de la fraction HS de la coquille que celle-ci doit atteindre est de 0,2 ($n_{HS}^{coquille} < n_{bas} = 0,2$).

La synergie entre le cœur et la coquille permet de générer une hystérèse dans la courbe de transition de spin thermique. De plus, ce nouveau phénomène de bistabilité peut être modulé par un paramètre accessible pour la conception de nouveaux nano-objets : le paramètre de maille du cœur ou de la coquille.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence le rôle majeur des surfaces/interfaces dans la thermodynamique d'une nanoparticule à transition de spin. La création d'une surface engendre un coût énergétique supplémentaire dans l'énergie interne de la particule qui vient, d'un point de vue thermodynamique, briser l'extensivité du système.

Dans une nanoparticule à transition de spin l'énergie de surface est dépendante de l'état de spin. Nous avons développé un modèle nanothermodynamique cœur-coquille dans lequel les énergies de surface dépendantes de l'état de spin ont été introduites. La différence d'énergie de surface entre les deux états de spin provoque d'importantes modifications dans le comportement de la transition de spin des nanoparticules. Ce phénomène permet de retrouver les divers phénomènes expérimentaux observés dans la transition de spin des nano-objets, c'est à dire une fraction résiduelle à haute et/ou basse température, un déplacement de la température de transition accompagné d'une perte du cycle d'hystérèse. Tout comme la différence d'entropie entre les phases BS et HS est le moteur de la transition de spin thermo-induite, la différence d'énergie de surface entre les états BS et HS est le moteur de la transition de spin induite par la réduction de taille. La taille du système s'apparente aussi à un paramètre intensif, tels que T et P . Plus rigoureusement, nous montrons que ce n'est pas la taille, mais le rapport surface-sur-volume qui est le paramètre pertinent.

Les origines physico-chimiques des énergies de surface sont nombreuses, et les apports énergétiques de chaque phénomène sont fortement intriqués. Dans un premier temps nous avons montré l'impact du défaut de coordination sur les bords d'une nanoparticule sur ses propriétés thermodynamiques. Le manque de voisins provoque une énergie de surface dépendante des propriétés élastiques de la particule. Le système étant plus rigide dans l'état BS, cette énergie de surface possède une dépendance en n_{HS} . La conséquence directe est une perte de l'hystérèse avec un changement de la température de transition. Cependant aucune fraction résiduelle n'apparaît avec la diminution de la taille. Ce phénomène peut être reproduit en ajoutant un terme énergétique additionnel (*ad hoc*) sur les sites de surface. Ce terme énergétique est dépendant de l'état de spin et provoque une fraction résiduelle comme dans le cas du modèle de nanothermodynamique. Cette énergie de surface peut provenir des relaxations ou reconstructions de surfaces, mais aussi du changement des propriétés chimiques de la surface.

Ensuite, les énergies de surface ont été utilisées afin de contrôler l'allure des courbes de transition de spin à l'échelle nanométrique. Au lieu de contrôler l'énergie de surface en elle même, nous avons décidé de jouer sur la forme de la particule afin de moduler le rapport surface-sur-volume. Dans ce but, deux types d'objets originaux ont été étudiés, les nanoparticules creuses et les particules cœur-coquille. En jouant sur la taille du creux, mais aussi sur la déformation localisée autour de l'interface cœur-coquille, nous avons pu

moduler le comportement de la transition de spin de ces nano-objets. Pour aller plus loin un nouveau type de cycle d'hystérèse de transition de spin est proposé, créé à partir d'un système à coquille et cœur actifs en synergie.

Une meilleure connaissance de l'évolution des énergies de surfaces en fonction de la fraction HS permettrait de réaliser des dispositifs nanométriques hautement ajustables. Il est donc nécessaire en perspective de réaliser des études plus approfondies sur l'origine des énergies de surface et de leurs évolutions en fonction de n_{HS} . Notons enfin que le modèle que nous avons développé ne permet pas de retrouver toutes les observations expérimentales (*ex* : réouverture du cycle d'hystérèse à très petite taille). C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier expérimentalement l'évolution des propriétés élastiques des petits objets de complexes de coordination. Cette étude est développée dans le chapitre III de ce manuscrit.

Chapitre III

Élasticité et Coopérativité à l'échelle nanométrique

III.1 Motivations

Ce chapitre se focalise sur le phénomène de coopérativité dans les petites nanoparticules à transition de spin, déjà évoqué dans la partie I.1.4.1 de ce manuscrit. Les origines de la coopérativité dans les matériaux à transition de spin proviennent des interactions élastiques entre les molécules. Cette coopérativité est donc fortement liée aux différents paramètres élastiques des deux phases, caractérisés par la nature des matériaux. Avec la diminution de la taille, les principales études théoriques faites dans le domaine prédisent une perte irrémédiable du caractère coopératif de la transition de spin avec la diminution de la taille. Cette perte est assimilée à une diminution de la quantité de matière, et donc à une diminution des possibilités entre molécules d'interagir. Dans ces approches, une grande inconnue a été négligée : la variation des propriétés physiques de la matière avec la diminution de la taille. Par exemple, une diminution de la taille pourrait conduire à un confinement des phonons (*cf* la partie I.2 de ce manuscrit) dans la particule (création de modes de surface, de respiration ...). D'un point de vue mécanique, la diminution de la taille provoque une augmentation du rapport surface-sur-volume. Ainsi, quand la quantité de matière en surface devient majoritaire, les propriétés de celle-ci deviennent majoritaires. Il est même possible que pour favoriser son énergie la particule se relaxe, ou bien se reconstruise. Ces phénomènes conduiraient à une modification drastique des propriétés élastiques du matériau face à la réduction de la taille. Ainsi ce changement des propriétés de la matière aurait une conséquence non négligeable sur le comportement de la transition de spin des petits objets, et pourrait être une des origines de la bistabilité dans les nanoparticules à transition de spin.

Dans ce but, nous avons essayé d'aller chercher expérimentalement la variation de l'élasticité dans les nanoparticules de coordination, avec et sans transition de spin. Ensuite

ces résultats ont été utilisés dans le modèle nanothermodynamique, afin de voir l'impact du changement de l'élasticité sur la transition de spin des nanoparticules. Pour finir, le modèle spin-phonons anharmonique fut utilisé afin d'essayer de montrer quelles peuvent être les différentes origines du changement de l'élasticité.

III.2 Techniques expérimentales pour l'étude des propriétés élastiques

Cette partie est consacrée à la description des processus expérimentaux utilisés pour la mesure de l'élasticité dans des nanoparticules de coordination. Pour nos études expérimentales nous avons choisi des techniques donnant un accès direct à l'élasticité du matériau. La spectroscopie Mössbauer classique permet de mesurer le déplacement quadratique moyen grâce à l'absorption des rayons γ des atomes de fer en fonction de la température, et d'en déduire la température de Debye du matériau. La spectroscopie Mössbauer inélastique permet quant à elle de remonter à la densité d'états vibrationnels partielle du fer, et de mesurer la vitesse du son dans le matériau (en plus du déplacement quadratique moyen). La spectroscopie Mössbauer permet de mesurer l'élasticité dans les deux états de spin, même si dans le cas de la spectroscopie Mössbauer classique la mesure en température rend difficile la détermination de la température de Debye pour l'état HS. La diffraction des rayons-X sur poudre et sous pression permet de mesurer le volume de la maille élémentaire du cristal en fonction de la pression, et donc de remonter à une valeur du module d'élasticité isostatique. Cependant, la pression favorisant l'état BS, cette technique permet de mesurer seulement le module d'élasticité isostatique de l'état BS.

III.2.1 Spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

III.2.1.1 Principe de base

Dans cette partie, nous allons exposer les principes fondamentaux du fonctionnement de la spectroscopie Mössbauer. Comme son nom l'indique cette spectroscopie est basée sur l'effet Mössbauer, découvert par le physicien du même nom et pour laquelle il reçut le prix Nobel en 1962 [140]. Cette spectroscopie est une technique basée sur l'absorption ou l'émission des rayons γ par la matière. Elle caractérise les transitions nucléaires sans recul.

Quand le noyau émet ou reçoit un rayon γ , une énergie de recul est engendrée. Lors d'une émission, l'énergie du rayon γ émis est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental du noyau E_f et son état excité E_e ($E_0 = E_e - E_f$) à laquelle on soustrait l'énergie perdue lors du recul du noyau E_R : $E_\gamma = E_0 - E_R$. Dans le cas d'une réception, l'énergie du rayon γ vaut $E_\gamma = E_0 + E_R$. Le profil du pic d'absorption est de type

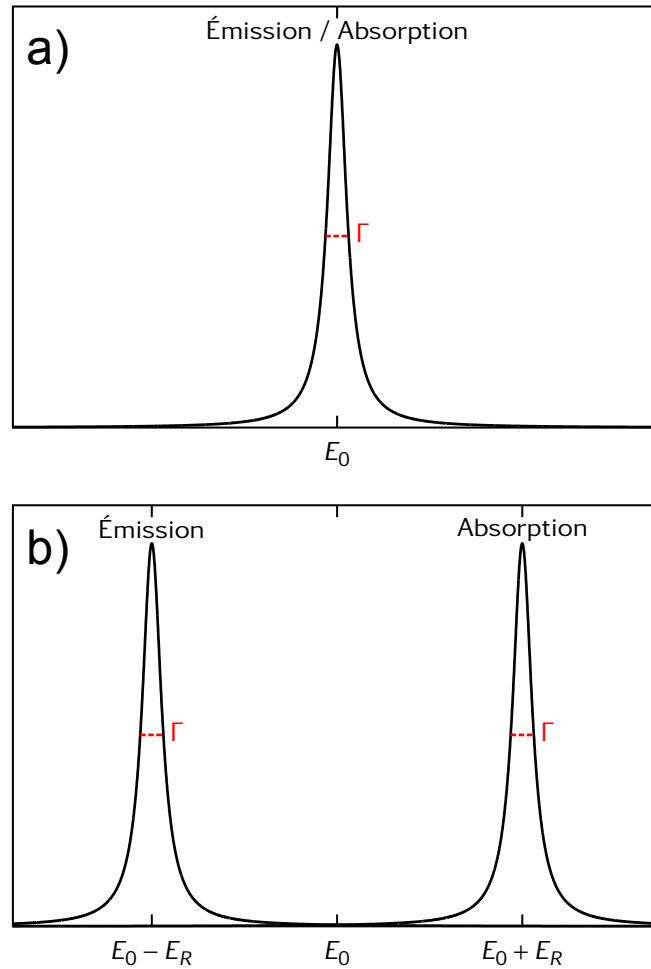


FIGURE III.1 – Raies d'émission et d'absorption d'un spectre de rayons γ sans recul du noyau (a) et avec recul du noyau (b).

Lorentzien, centré autour de E_γ avec une largeur à mi-hauteur Γ liée à la durée de vie de l'état excité τ_e par l'inégalité : $\Gamma \times \tau_e \geq \hbar$. Ainsi lorsqu'il n'y a pas de recul de noyau, le recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission est total (voir figure III.1 a)). Pour $E_R \gg \Gamma$ (voir figure III.1 b)), il n'existe aucun recouvrement entre les deux raies. Dans le cas d'un recouvrement trop faible ou inexistant, l'observation du phénomène de l'absorption résonnante devient difficile ou impossible. La figure III.1 montre que pour observer ce phénomène, il est nécessaire de diminuer l'énergie de recul du noyau ($E_R \rightarrow 0$). Seul l'état solide, de par les fortes liaisons interatomiques, permet de fortement diminuer les énergies de recul des noyaux. L'effet Mössbauer n'est par conséquent pas observable (ou difficilement) dans les états liquide et gazeux.

Pour un atome libre, la majeure partie de l'énergie du rayonnement γ se transforme en énergie de recul du noyau. Dans le cas d'un atome dans un réseau cristallin, l'atome peut absorber un rayon γ sans avoir à subir de recul. Cependant, les liaisons interatomiques autorisent l'atome à vibrer autour de sa position d'équilibre, et cette vibration peut se

propager le long du cristal, donnant lieu à la création d'un quanta de vibration appelé phonon. Ainsi, dans le cas d'une diffusion inélastique d'un rayon γ un phonon peut être créé. L'énergie de recul sera non nulle, il n'y aura pas d'effet Mössbauer. En général, dans le cas E_R faible, seule une fraction f des nuclei ne subira aucun recul et sera sondée par la spectroscopie Mössbauer, c'est la partie où il n'y a pas création de phonon (diffusion élastique : "zéro-phonon"). La fraction f , appelée facteur de Lamb-Mössbauer dépend du vecteur d'onde du rayonnement γ et du déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$ des atomes du matériau [26] :

$$f = \exp\left(-k^2 \langle x^2 \rangle\right) \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas d'un traitement classique des vibrations de la matière à l'état solide, l'énergie potentielle moyenne $\langle E_{pot} \rangle$ pour un atome de masse M dans un cristal vibrant à une fréquence ω s'écrit :

$$\langle E_{pot} \rangle = \frac{M\omega^2 \langle x_\omega^2 \rangle}{2} \quad (\text{III.2})$$

avec $\langle x_\omega^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen pour une fréquence ω .

D'après le théorème du Viriel, l'énergie totale moyenne pour un mode de vibration vaut :

$$\langle E_\omega \rangle = M\omega^2 \langle x_\omega^2 \rangle \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas d'un traitement de mécanique quantique, l'énergie d'un mode de vibration ω pour un phonon dans un cristal s'écrit :

$$\langle E_\omega \rangle = \left(n_\omega + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (\text{III.4})$$

avec n_ω le nombre d'occupation moyen des phonons peuplant l'état énergétique $\hbar\omega$.

Les phonons sont des quasi-particules, qui peuvent sous certaines conditions être assimilées à des bosons. Ils suivent donc une statistique de Bose-Einstein et par conséquent n_ω s'écrit :

$$n_\omega = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{III.5})$$

Finalement le déplacement quadratique moyen pour un mode de vibration peut être écrit de la manière suivante :

$$\langle x_\omega^2 \rangle = \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{M\omega} \quad (\text{III.6})$$

Le déplacement quadratique moyen est ensuite calculé en réalisant la moyenne des $\langle x_\omega^2 \rangle$, grâce à la densité d'états vibrationnels du système $g(\omega)$. Le nombre de modes de vibration

est de $3N$ pour un cristal de N atomes, ainsi :

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N \quad (\text{III.7})$$

Nous avons donc :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \langle x_\omega^2 \rangle g(\omega) d\omega \quad (\text{III.8})$$

Dans le cadre de l'approximation de Debye la fonction $g(\omega)$ est remplacée par une densité d'états proportionnelle à ω^2 . L'intégrale sur la densité d'états se fera jusqu'à une fréquence de coupure ω_D , limitant le nombre de modes de vibrations à $3N$. Cette fréquence de Debye peut être écrite sous une forme de température en utilisant la relation suivante :

$$\omega_D \hbar = \Theta_D k_B \quad (\text{III.9})$$

avec Θ_D la température de Debye.

En utilisant les équations (III.1) et (III.8), et en se plaçant dans l'approximation de Debye, on obtient finalement :

$$f = \exp \left(-\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} d\alpha \right] \right) \quad (\text{III.10})$$

avec $\alpha = (\hbar\omega)/(k_B T)$.

Dans le cas d'atomes de fer, on a $6E_R/k_B = 136 \text{ K}$. Des solutions analytiques du facteur Lamb-Mössbauer sont possibles dans les approximations hautes ($\Theta_D \ll T$) et basses ($\Theta_D \gg T$) températures. On obtient :

Approximation hautes températures

Approximation basses températures

$$f_{HT} = \exp \left(-\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2} \right) \quad (\text{III.11}) \quad f_{BT} = \exp \left(-\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\pi T}{\Theta_D} \right)^2 \right] \right) \quad (\text{III.12})$$

Le pic d'absorption Lorentzien est normalement centré autour de l'énergie correspondant à la différence énergétique entre les deux états excités du noyau. Cependant la pénétration du nuage électronique dans le noyau conduit à des interactions électrostatiques entre les charges électroniques et celles du noyau. Le rayon quadratique moyen des charges nucléaires va être modifié et engendrer une modification de l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. De plus la densité électronique autour du noyau sera dépendante de l'état d'excitation du noyau. Il en résulte une énergie d'absorption E_A différente de l'énergie d'émission E_S . Comme le montre la figure III.2 a) la raie d'absorption Mössbauer sera décalée d'une valeur $\delta = E_A - E_S$. Ce phénomène est connu sous le nom de déplacement isomérique.

Dans son état fondamental la répartition des charges du noyau est sphérique. Ce-

pendant dans l'état excité la densité des charges du noyau est répartie de manière non uniforme. Ce phénomène donne lieu à un nouvel effet, l'interaction quadripolaire électrique. Il entraîne une levée de dégénérescence du niveau excité, visible sur le spectre Mössbauer par le dédoublement de la raie d'absorption autour de la différence d'énergie entre les deux états du noyau. Un exemple est donné par la figure III.2 b).

Un dernier cas d'augmentation du nombre de raies d'absorption peut être observé. Il résulte des interactions hyperfines magnétiques, c'est à dire un couplage du moment magnétique dipolaire du noyau avec le champ magnétique effectif vu par le noyau. Dans ce cas, l'état fondamental et l'état excité subiront une levée de dégénérescence. La figure III.2 c) montre l'exemple d'une interaction magnétique Zeeman, avec la multiplication des raies d'absorption Mössbauer.

III.2.1.2 Spectroscopie Mössbauer classique : absorption élastique (“zéro-phonons”)

Afin de réaliser le spectre d'absorption de rayon γ en énergie d'un matériau, il est nécessaire d'utiliser une source émettant des rayons γ de différentes énergies. La réalisation de cette source consiste à prendre une source radioactive monochromatique, et à la positionner sur un dispositif mobile à vitesse variable. Le changement de la vitesse de la source permet de modifier la longueur d'onde du rayonnement γ par effet Doppler. Les spectres

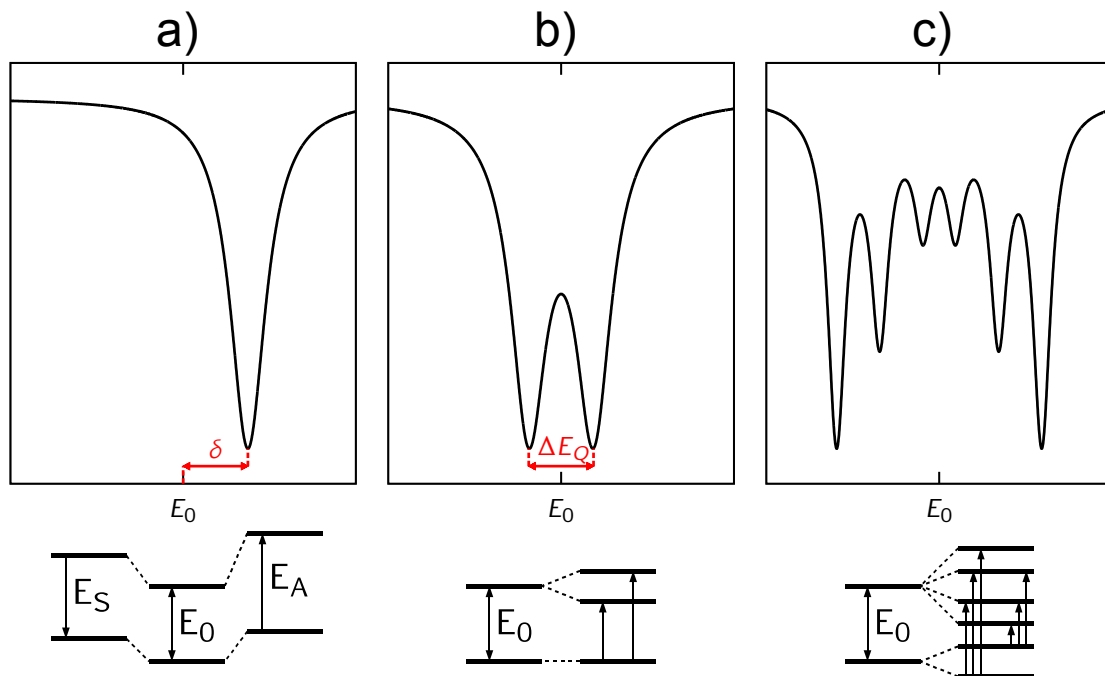
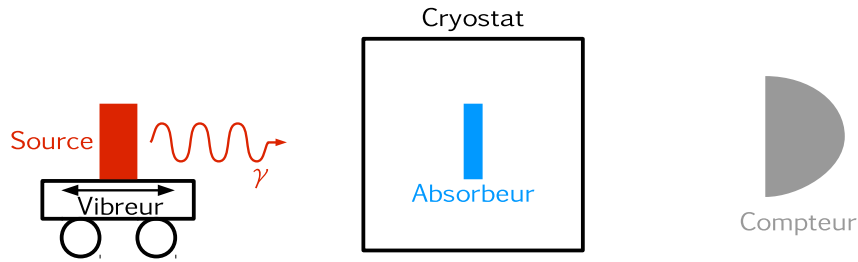


FIGURE III.2 – Spectres d’absorptions Mössbauer montrant les effets de déplacement isomérique (a), de couplage quadripolaire (b), et d’interaction magnétique de type Zeeman (c).

FIGURE III.3 – Schéma du dispositif d'absorption des rayons γ par effet Mössbauer.

Mössbauer obtenus expérimentalement sont donc tracés par convention en fonction de la vitesse ($mm.s^{-1}$) de la source. La gamme d'absorption des rayons γ par les échantillons dépend de la nature du matériau. Ainsi chaque atome sujet à l'effet Mössbauer se voit associer une source. Dans notre cas, nous avons étudié les spectres Mössbauer d'atomes de fer. Seul l'isotope 57 du fer est visible par la spectroscopie Mössbauer, cependant à l'état naturel celui-ci n'est présent qu'à seulement 2 %, le reste étant l'isotope 56. Au ^{57}Fe est associé comme source radioactive le ^{57}Co . Comme le montre le schéma de la figure III.3, l'échantillon est placé dans un cryostat à Azote ou Hélium liquide, afin de contrôler l'environnement et la température de l'échantillon.

La figure III.4 montre l'exemple d'un spectre Mössbauer expérimental de bleu de Prusse $Fe_4[Fe(CN)_6]$ massif. Cet échantillon possède deux types de centres fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} , associés respectivement au singulet et au doublet [141]. Pour des matériaux non enrichis en ^{57}Fe , le temps d'acquisition d'un spectre Mössbauer dépend de la nature du matériau et du pourcentage de fer, et peut varier de quelques heures à plusieurs jours.

Comme vu précédemment la fraction d'atome ne subissant pas de recul peut être calculée à l'aide des propriétés vibrationnelles de la matière, et dépend aussi de la température. L'aire d'un spectre expérimental dépend de la fraction f et de l'épaisseur de l'échantillon. On a $A_{courbe} \approx C_{te}f$, avec A_{courbe} l'aire sous la courbe du spectre expérimental et C_{te} une constante. En utilisant cette relation et la relation (III.10), on obtient :

$$\ln(A) \approx \ln(C_{te}) - \frac{3E_R}{2k_B\Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} d\alpha \right] \quad (III.13)$$

En étudiant la variation de l'aire sous la courbe des spectres expérimentaux en fonction de la température, il est possible d'obtenir une valeur de la température de Debye du matériau. La figure III.5 a) montre des ajustements de courbes expérimentales de spectres Mössbauer de bleu de Prusse massif à différentes températures. On remarque qu'avec l'augmentation de la température l'absorption est de plus en plus faible. En effet, à basse température l'agitation thermique étant moins importante le système est plus rigide et la fraction d'atomes ne subissant pas de recul est augmentée. La figure III.5 b) montre le logarithme de l'aire sous la courbe des différents spectres en fonction de la température.

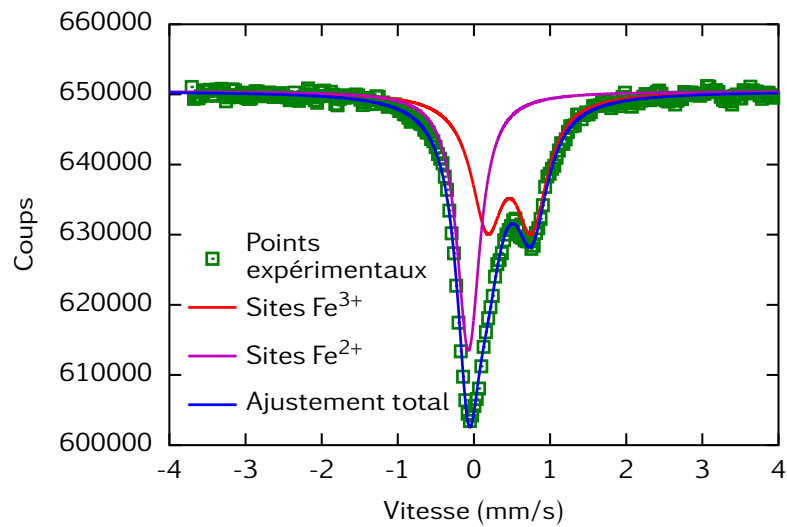


FIGURE III.4 – Spectre d'absorption Mössbauer expérimental d'un échantillon de bleu de Prusse massif à 80 K , traçant le nombre de coups de photon γ en fonction de la vitesse de la source. Les carrés verts représentent les points expérimentaux. Dans ce spectre est identifié un singulet et un doublet représentant respectivement les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [141].

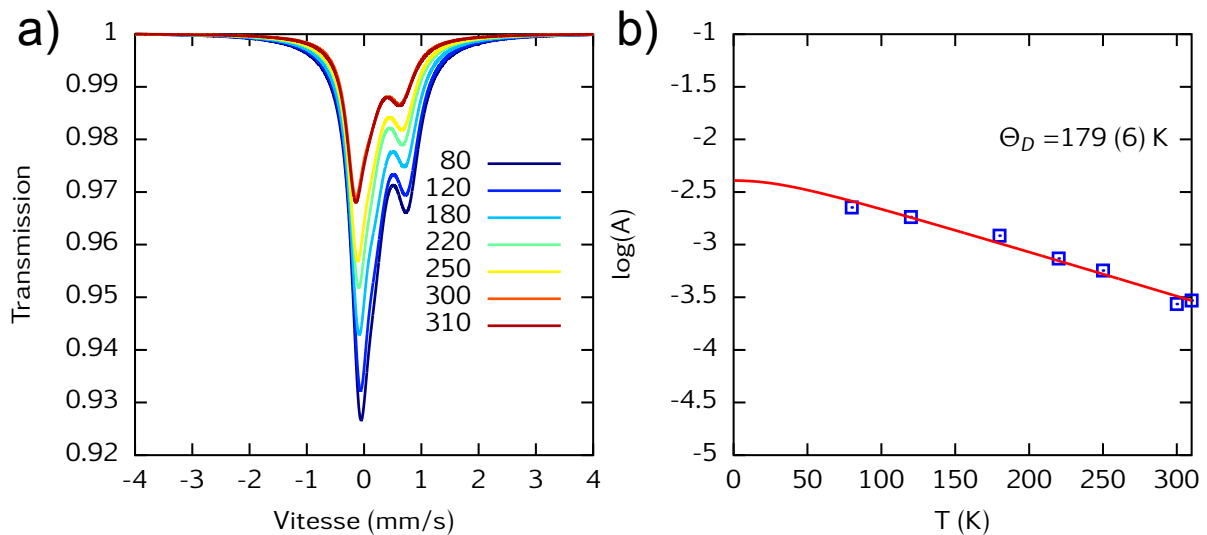


FIGURE III.5 – a) Ajustement des spectres Mössbauer normalisés de bleu de Prusse massif pour différentes températures. b) Représentation semi-logarithmique des aires sous la courbe des spectres de a) en fonction de la température, ajustées avec l'équation (III.13).

En utilisant la relation (III.13), la température de Debye du bleu de Prusse est extraite de ces données expérimentales et donne : $\Theta_D^{\text{bleu de Prusse}} = 179 \pm 6 \text{ K}$. La température de Debye est liée à l'élasticité du matériau. En effet la température de Debye peut s'écrire de la manière suivante [142] :

$$\Theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left(\frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3} \left(\frac{BV_0}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

avec V_0 le volume de la maille, m la masse atomique, et B le module d'élasticité isostatique.

III.2.1.3 Spectroscopie Mössbauer inélastique : Diffusion inélastique nucléaire

L'étude de l'absorption des photons γ par des noyaux nucléaires ne subissant aucun recul est un processus de diffusion élastique de la lumière pour une certaine énergie de photons. Par exemple l'énergie des photons pour exciter des noyaux de ^{57}Fe est de $E_\gamma = 14,4 \text{ keV}$. La quantité de noyaux effectuant cette transition est définie par le facteur f . Cependant, le reste des noyaux a la possibilité de subir un processus d'absorption non-résonnante, c'est à dire une diffusion inélastique des rayons γ . Dans ce cas, il y a absorption ou émission de photons ayant une énergie $E_\gamma \neq 14,4 \text{ keV}$, accompagnée de la création ou l'annihilation de phonons. Lors du processus de diffusion l'énergie et la quantité de mouvement sont conservées. Donc, pour la diffusion inélastique, l'énergie du phonon créé est de $E_\gamma - 14,4 \text{ keV}$, avec $14,4 \text{ keV}$ l'énergie absorbée par le noyau de fer par effet Mössbauer. Ce processus est appelé diffusion inélastique nucléaire (en anglais « nuclear inelastic scattering : NIS »). La gamme énergétique du rayonnement γ pour la création et l'annihilation de phonons couvre une plage de quelques centaines de meV . Ainsi l'observation de ce phénomène ne peut pas se réaliser avec le dispositif vu précédemment pour deux raisons principales. La première est que pour atteindre cette gamme d'énergie par effet Doppler, la vitesse de la source doit atteindre les milliers de m.s^{-1} . La deuxième est la faible intensité de la source radioactive de ^{57}Co . Ce processus de diffusion inélastique demande un flux de photons important, c'est pourquoi les dispositifs expérimentaux ne peuvent être réalisés que dans des synchrotrons. Les photons d'énergie $E = 14,4 \text{ keV}$ sont dans ce cas produits par des transitions électroniques, nous parlerons plus de rayons γ mais de rayons-X. Les synchrotrons possédant les lignes de lumière avec de tels équipements sont au nombre de trois : l'ESRF (synchrotron européen, France), l'APS (État-Unis), et SPring-8 (Japon).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait des mesures de diffusion inélastique nucléaire sur la ligne de lumière ID18 de l'ESRF. Un schéma de l'expérience est montré dans la figure III.6. La source synchrotron de l'ESRF permet d'obtenir un flux de photons suffisant pour l'expérience. De plus, la longueur d'onde du faisceau lumineux est contrôlée

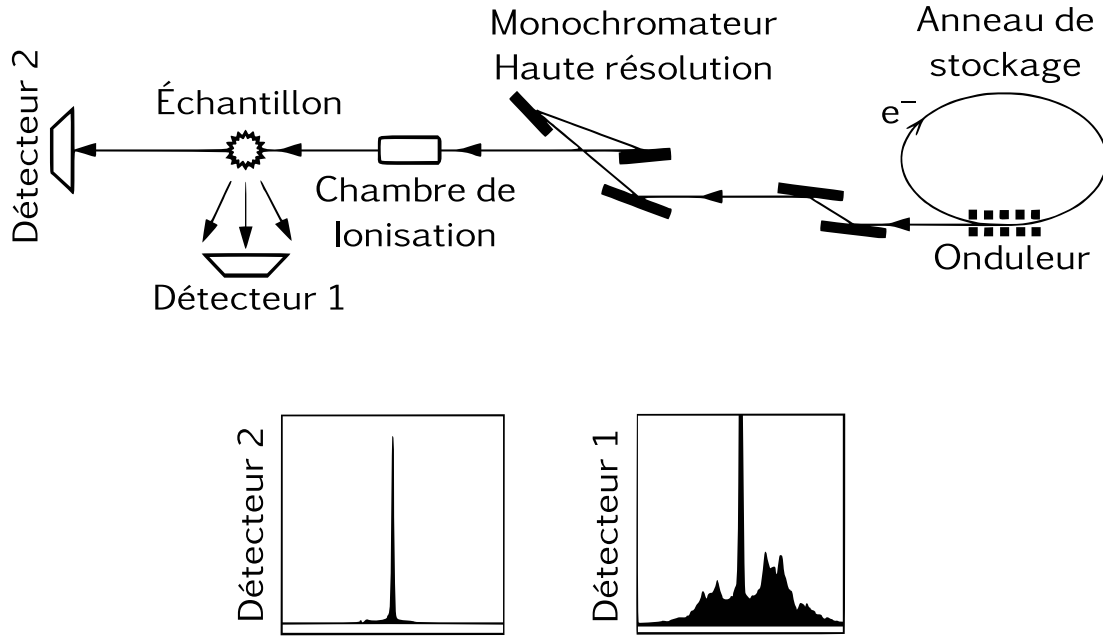


FIGURE III.6 – Dispositif expérimental de la ligne ID18 de l'ESRF pour une mesure de diffusion inélastique nucléaire, traduit de la référence [143].

avec une grande précision grâce à un monochromateur haute résolution. Les photons sont envoyés sur l'échantillon. Le spectre en transmission est observé sur le détecteur 2 et correspond à la fonction instrumentale. Le détecteur 1 est placé proche de l'échantillon afin de récolter les photons ayant subi un processus d'absorption élastique et inélastique. Un exemple de spectre NIS pour le composé $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ est donné par la figure III.7 (figure venant de l'article de A. I. Chumakov *et al* [144]).

Il a été montré que la probabilité normalisée de l'absorption nucléaire d'un photon $W(E)$ peut être écrite de la manière suivante [143, 145] :

$$W(E) = f \left(\delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \right) \quad (\text{III.15})$$

où $\delta(E)$ représente l'absorption nucléaire sans création de phonons, et $S_n(E)$ représente l'absorption inélastique accompagnée de la création de n phonons.

Pour la création d'un phonon, nous avons la relation suivante :

$$S_1(E) = \frac{\tilde{g}(|E|)E_R}{E(1 - \exp(-\beta E))} \quad (\text{III.16})$$

où $\tilde{g}(|E|)$ représente la densité d'états vibrationnels du cristal en fonction de l'énergie.

$$\int_0^{+\infty} \tilde{g}(E)dE = \frac{1}{3N} \int_0^{+\infty} g(E)dE = 1 \quad (\text{III.17})$$

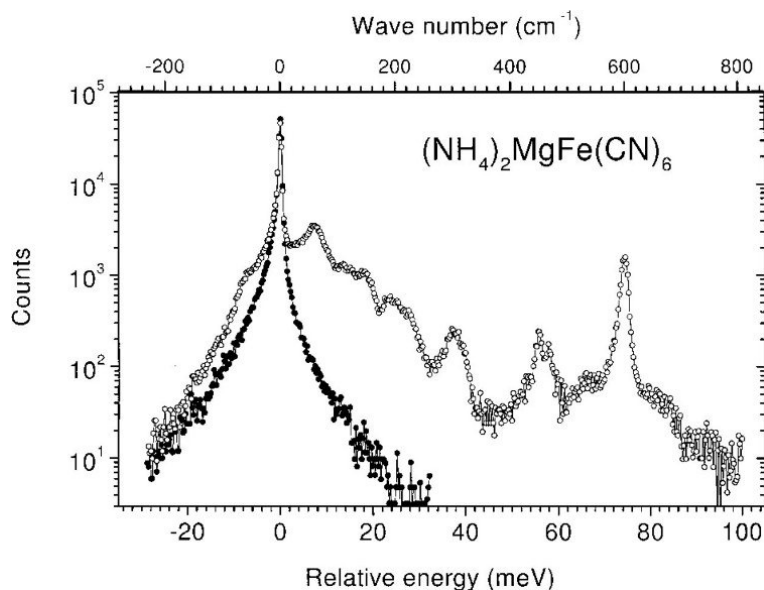


FIGURE III.7 – Exemple d'un spectre en énergie de l'absorption nucléaire inélastique (détecteur 1) pour le composé de $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (cercles vides) [144]. Les cercles pleins représentent la fonction instrumentale du spectromètre (détecteur 2).

L'absorption de n phonons suit la récurrence suivante :

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(\epsilon) S_{n-1}(E - \epsilon) d\epsilon \quad (\text{III.18})$$

Pour remonter à la densité d'états vibrationnels, il est donc nécessaire d'obtenir à partir du spectre expérimental la fonction d'absorption de 1 phonon. L'intensité du spectre obtenu est proportionnelle à la probabilité normalisée de l'absorption nucléaire [146] :

$$I(E) = C_{ste}^{matériau} W(E) \quad (\text{III.19})$$

La constante $C_{ste}^{matériau}$ reliant $I(E)$ et $W(E)$ est dépendante de la nature, de la quantité et de la forme de l'échantillon étudié. La première règle des sommes de Lipkin permet la normalisation du spectre sans pour autant connaître la constante $C_{ste}^{matériau}$. Le premier moment du spectre en énergie normalisé vaut [147] :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E W(E) dE = E_R \quad (\text{III.20})$$

On a donc :

$$C_{ste}^{matériau} = \frac{1}{E_R} \int_{-\infty}^{+\infty} I(E) E dE \quad (\text{III.21})$$

Il en résulte :

$$W(E) = I(E) \frac{E_R}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(E) E dE} \quad (\text{III.22})$$

En enlevant la fonction instrumentale au spectre d'absorption total du rayonnement γ , il ne reste plus que le spectre d'absorption inélastique $I_{in}(E)$. Le facteur Lamb–Mössbauer peut être obtenu grâce à la relation suivante :

$$1 - f = \frac{1}{C_{ste}^{matériau}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{in}(E) dE \Rightarrow f = 1 - \frac{1}{C_{ste}^{matériau}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{in}(E) dE \quad (\text{III.23})$$

Il est ensuite possible de réaliser une déconvolution de $W(E)$, à l'aide d'une transformée de Fourier, afin d'extraire seulement $S_1(E)$, et donc la densité d'états $g(E)$ [148]. Cette densité d'états est une densité d'états vibrationnels partielle, ne mesurant que les modes de vibrations associés aux atomes de fer et de leur environnement.

Le traitement des données est réalisé à l'aide de codes Fortrans fournis par la ligne de lumière ID18 de l'ESRF. La description de l'algorithme est faite dans la citation [148] et un exemple de densité d'états normalisée $\tilde{g}(E)$ est donné en figure III.8.

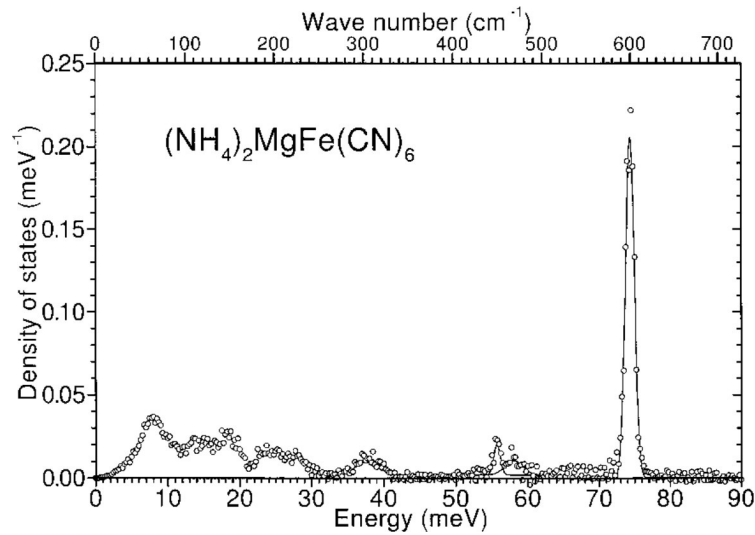


FIGURE III.8 – Exemple d'une densité d'états vibrationnels (VDOS) pour le composé de $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (cercle vide) [144], obtenue après traitement des données NIS de la figure III.7.

La densité d'états vibrationnels apporte beaucoup d'information sur les propriétés physiques du matériau. Il est par exemple possible d'extraire le déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$ (à partir de la fraction de Lamb–Mössbauer), l'énergie interne du système par élément u_N , l'entropie vibrationnelle par élément $s_{N,vib}$, la capacité calorifique à volume constant C_V , ou même la vitesse de propagation du son dans le matériau. Ces quantités sont calculées comme suit (avec $E = \hbar\omega$) :

$$u_N = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} E \frac{\exp(\beta E) + 1}{\exp(\beta E) - 1} \tilde{g}(E) dE \quad (\text{III.24})$$

$$s_{N,vib} = 3k_B \int_0^\infty \left[\frac{\beta E \exp(\beta E) + 1}{2 \exp(\beta E) - 1} - \ln(\exp(\beta E/2) - \exp(-\beta E/2)) \right] \tilde{g}(E) dE \quad (\text{III.25})$$

$$C_V = 3k_B \int_0^\infty \frac{(\beta E)^2 \exp(\beta E)}{(\exp(\beta E) - 1)^2} \tilde{g}(E) dE \quad (\text{III.26})$$

III.2.2 Diffraction des rayons-X sur poudre sous haute pression

III.2.2.1 Principe de base

Les rayons-X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 10^{-11} et 10^{-8} mètre. Lorsque la matière est bombardée par des rayons-X, les nuages électroniques autour des noyaux atomiques absorbent les photons incidents, ce qui induit un déplacement du nuage électronique. Ces oscillations provoquent une ré-émission de photons à la même fréquence (diffusion Thomson). Les longueurs d'ondes du faisceau de rayon-X sont du même ordre de grandeur que la distance interatomique de la matière. Ainsi en interagissant avec la matière ces ondes peuvent engendrer des interférences constructives et destructives. Pour des matériaux cristallins les interférences suivent un certain schéma, et les interférences constructives sont vues sur les clichés de diffraction comme pics de diffraction. Le positionnement de ces pics est défini par la loi de Bragg qui est la suivante :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{III.27})$$

avec λ la longueur d'onde des rayons-X, d_{hkl} la distance interréticulaire qui est la distance la plus courte entre deux plans cristallographiques définis par leurs indices de Miller (hkl), et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

III.2.2.2 Expérience de diffraction sur poudre

Une poudre se définit en cristallographie comme un échantillon polycristallin (formé d'un grand nombre de micro et nano cristallites). Les cristallites sont orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres, et chaque cristallite est une entité monocristalline diffractable. La disposition aléatoire des cristallites donne lieu à un cliché de diffraction bien spécifique en anneau. Un exemple de cliché de diffraction du bleu de Prusse (structure cubique [149]) est donné par la figure III.9 a). Les cercles intenses du cliché de diffraction représentent les pics de Bragg de la structure cristalline et satisfont la relation de Bragg (équation (III.27)). Afin d'obtenir la courbe de diffraction en fonction de l'angle de déviation 2θ , le cliché est traité à l'aide du programme *fit2D*, qui a été réalisé à l'ESRF. La figure III.9 b) représente une courbe de diffraction de bleu de Prusse après traitement du logiciel *fit2D*.

Le positionnement des pics donnent des informations sur la structure cristalline de

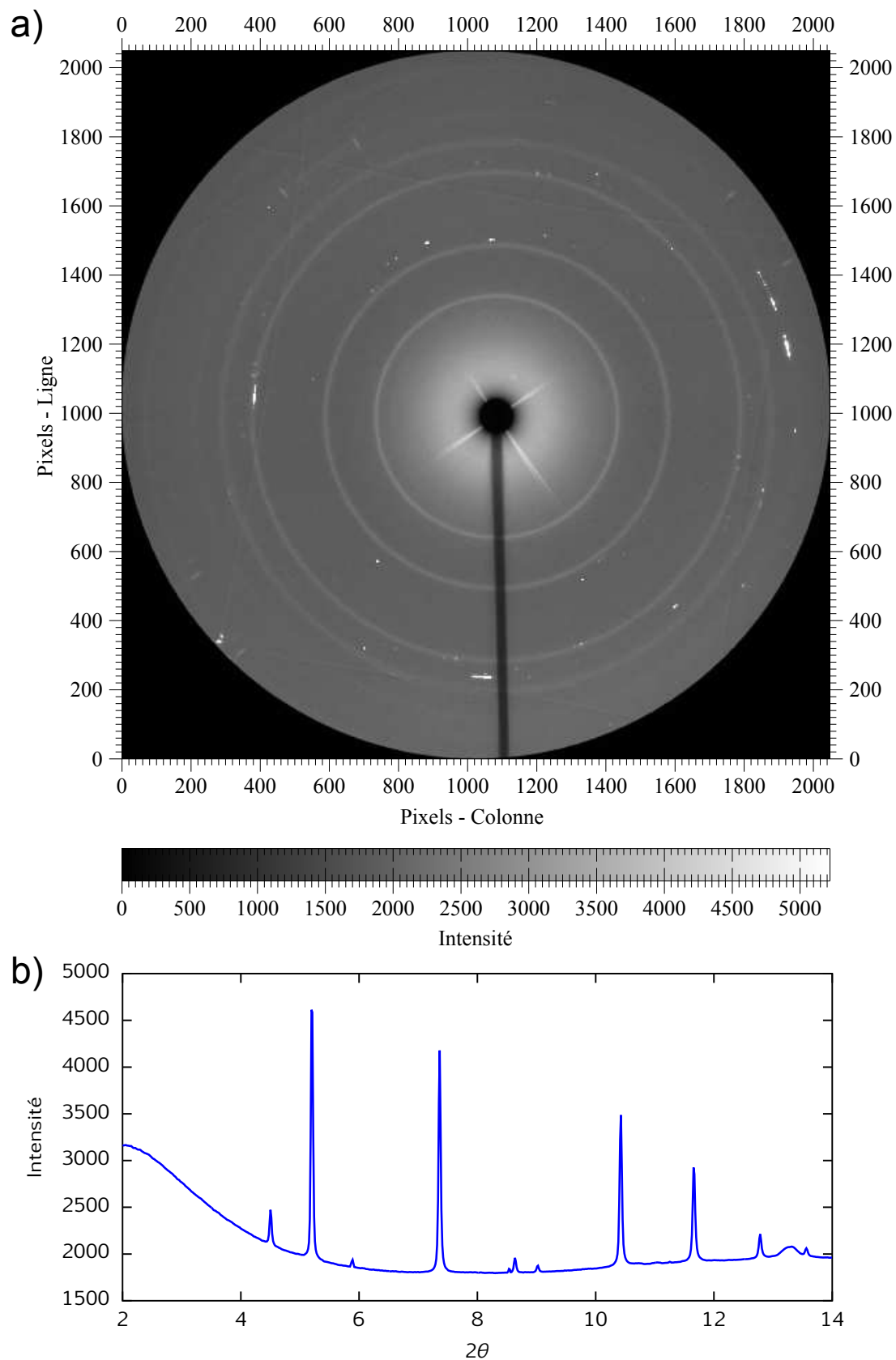


FIGURE III.9 – a) Cliché de diffraction des rayons-X réalisé sur un échantillon de bleu de Prusse micro-cristallin au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSYCHÉ à une longueur d'onde $\lambda = 0.477\text{\AA}$. b) Cliché de diffraction en fonction de 2θ après traitement avec le programme *fit2D*.

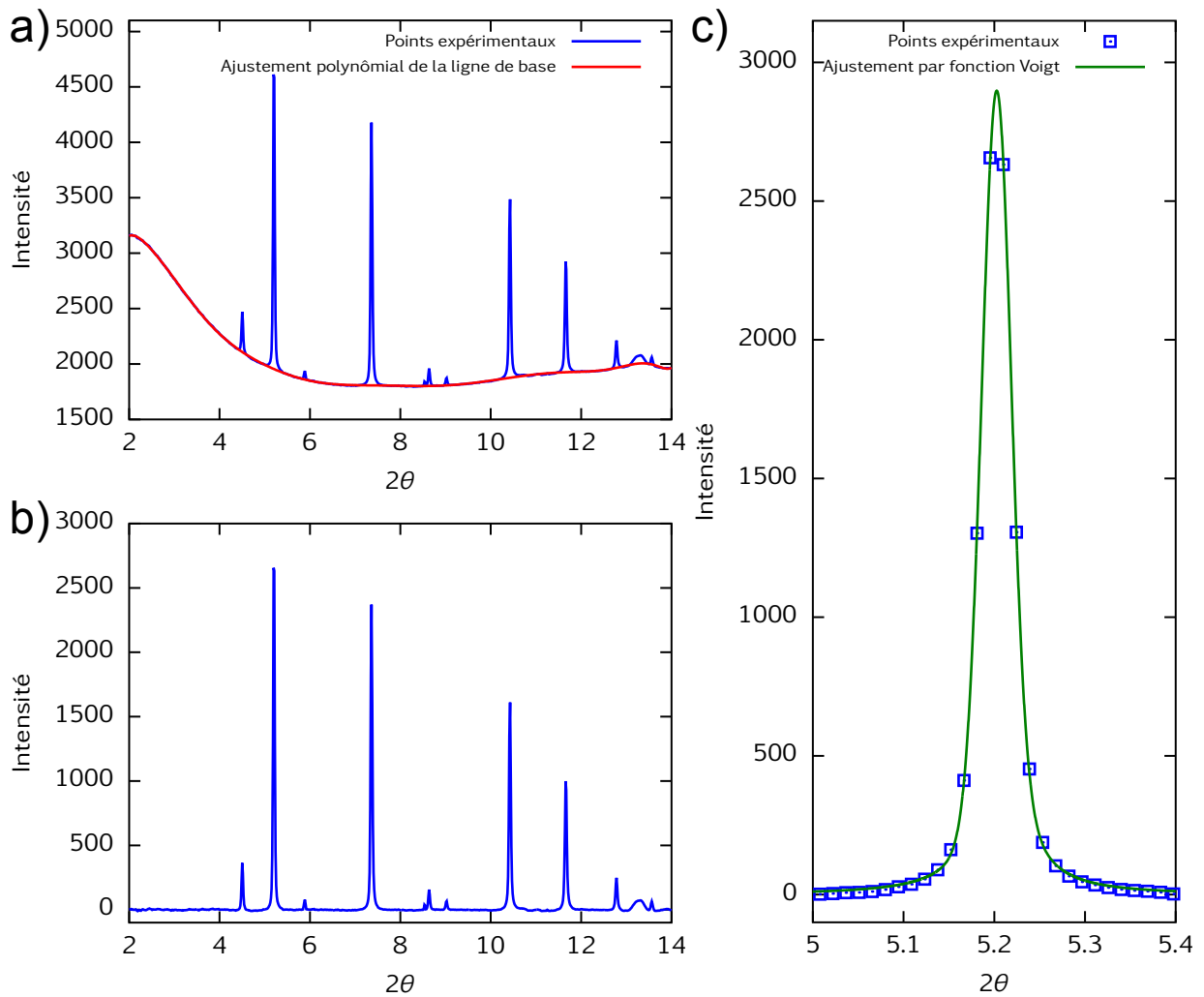


FIGURE III.10 – a) Courbe de diffraction expérimentale, avec ajustement de la ligne de base par un polynôme de degrés 6. b) Courbe de diffraction après soustraction de la ligne de base. c) Ajustement d'un pic de diffraction par une fonction Voigt.

l'échantillon étudié. Pour obtenir une valeur précise de la position des pics, il est nécessaire tout d'abord de supprimer la ligne de base du diffractogramme, et ensuite de réaliser un ajustement des pics de diffractions. J'ai développé un programme en langage *GNU octave*, afin d'ajuster la ligne de base à l'aide d'un polynôme, puis d'ajuster les différents pics de diffraction à l'aide d'une fonction Voigt. L'exemple de l'ajustement de la ligne de base est montré dans la figure III.10 a). Après soustraction, la courbe de diffraction devient la courbe de la figure III.10 b). Il est alors possible de réaliser un ajustement de chaque pic de diffraction par une fonction Voigt. Cette fonction est la somme d'une lorentzienne (forme naturelle des pic de diffraction) et d'une gaussienne (déformation du pic expérimental lorentzien par les instruments de mesure). La figure III.10 c) montre l'ajustement d'un pic de diffraction par une fonction Voigt, d'où il est possible d'extraire la position du maximum du pic et la largeur à mi-hauteur.

III.2.2.3 Paramètre de maille et module d'élasticité

Pour une maille cubique la distance interréticulaire est directement liée au paramètre de maille a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III.28})$$

Ainsi en mesurant la position du demi angle de déviation, il est possible grâce à l'équation (III.27) de retrouver le paramètre de maille a .

L'expérience réalisée au synchrotron SOLEIL, sur la ligne PSYCHÉ, est une expérience de diffraction poudre sous haute pression. L'échantillon poudre est placé à l'intérieur de deux enclumes en diamant au milieu d'un joint d'étanchéité. À l'intérieur de cette chambre est aussi positionné un rubis. Le pic de fluorescence du rubis suit une loi linéaire en fonction de la pression [150], si bien que le pic de fluorescence permet de connaître la pression à l'intérieur de la chambre. Afin d'exercer une pression isostatique sur l'échantillon, un liquide ou un gaz inerte est introduit dans la chambre, servant à transmettre la pression.

Le suivi du paramètre de maille en fonction de la pression donne une information sur les propriétés élastiques du matériau. En effet, dans une maille cubique, le volume de la maille V_0 est directement lié au paramètre de maille a :

$$V_0 = a^3 \quad (\text{III.29})$$

En utilisant la définition du module d'élasticité isostatique (I.70) et la relation (III.29), le module d'élasticité isostatique peut alors s'écrire en fonction du paramètre de maille :

$$B = -\frac{a}{3} \frac{\partial P}{\partial a} \quad (\text{III.30})$$

Il est même possible, grâce aux équations (III.27) et (III.28), d'écrire B pour un matériau

de maille cubique en fonction de la position du pic de diffraction, cela donne :

$$B = \frac{\tan(\theta)}{3} \frac{\partial P}{\partial \theta} \quad (\text{III.31})$$

En considérant un module d'élasticité isostatique dépendant de la pression $B(P)$, et en utilisant la relation (I.70), il est possible de trouver une équation d'état générale du volume en fonction de la pression $V_0(P)$.

$$V_0(P) = V_0(0) \exp \left(- \int_0^P \frac{dP}{B(P)} \right) \quad (\text{III.32})$$

Dans l'approximation d'un petit changement de volume sous une faible pression, il est possible de réaliser un développement limité de $B(P)$ autour de la pression nulle. $B(P)$ peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$B(P) \approx B_0 + B'_0 P \quad (\text{III.33})$$

Dans cette approximation l'équation (III.32) a une solution analytique, connue sous le nom de l'équation d'état de Murnaghan :

$$V_0(P) = V_0(0) \left[1 + P \left(\frac{B'_0}{B_0} \right) \right]^{-1/B'_0} \quad (\text{III.34})$$

Dans certains cas l'approximation de $B(P)$ décrite par la relation (III.33) n'est pas suffisante. Il est donc nécessaire d'aller jusqu'au polynôme de degrés 2, dans le développement limité de $B(P)$. Un polynôme de degrés 2 permet toujours d'obtenir une solution analytique pour l'équation (III.32). Cependant, dans le cas d'un développement limité à l'ordre 3 (ou supérieur) de $B(P)$ en P , aucune solution analytique de l'équation (III.32) n'est possible. Afin de contourner ce problème, et de ne pas être limité par la valeur du degré du polynôme de $B(P)$, nous avons développé un code en *GNU octave*. Le programme permet l'ajustement d'une courbe $V_0(P)$ expérimentale par la relation (III.32) avec une relation de $B(P)$ désirée, par une méthode des moindres carrés non linéaire. Ainsi nous ne sommes pas limités à un ajustement de la courbe $V_0(P)$ par un développement limité de $B(P)$ en P à l'ordre 2.

À partir des mesures expérimentales de $V_0(P)$ réalisées grâce à la diffraction sous pression, nous pouvons remonter au module d'élasticité isostatique de notre matériau pour la gamme de pressions mesurée.

III.3 Effets de taille sur l'élasticité des Nano-Matériaux de Coordination

III.3.1 Analogues de bleu de Prusse de type $M_3[Fe(CN)_6]_2$

III.3.1.1 Présentation du composé

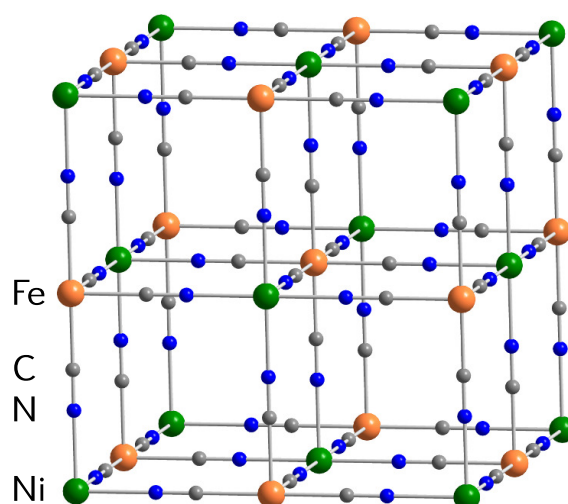


FIGURE III.11 – Schéma de la structure de l'analogue de bleu de Prusse $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les propriétés élastiques et vibrationnelles de deux types de matériaux de coordination. Le premier type de matériau choisi est celui des analogues de bleu de Prusse de type $M_3[Fe(CN)_6]_2$ (voir figure III.11), avec M pouvant être du Ni, du Cu, et dans le cas du bleu de Prusse classique $Fe_4[Fe(CN)_6]$. Ce matériau ne montre pas de transition de spin, c'est un composé modèle. En effet les mesures d'élasticité et de température de Debye que nous allons réaliser, se font par une variation de la pression ou de la température (excepté la spectroscopie Mössbauer inélastique). La transition de phase rendra donc l'étude de l'élasticité en fonction de la taille plus complexe. De plus, ces matériaux ont une structure cristalline cubique. Les échantillons ont été synthétisés dans le groupe du professeur Yannick Guari de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Leurs techniques de synthèse a permis de réaliser des échantillons composés de nanoparticules d'analogue de bleu de Prusse, de tailles contrôlées, enrobées dans une matrice de polyéthylène glycol (PEG). Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par spectroscopie Raman, infrarouge, Mössbauer et par EDX, TEM, diffraction des rayons-X (voir annexe C). Les mesures par microscopie électronique TEM, exposées dans la figure III.12, ont permis la caractérisation de la taille des nanoparticules.

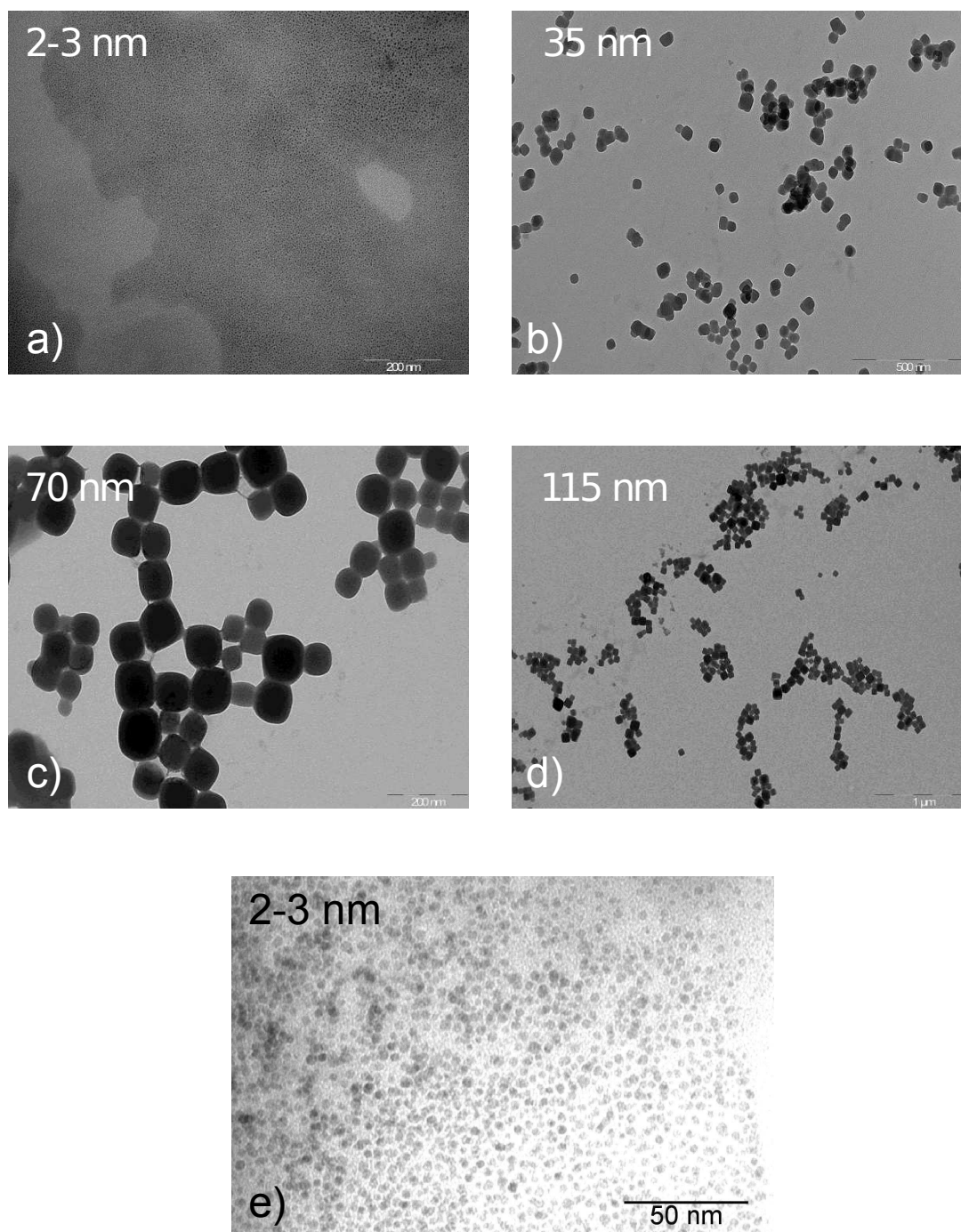


FIGURE III.12 – Images de microscopie électronique à transmission (MET) pour les nanoparticules du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ dont les tailles sont de 2-3 nm (a), 35-37 nm (b), 70 nm (c) et 115 nm (d), et du composé de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pour la taille de 2-3 nm (e).

III.3.1.2 Mesures Mössbauer classique

La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe permet d'obtenir des informations sur l'environnement du fer dans le matériau. Des spectres Mössbauer enregistrés à 80 K sont montrés sur la figure III.13. Les valeurs des ajustements sont données dans le tableau III.1. Pour les échantillons de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, respectivement les figures III.13 b) et c), seules deux tailles sont comparées : les très petites (≈ 2 nm) et le matériau massif. Les spectres pour les deux différentes tailles sont fortement similaires pour l'échantillon de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, il y a le doublet pour le Fe^{3+} et le singlet pour le Fe^{2+} . Dans l'échantillon de $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, le matériau massif montre un doublet représentant le Fe^{3+} . Cependant pour de très petites tailles le doublet est écranté par un singlet. Ce phénomène est identique pour le composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. On remarque que sur l'échantillon de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ composé de nanoparticules de ~ 37 nm, le singlet commence à apparaître. Ce singlet indique une réduction de l'ion Fe^{3+} vers l'ion Fe^{2+} . La proportion de l'aire du singlet pour l'échantillon de 37 nm et de 3 nm de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ indique que cette réduction s'est effectuée au niveau de la surface. Ces échantillons sont des systèmes cœur-coquille, où les atomes de cœur ont des propriétés physico-chimiques différentes des atomes de la coquille.

Pour caractériser les propriétés élastiques de ces matériaux, une analyse en taille de

Spectre	Doublet				Singlet		
	EQ (mm.s^{-1})	δ (mm.s^{-1})	Γ (mm.s^{-1})	Aire (%)	δ (mm.s^{-1})	Γ (mm.s^{-1})	Aire (%)
NiFe							
2 nm	1.01 (4)	-0.17 (2)	0.43 (6)	21.8	-0.035 (2)	0.407 (9)	78.2
37 nm	0.939 (5)	-0.082 (2)	0.454 (8)	94.5	0.06 (1)	-0.40 (5)	5.5
70 nm	0.866 (5)	-0.096 (2)	0.478 (7)	100*	0*	0*	0*
115 nm	0.883 (4)	-0.099 (2)	0.435 (6)	100*	0*	0*	0*
Bulk	0.881 (5)	-0.097 (3)	0.473 (7)	100*	0*	0*	0*
FeFe							
Bulk	0.582 (8)	0.466 (8)	0.512 (9)	56.4	-0.071 (2)	0.37 (3)	43.6
2 nm	0.561 (7)	0.474 (7)	0.512 (8)	67.1	-0.106 (2)	0.38 (3)	32.9
CuFe							
Bulk	0.820 (4)	-0.083 (2)	0.485 (6)	100*	0*	0*	0*
2 nm	0.49 (4)	-0.05 (4)	0.40 (6)	24.5	-0.022 (8)	0.36 (5)	75.5

TABLE III.1 – Paramètres d'ajustement des spectres de Mössbauer ^{57}Fe pour les composés d'analogues de bleu de Prusse (voir figure III.13). Les déplacements isomériques (δ) ont pour référence celui du fer métallique à température ambiante. EQ définit l'éclatement quadripolaire du doublet. Γ représente la largeur à mi-hauteur. Les valeurs avec un astérisque sont fixées pendant la procédure d'ajustement. Les chiffres entre parenthèse représentent l'erreur faite sur l'ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés.

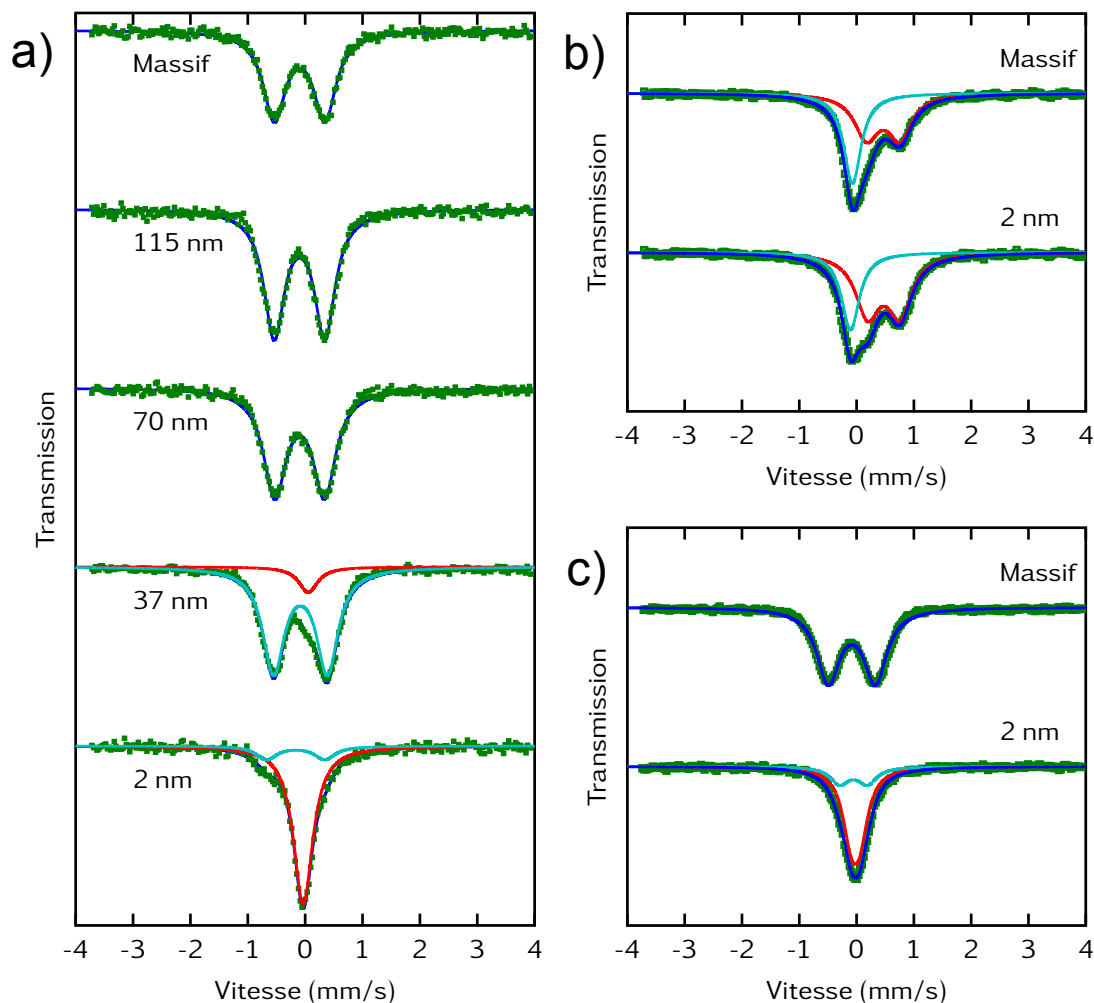


FIGURE III.13 – Spectres Mössbauer à 80 K pour différents composés avec des tailles de particules différentes. a) Spectres Mössbauer de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ pour des tailles de particules de 2 nm, 37 nm, 70 nm, 115 nm, et composé massif. b) Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pour des tailles de particules de 2 nm et composé massif. c) Spectres Mössbauer de $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ pour des tailles de particules de 2 nm et composé massif.

la température de Debye a été réalisée, avec la technique décrite dans la section III.2.1.2. Le résultat est donné par les figures III.14, pour lesquelles il est possible d'observer une exaltation de la température de Debye à très petite taille. Comme l'indique l'équation (III.14), la température de Debye est proportionnelle au carré du module d'élasticité isostatique. Dans les matériaux à transition de spin, une augmentation de la rigidité implique une augmentation de la coopérativité du matériau ($\Gamma \propto B$). Ainsi, l'une des origines possibles de l'existence de cycles d'hystérèses observés dans les très petits objets à transition de spin de coordination pourrait être due à l'exaltation de la température de Debye à très petite taille.

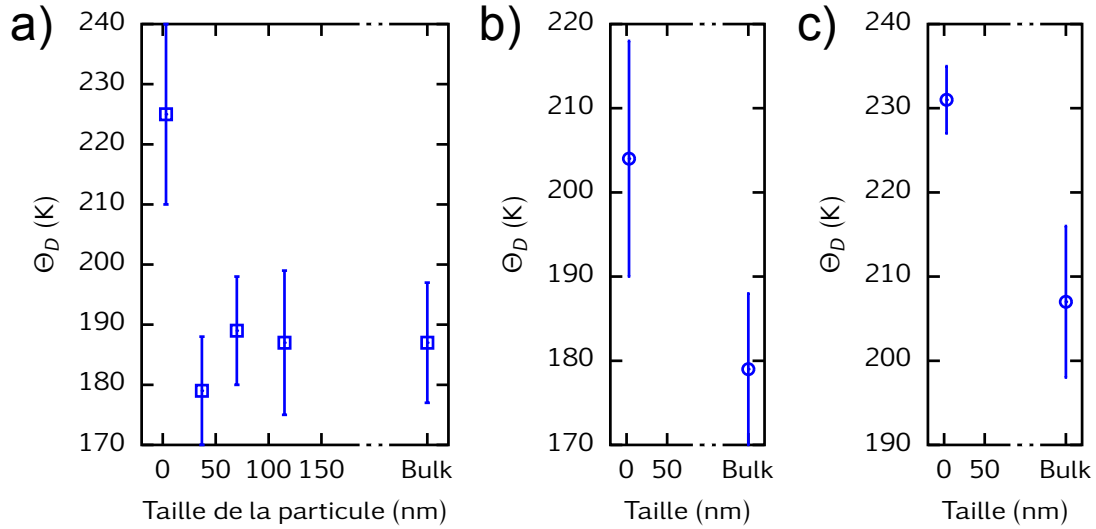


FIGURE III.14 – Températures de Debye en fonction de la taille pour les composés de Ni₃[Fe(CN)₆]₂ (a), Fe₄[Fe(CN)₆] (b) et Cu₃[Fe(CN)₆]₂ (c).

III.3.1.3 Mesures de Mössbauer inélastique (NIS)

Le Mössbauer inélastique permet d'accéder à davantage d'informations sur les propriétés mécaniques et vibrationnelles des matériaux.

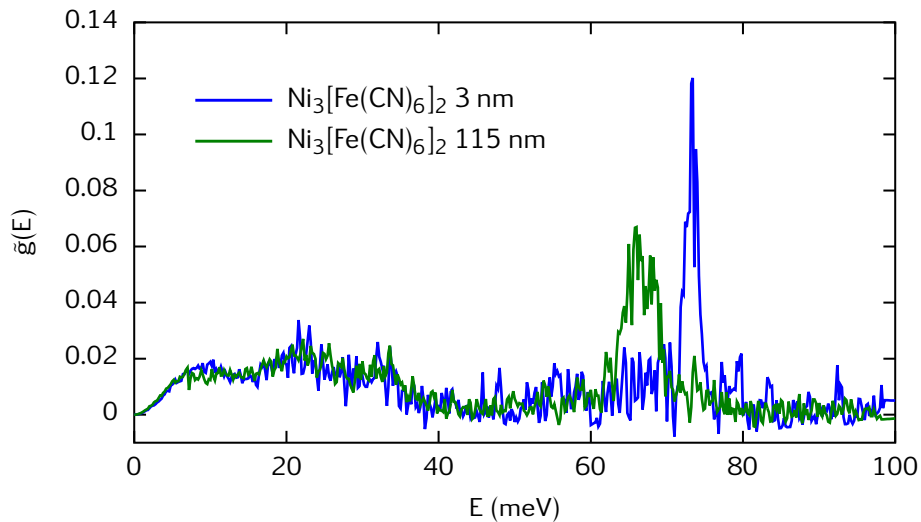


FIGURE III.15 – Densités d'état vibrationnelles normalisées de l'analogue de bleu de Prusse de Ni₃[Fe(CN)₆]₂ pour des nanoparticules de 3 nm et 115 nm.

La figure III.15 montre les densités d'état vibrationnelles normalisées pour les nanoparticules de 3 nm et 115 nm de l'échantillon de Ni₃[Fe(CN)₆]₂. Les modes optiques des nanoparticules de 3 nm et 115 nm, respectivement de 73 meV et 66 meV, représentent un mode vibrationnel d'élongation [144]. Les différentes valeurs thermodynamiques et vibrationnelles extraites du traitement des données du spectre d'absorption inélastique

$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		3 nm	115 nm
Facteur Lamb-Mössbauer	f	0,579	0,555
Déplacement carré moyen	$\langle x^2 \rangle$	0,0308 Å ²	0,0337 Å ²
Énergie interne par atome	u_N	100,1 meV	97,0 meV
Chaleur spécifique	C_V	2,26 k_B	2,33 k_B
Entropie par atome	$s_{N,vib}$	2,57 k_B	2,65 k_B

TABLE III.2 – Propriétés thermodynamiques et vibrationnelles extraites de l'expérience de Mössbauer inélastique dont le résultat est présenté en figure III.15.

du rayonnement γ sont données dans le tableau III.2. Le facteur Lamb-Mössbauer des petites nanoparticules est supérieur à celui des particules de 115 nm, de plus le déplacement carré moyen est quant à lui inférieur pour les 3 nm par rapport aux 115 nm. Tout ceci indique que les petites particules de 3 nm sont plus rigides que les grandes de 115 nm. Une autre valeur pertinente, permettant la caractérisation de l'élasticité du matériau, est la vitesse du son moyenne $\langle v_{son} \rangle$ dans le solide. Cette valeur donne des informations sur la propagation des phonons dans le matériau. À basse énergie la vitesse de propagation

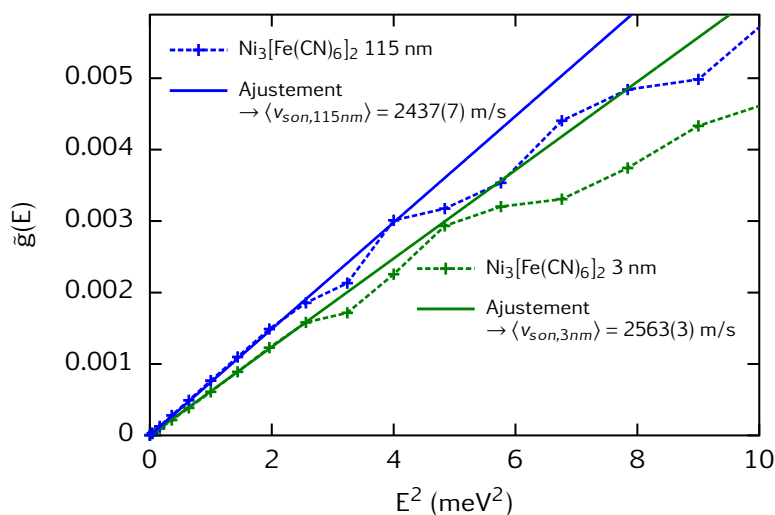


FIGURE III.16 – Densité d'états vibrationnels normalisée et tracée en fonction de l'énergie au carré pour deux échantillons d'analogue de bleu de Prusse de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: particules de 3 nm (courbes bleues) et 115 nm (courbes vertes). L'ajustement de la courbe entre 0 et 2 meV² par une fonction affine permet le calcul de la vitesse du son à l'aide de l'équation (III.35).

du son dans le matériau peut être obtenue de la manière suivante [144, 151] :

$$\tilde{g}(E) = \frac{\tilde{m}}{m} \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3 \langle v_{son} \rangle^3} E^2 \quad (\text{III.35})$$

avec \tilde{m} et m qui représentent respectivement la masse de l'atome résonnant et la masse totale des atomes de la maille élémentaire.

La figure III.16 montre l'ajustement de $\tilde{g}(E)$ avec l'équation (III.35), permettant le calcul de la vitesse de propagation du son dans des nanoparticules d'analogue de bleu de Prusse. Le paramètre V_0 des particules a été calculé à l'aide des clichés de diffraction qui seront exposés dans la section III.3.1.4. Pour un matériau ayant une même structure cristalline, une vitesse du son plus élevée indique une rigidité supérieure. En accord avec le facteur Lamb-Mössbauer et le déplacement quadratique moyen, la vitesse du son est nettement supérieure dans les petites nanoparticules.

Cette étude confirme l'étude effectuée avec la spectroscopie Mössbauer classique, indiquant une exaltation de l'élasticité à petite taille dans les composés d'analogues de bleu de Prusse.

III.3.1.4 Diffraction des rayons-X sous pression sur poudre

Les mesures de diffraction X ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSYCHÉ. La transmission de la pression dans la chambre de la cellule de pression est réalisée grâce à un mélange liquide éthanol-méthanol-eau. Ces mesures permettent de mesurer le paramètre de la maille élémentaire du cristal.

Le composé massif d'analogue de bleu de Prusse réduit, avec un couple de métaux Ni^{II}-Fe^{II}, a été également étudié dans le but de le comparer avec les petites nanoparticules de 3 nm. Les mesures Raman, FTIR et Mössbauer montrent des caractérisations fortement similaires entre les deux échantillons. Ceci confirme la réduction de la surface des particules de Ni₃[Fe(CN)₆]₂ de Ni^{II}-Fe^{III} à Ni^{II}-Fe^{II}.

La figure III.17 montre les différentes courbes de diffraction des échantillons d'analogue de bleu de Prusse. Pour être sûr de la reproductibilité du résultat, l'expérience en pression a été réalisée deux fois sur l'échantillon des nanoparticules de 3 nm. La similitude entre les spectres (positionnement des pics identique) montre que la structure cristalline est la même pour tous les échantillons. La largeur des pics pour les échantillons de matériaux massifs montrent un certain désordre dans l'échantillon. En effet, le nombre de défauts cristallins est l'un des nombreux paramètres ayant une influence sur la largeur des pics. La courbe de diffraction des nanoparticules de 115 nm montre une diminution du nombre de défauts par rapport au matériau massif. En diminuant la taille les pics de diffraction s'élargissent. Ceci vient de l'augmentation du désordre dans la structure cristalline, et de la diminution de la taille de domaines cohérents. La prédominance de la surface dans

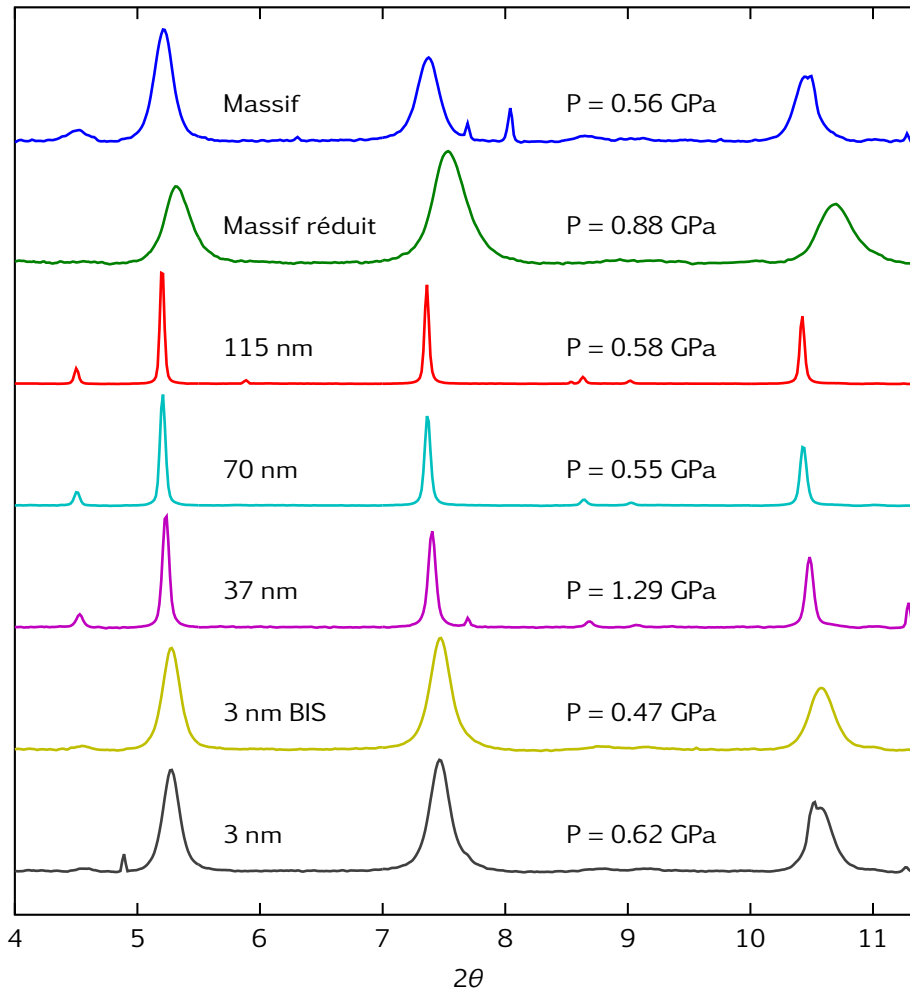


FIGURE III.17 – Courbes de diffraction X des échantillons de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, réalisées à une longueur d'onde de $0,477 \text{ \AA}$ au synchrotron SOLEIL.

les petits objets participe de manière importante à ce désordre. Le premier pic intense représente la direction cristallographique $[200]$, le second pic intense représente quant à lui la direction cristallographique $[220]$ (*cf* [149]). En utilisant le positionnement de ces pics en 2θ et l'équation (III.28), le paramètre de la maille élémentaire peut être retrouvé à partir de cette expérience. La figure III.18 montre le paramètre de maille des différents échantillons, pour une pression de l'ordre de la pression atmosphérique. Une nette différence entre les paramètres de maille des deux matériaux massifs est observée, avec un matériau $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ plus compact que le matériau $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Les nanoparticules de grandes tailles présentent un paramètre de maille identique à celui du matériau massif du $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Les paramètres de maille des petites particules et des intermédiaires auraient tendance à converger vers la valeur du paramètre de maille du matériau $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, sans pour autant jamais l'atteindre.

Comme vu dans la section III.2.2.3, le module d'élasticité isostatique peut être mesuré en suivant l'évolution du paramètre de la maille élémentaire en fonction de la pression. Les paramètres de maille des différents échantillons en fonction de la pression sont représentés

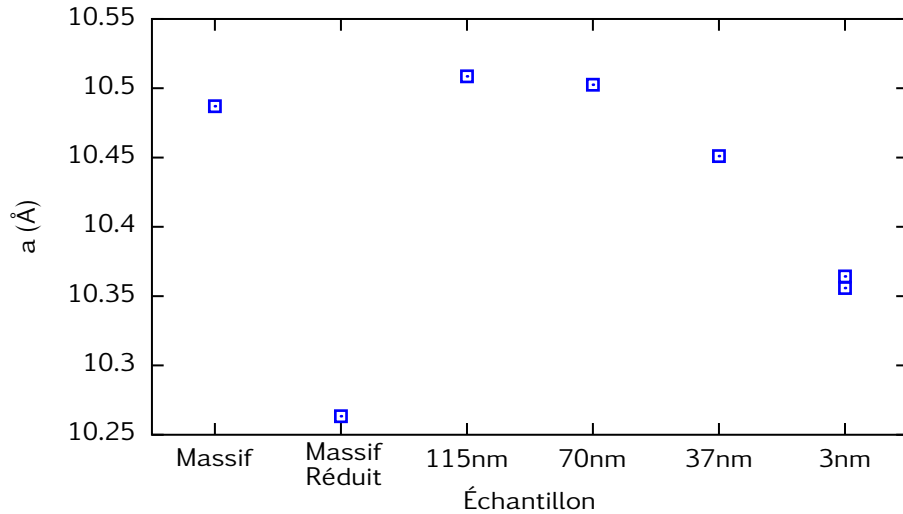


FIGURE III.18 – Paramètre de la maille élémentaire cristalline pour les différents échantillons d'analogues de bleu de Prusse.

sur la figure III.19. Les échantillons de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ massif et contenant les particules de 115 nm, 70 nm et 37 nm ont une variation de leurs paramètres de maille similaire. Le comportement du paramètre de maille des particules de 3 nm se rapproche plus du matériau massif réduit. La figure III.20 montre un exemple de l'évolution des courbes de diffraction avec la variation de la pression exercée sur les nanoparticules de 115 nm. On remarque avec l'augmentation de la pression un élargissement des pics de diffraction, accompagné d'une asymétrie de plus en plus importante.

Afin de comparer la rigidité des différents échantillons, les courbes de la figure III.19

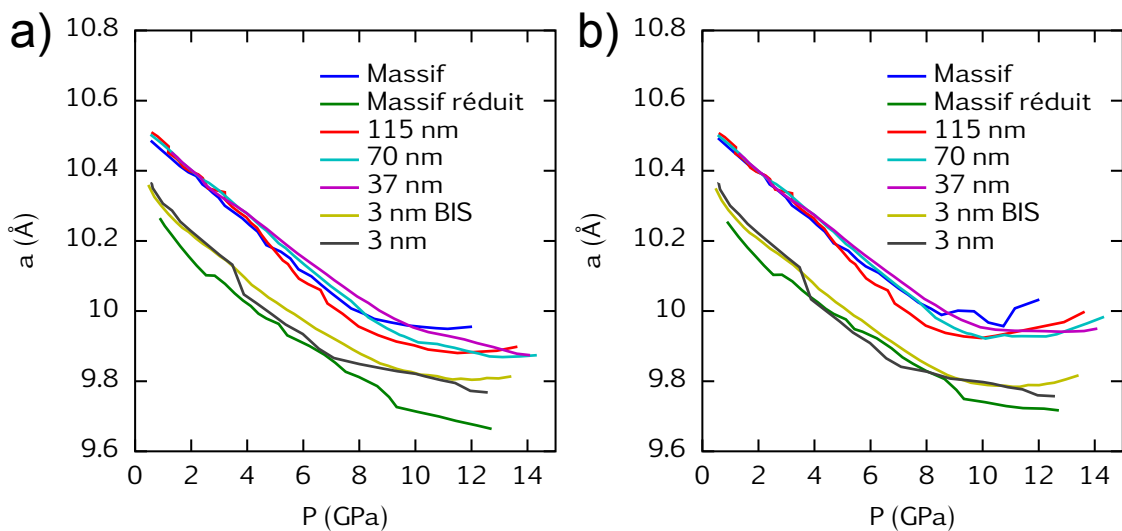


FIGURE III.19 – Paramètre de la maille élémentaire cristalline pour les différents échantillons d'analogues de bleu de Prusse en fonction de la pression, calculés avec les indices de Miller [200] (a) et [220] (b).

sont ajustées à l'aide de la relation (III.32). Les figures III.21 a), c) et e) montrent l'évolution du paramètre de la maille élémentaire en fonction de la pression pour respectivement les nanoparticules de 115 nm, 70 nm et 3 nm. L'évolution du paramètre de maille avec l'augmentation de la pression est inhabituelle. En effet au-dessus de 4 GPa, une discontinuité de la courbe semble émerger. De plus au-dessus de 8–9 GPa une nette différence entre les courbes des pics [200] et [220] apparaît, indiquant un changement de la structure cristalline du matériau. L'ajustement réalisé pour le calcul du module d'élasticité isostatique vient confirmer ces hypothèses. Le module d'élasticité isostatique ne sera pas le même si l'ajustement est fait entre 0 et 4 GPa, et 0 et 8 GPa. Cette évolution inhabituelle du paramètre de maille en fonction de la pression peut provenir d'une pression exerçant diverses contraintes sur l'échantillon (pression non-isostatique) ou du liquide transmetteur de pression. Le milieu transmetteur subit au-dessus de 8–10 GPa une transition de phase liquide–solide. D'un autre côté, le liquide utilisé comme milieu transmetteur et l'échan-

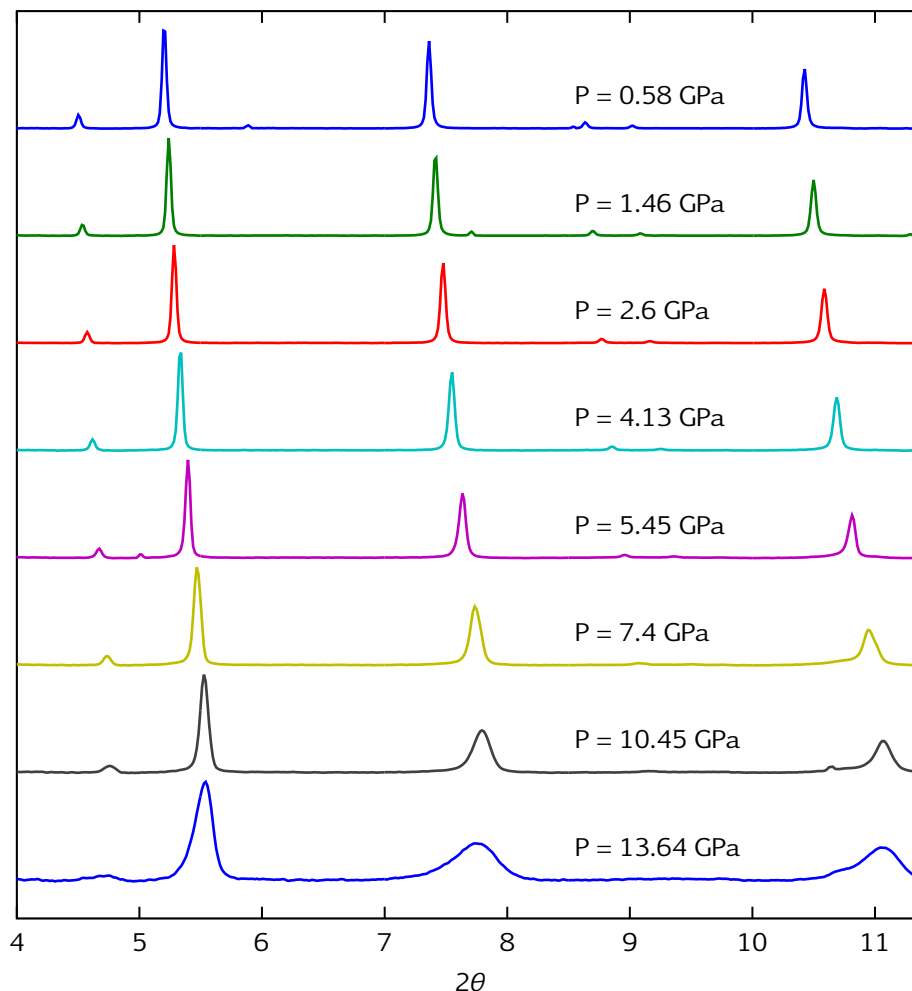


FIGURE III.20 – Courbes de diffraction pour différentes pressions de l'échantillon des nanoparticules de 115 nm de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, réalisées à une longueur d'onde de 0,477 Å au synchrotron SOLEIL.

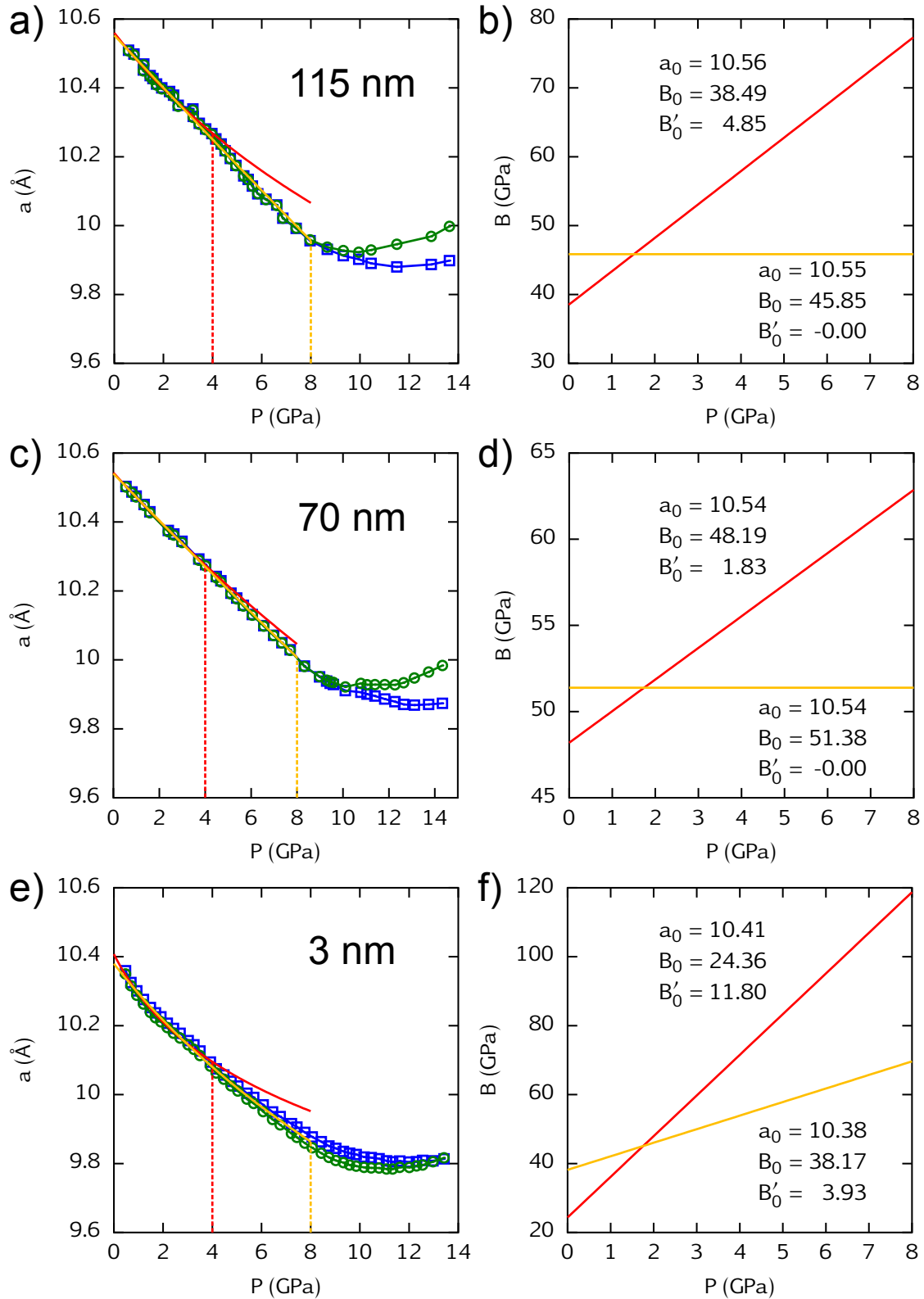


FIGURE III.21 – Paramètre de la maille élémentaire calculé à partir du pic [200] (carrés bleus) et [220] (ronds verts) en fonction de la pression, pour les nanoparticules de 115 nm (a), 70 nm (c) et 3nm (e), accompagné de deux ajustements allant de 0 à 4 GPa (rouge) et de 0 à 8 GPa (jaune). Module d'élasticité isostatique en fonction de la pression pour les nanoparticules de 115 nm (b), 70 nm (d) et 3nm (f), pour les deux ajustements rouge et jaune.

tillon pourraient être incompatibles. En effet, les analogues de bleu de Prusse sont des matériaux poreux, ayant une sensibilité à l'eau et aux alcools. On pourrait imaginer qu'en exerçant une pression, des molécules du milieu transmetteur rentreraient dans les pores de l'échantillon à partir d'une pression seuil. Cela aurait pour conséquences, une modification de la structure de l'échantillon (peut être irréversible) et/ou une application non isotrope de la pression autour des particules. Afin de vérifier cela, des études complémentaires en diffraction sous pression sur poudre et en spectroscopie Raman sous pression seront réalisées. Le liquide transmetteur sera remplacé par un gaz transmetteur de pression inerte, ou un sel solide.

Cette expérience n'a donc pas pu apporter de nouvelles informations sur l'élasticité des nanoparticules. Cependant elle a apporté de nouvelles informations sur la structure du composé avec la mesure du paramètre de maille, et son évolution avec la taille. Cette expérience conforte l'idée d'une réduction en surface des nanoparticules d'analogues de bleu de Prusse.

III.3.2 Clathrate de Hofmann $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

III.3.2.1 Présentation du composé

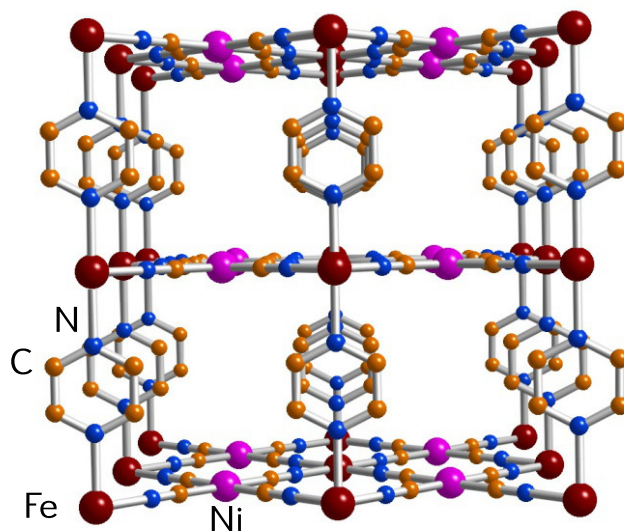


FIGURE III.22 – Schéma de la structure du clathrate de Hofmann $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Dans le cadre de la synthèse d'une série de tailles de nanoparticules ayant un environnement comparable, la taille minimale des nanoparticules de type clathrate de Hofmann synthétisées était de 8 nm [97]. Les observations sur ce composé, déjà évoquées dans ce manuscrit, sont une perte de la coopérativité, une diminution de la température de transition et une augmentation de la fraction résiduelle HS. Comme déjà mentionné précédemment, de très petites nanoparticules de même type ont été synthétisées dans des

conditions chimiques différentes [99], donnant lieu à un surprenant cycle d'hystérèse dans la courbe de transition de spin thermique, pouvant être expliqué par une augmentation de la rigidité de la particule, de manière similaire aux analogues de bleu de Prusse.

Pour confirmer le phénomène d'exaltation de la coopérativité dans des très petits objets à transition de spin, d'importants efforts ont été développés par les chimistes de notre groupe afin de réaliser une étude systématique en taille de nanoparticules de type clathrate de Hofmann. Des nanoparticules du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ont été synthétisées par Haonan PENG et Lionel SALMON. Ils ont réussi à synthétiser des particules comparables ayant des tailles comprises entre 2 nm et 100 nm. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par Haonan PENG, en spectroscopie Raman, infra-rouge, Mössbauer, et aussi en TEM et mesures magnétiques.

La figure III.23 représente des courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de nanoparticules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. La caractérisation de la taille de ces nanoparticules a été faite par microscopie électronique TEM, dont les images sont exposées sur les figures III.24 a) à e). Cette série de mesures vient confirmer les précédentes synthèses déjà réalisées sur des nanoparticules de type de clathrate de Hofmann. Elle permet même d'aller plus loin, en montrant le comportement de très petits objets. En dessous de la dizaine de nanomètre la tendance d'une diminution de la température de transition s'inverse, accompagnée d'une augmentation d'une fraction résiduelle BS à

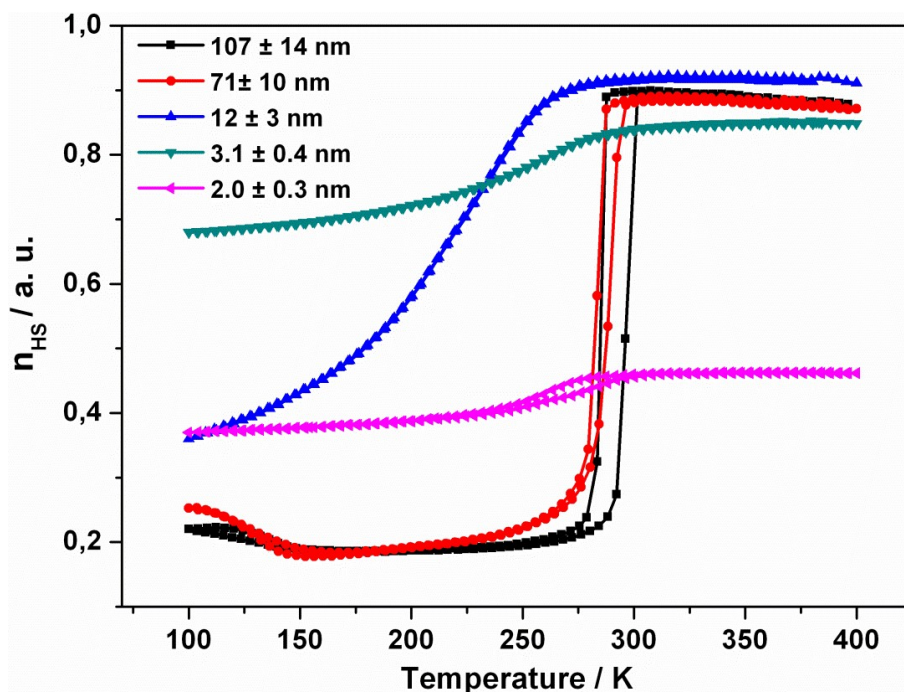


FIGURE III.23 – Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de nanoparticules du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, réalisées par mesures magnétiques et calibrées par mesures de spectroscopie Mössbauer.

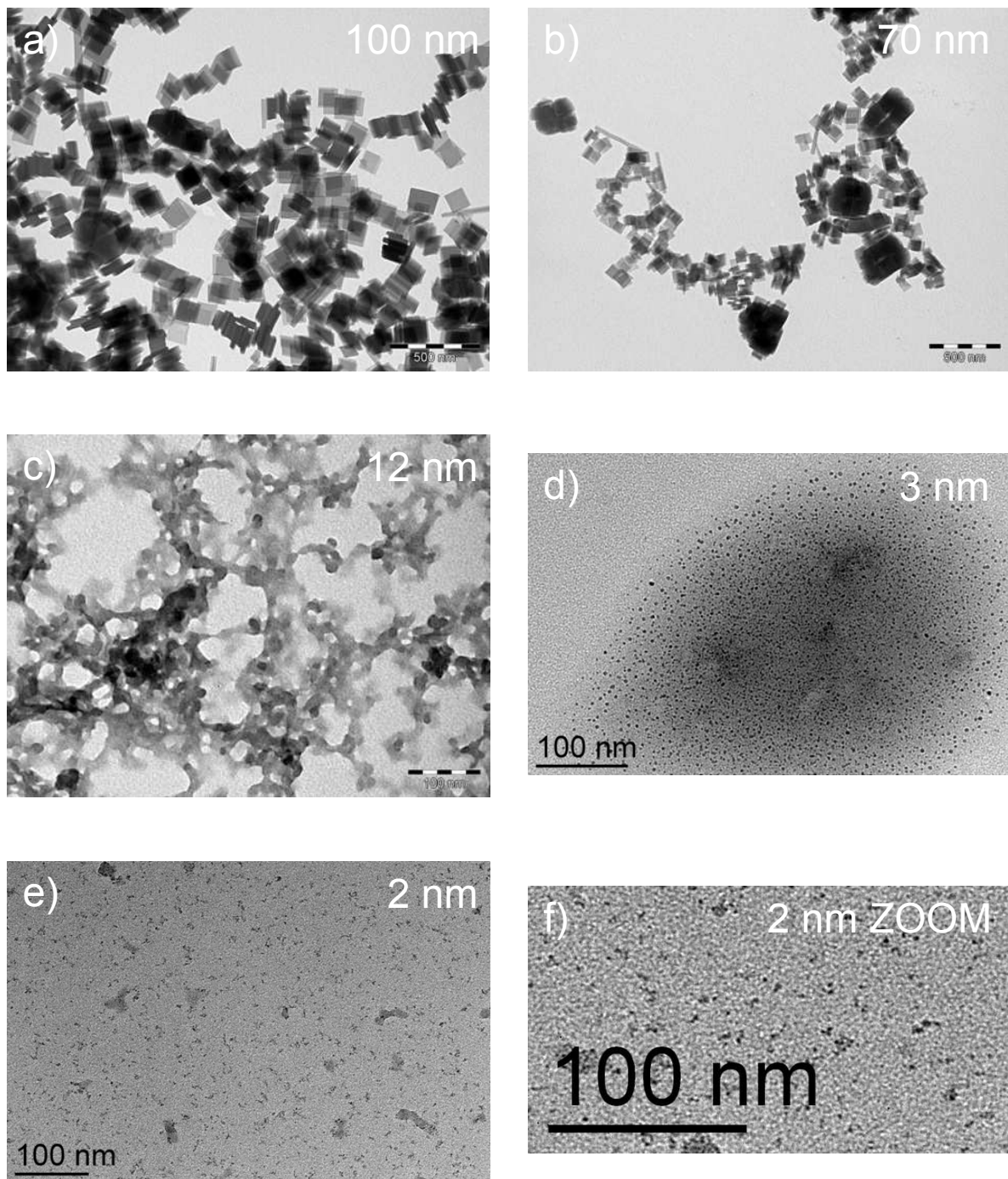


FIGURE III.24 – Images de microscopie électronique TEM pour les nanoparticules du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dont les tailles sont de 100 nm (a), 70 nm (b), 12 nm (c), 3 nm (d) et 2 nm (e). La figure (f) représente un zoom sur une partie de la figure (e).

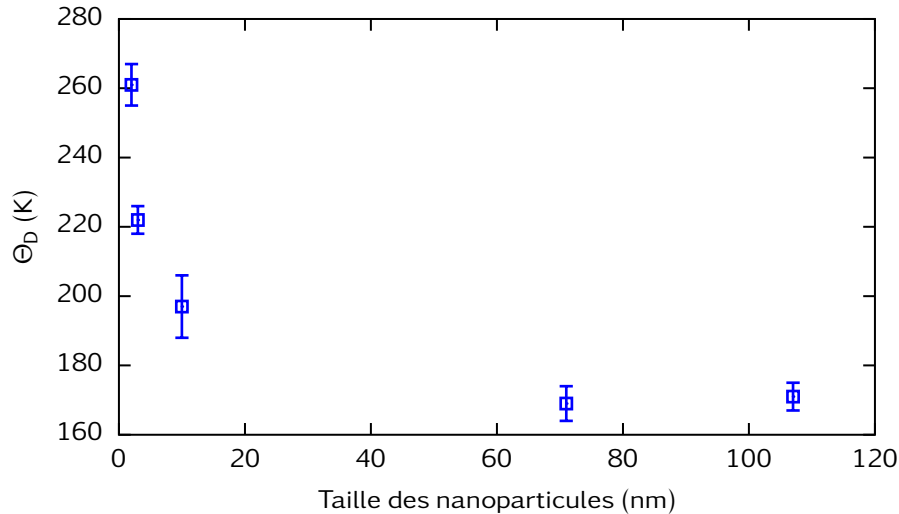


FIGURE III.25 – Température de Debye des nanoparticules du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en fonction de leurs tailles.

haute température. Ce phénomène a déjà été évoqué dans la section II.1.2.2 : l'augmentation d'une fraction résiduelle BS avec la diminution de la taille, couplée à une fraction résiduelle HS, conduit à une réaugmentation de la température de transition (voir figure II.6). De plus pour les particules de très petites tailles, nous assistons à une réouverture légère du cycle d'hystérèse.

En parallèle de ces études magnétiques, une étude similaire à celle faite dans la section III.3.1.2 visant à mesurer l'élasticité de ces particules, a été réalisée. La transition de spin de ces matériaux gêne la mesure de la température de Debye. Ainsi, seule la température de Debye dans la phase de basse température a été mesurée. La figure III.25 montre l'évolution de la température de Debye en fonction de la taille. Cette figure met en évidence une augmentation importante de la température de Debye des particules avec une diminution de la taille. Dans la phase basse température, les petites particules (2–3 nm) possèdent une fraction résiduelle HS nettement supérieure aux grosses particules (70–100 nm). La phase HS étant normalement moins rigide que la phase BS, les petites particules devraient avoir une rigidité moindre par rapport aux grandes particules. Cette augmentation de Θ_D montre que la diminution de la taille modifie les propriétés élastiques des particules. Ceci peut provenir par exemple des relaxations et/ou reconstructions de surfaces, ou même d'une interaction élastique avec la matrice. L'augmentation de l'élasticité des particules peut être une des raisons de la réouverture du cycle d'hystérèse.

III.3.2.2 Échantillons enrichis en ^{57}Fe

Pour les échantillons non enrichis, la synthèse du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ se réalise à partir d'un sel de fer commercial. Dans le commerce, il est impossible de trouver un sel de fer similaire enrichi en ^{57}Fe . Ainsi une étape supplémentaire est réalisée,

consistant à la création de sel de fer enrichi en ^{57}Fe à partir d'un échantillon de ^{57}Fe métallique (dissous à l'acide).

L'isotope ^{57}Fe est le seul type de fer sensible à l'absorption du rayonnement γ . Ce sont ces centres fer qui seront sondés en Mössbauer standard, ainsi qu'en Mössbauer inélastique. Les échantillons enrichis en ^{57}Fe serviront pour une étude NIS au synchrotron de l'ESRF.

Comme le montrent les figures III.27 a) et b), les nanoparticules de 100 nm de clathrate à base de ^{56}Fe et ^{57}Fe ont le même spectre Mössbauer à haute température. Cependant à basse température, les échantillons à base de ^{57}Fe semblent conserver une fraction résiduelle HS plus importante que les échantillons à base de ^{56}Fe . De plus, les spectres Mössbauer des échantillons à base de ^{57}Fe montrent des largeurs à mi-hauteur plus importantes. D'un autre côté les figures III.26 a) et b) montrent des caractéristiques vibrationnelles Raman identiques entre les deux types de composés, que cela soit à haute température comme à basse température. Les modes de vibration associés à la pyrazine autour de 1030 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} donnent une information sur la fraction n_{HS} . Les intensités de ces pics sont reliées de manière non proportionnelle à n_{HS} . À basse température, la même intensité entre les échantillons à base de ^{56}Fe et ^{57}Fe permet de conclure à un taux de transition identique entre les deux échantillons.

Une explication possible pour une telle différence entre les spectres Mössbauer est celle de l'enrichissement en ^{57}Fe du matériau. En effet la proportionnalité entre l'aire de la courbe d'absorption Mössbauer et le facteur de Lamb-Mössbauer n'est valable que pour une épaisseur d'absorption de l'échantillon faible. Cette épaisseur d'absorption, notée λ_{abs} , vaut [152] :

$$\lambda_{\text{abs}} = n_R \sigma_0 e \quad (\text{III.36})$$

avec n_R le nombre de noyaux résonnants par unité de volume, σ_0 la section efficace du

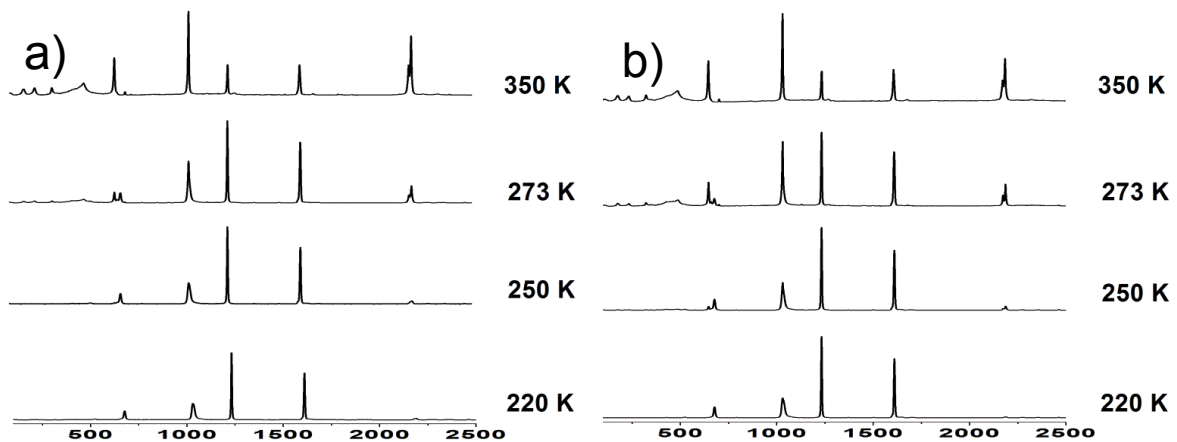


FIGURE III.26 – Spectres Raman à différentes températures pour des nanoparticules de 100 nm des composés $^{56}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (a) et $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (b).

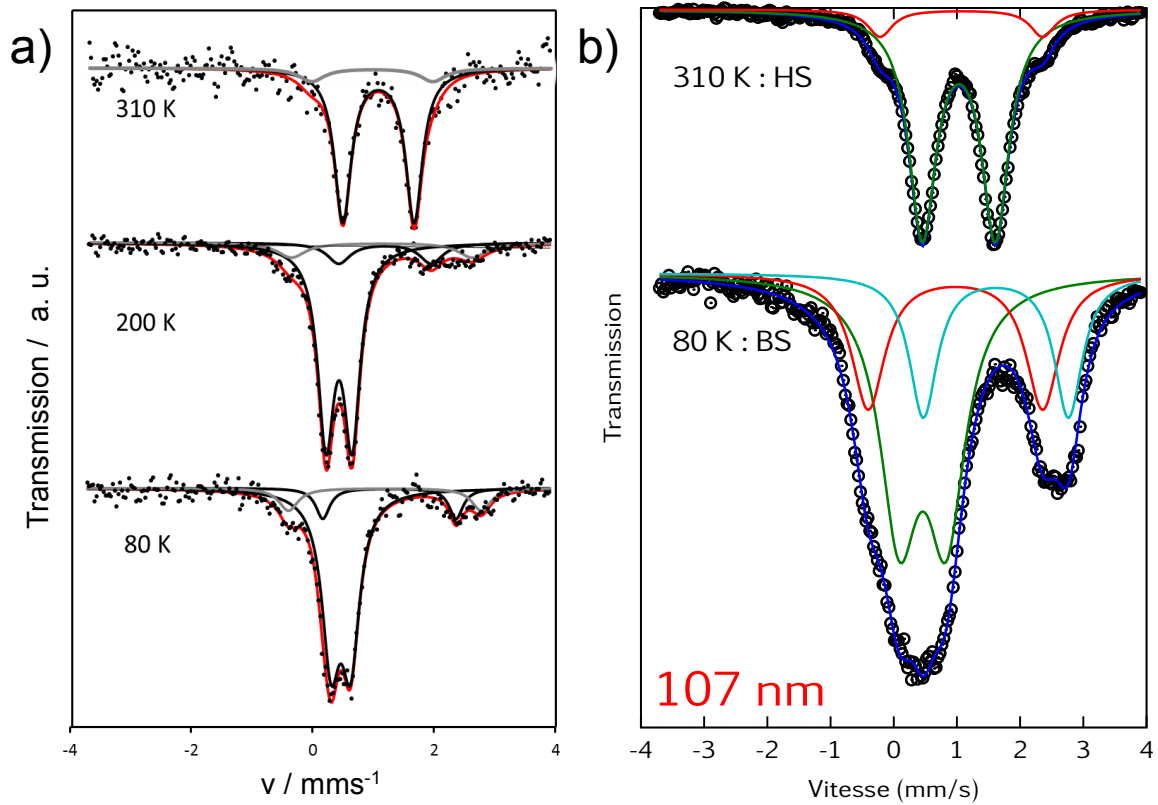


FIGURE III.27 – Spectre Mössbauer de nanoparticules de ≈ 100 nm de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ pour différentes températures, pour les échantillons composés de ^{56}Fe (a) et ^{57}Fe (b). Le doublet avec un faible éclatement quadripolaire est associé à l'état BS, et les deux autres doublets représentent deux états HS, un actif en température l'autre inactif (comme le montre la différence entre les courbes de 200 K et 310 K de (a)).

noyaux Mössbauer, et e l'épaisseur de l'échantillon.

Comme le montre la relation (III.36), λ_{abs} dépend du nombre de noyaux de ^{57}Fe par unité de volume. Dans le fer naturel, l'isotope ^{57}Fe est présent à 2 %. Or dans les matériaux que nous avons enrichis l'isotope ^{57}Fe est présent à 90 %. L'épaisseur d'absorption est donc multipliée par 45, et l'approximation d'un λ_{abs} faible n'est plus valable. De plus la correction à apporter à l'aire d'absorption dépend des interactions hyperfines magnétiques. Un matériau avec un éclatement quadripolaire faible sera plus sensible aux effets de l'épaisseur d'absorption qu'un matériau avec un large éclatement quadripolaire. C'est en partie pour cette raison que la proportion entre les 3 doublets semble différente entre les spectres à 80 K des figures III.27 a) et b). Enfin, une épaisseur trop importante conduit à l'élargissement des pics d'absorption Mössbauer.

Une étude plus approfondie sur les effets d'épaisseur est exposée dans la figure III.28. Les courbes représentent des spectres expérimentaux Mössbauer à 80 K, d'épaisseurs d'échantillons variables, allant de la plus fine à la plus épaisse du haut vers le bas. L'échantillon est composé de nanoparticules de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de 50 nm. Comme évoqué

précédemment, il apparaît clairement sur cette figure qu'une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon conduit à un élargissement des spectres Mössbauer. De plus, la variation des aires avec l'épaisseur est plus importante pour le cas du doublet avec l'éclatement quadripolaire le plus petit (doublet bleu). Cette étude montre clairement que la différence entre les spectres Mössbauer des échantillons à base de ^{57}Fe et ^{56}Fe est due à un effet d'épaisseur d'absorption.

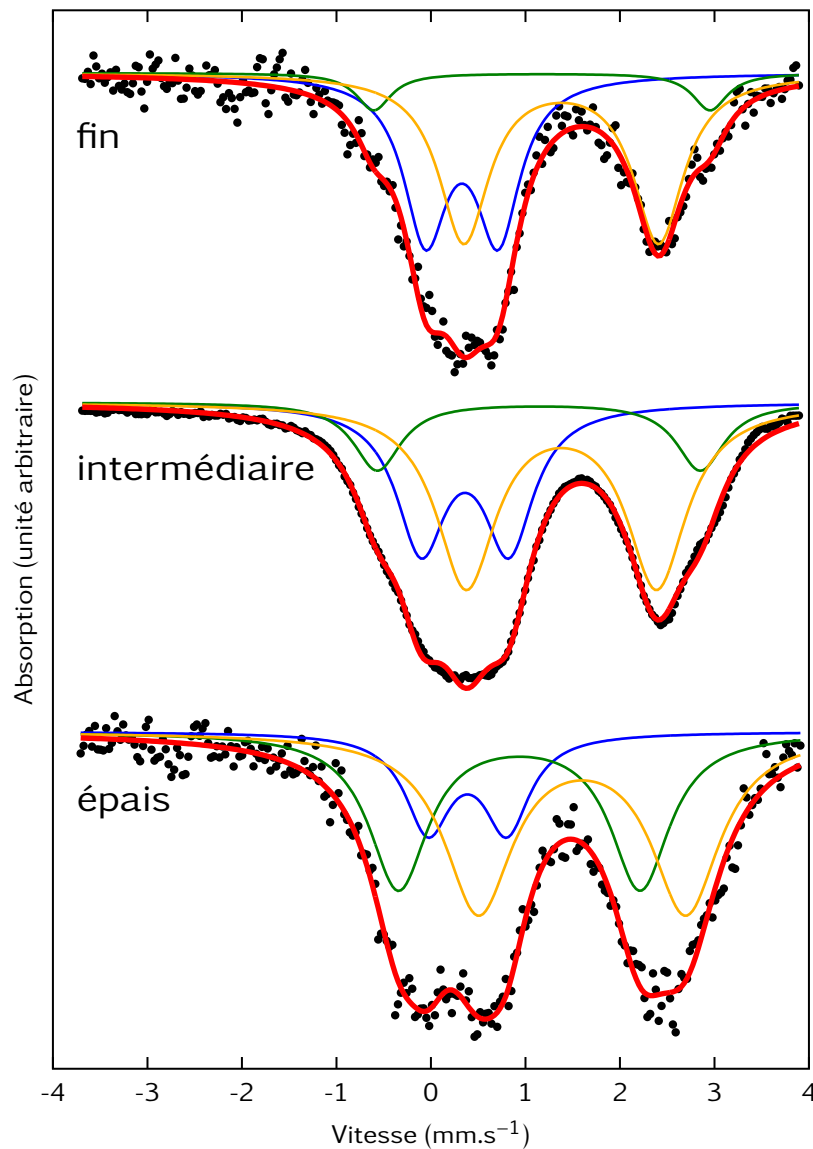


FIGURE III.28 – Spectre Mössbauer de nanoparticules de ≈ 50 nm de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ pour une température de 80 K , pour le composé de ^{57}Fe (pour l'association des doublets *cf.* figure III.27).

III.3.2.3 Mesures de Mössbauer inélastique

Il est très surprenant de noter que la mesure directe de l'élasticité d'un matériau à transition de spin dans chacune de ses phases n'a jamais été réalisée. Or il s'agit d'une propriété clef dans le comportement de la transition de spin d'un matériau. Une mesure par spectroscopie Brillouin a permis la mesure expérimentale des coefficients élastiques du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz=1-propyltetrazole) dans son état HS [153]. Cependant lors de la transition de spin HS \rightarrow BS, un changement structural du cristal rend la mesure des coefficients élastiques de l'état BS impossible. D'un autre côté, la spectroscopie d'absorption inélastique des rayons γ permet la mesure de l'élasticité du matériau par une mesure de la vitesse du son (*c.f.* section III.3.1.3). La technique NIS a déjà été utilisée dans le domaine de la transition de spin, afin de caractériser les modes de vibrations optiques du matériau [154, 155], et de les comparer aux modes vibrationnels Raman. Cependant, elle n'a jamais été utilisée pour une mesure de vitesse du son dans les matériaux à transition de spin. Dans ce sens, la mesure de la vitesse du son dans un matériau à transition de spin en fonction de son état de spin est déjà un résultat remarquable en lui-même.

Comme dit précédemment, la mesure NIS nécessite des échantillons enrichis en ^{57}Fe . Par conséquent, nous avons dû enrichir les nanoparticules du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. La poudre de nanoparticules ainsi synthétisée a ensuite été mise dans un porte échantillon, comme le montre la figure III.29. L'épaisseur de l'échantillon étudié dépend de la masse molaire de celui-ci. Ainsi, les portes échantillons ont été usinés et remplis en conséquence.

Pour l'étude NIS nous avons utilisé des nanoparticules du composé de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de taille de 4 nm, 30 nm et 50 nm, dont les images TEM sont exposées dans la figure III.30. Les densités d'états vibrationnels des nanoparticules ont été obtenues après le traitement décrit dans la section III.2.1.3. Elles sont exposées sur les figures III.31 1a), 2a) et 3a). Deux courbes sont présentes sur la figure III.31 1a). Elles représentent toutes deux la densité d'états vibrationnels de nanoparticules de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de 50 nm. Les courbes verte et bleue représentent respectivement les densités d'états vibrationnels $\tilde{g}(E)$ de l'état BS et de l'état HS. À basse température (50 K) le matériau est dans son état BS, la rigidité des liaisons fer–ligands est forte, ce qui se traduit par plusieurs modes de vibrations fer–ligand entre 20 et 70 meV. À haute température (310 K) le matériau est dans son état HS, la rigidité des liaisons fer–ligand est moindre, la conséquence est un regroupement des modes optiques dans un mode large dégénéré autour de 30 meV. En dessous de 20 meV, les modes de vibrations correspondent aux phonons acoustiques du réseau. La figure III.31 1b) représente les courbes de $\tilde{g}(E)/E^2$, la partie basse énergie de ces courbes est linéaire et proportionnelle à $1/v_{\text{son}}^3$, comme le montre l'équation (III.35). Ainsi, nous pouvons directement observer que la vitesse du son du matériau dans la phase BS est supérieure à la vitesse du son dans la phase HS. Ceci



FIGURE III.29 – Portes échantillons pour une mesure de diffusion inélastique nucléaire, remplis avec des poudres contenant des nanoparticules de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

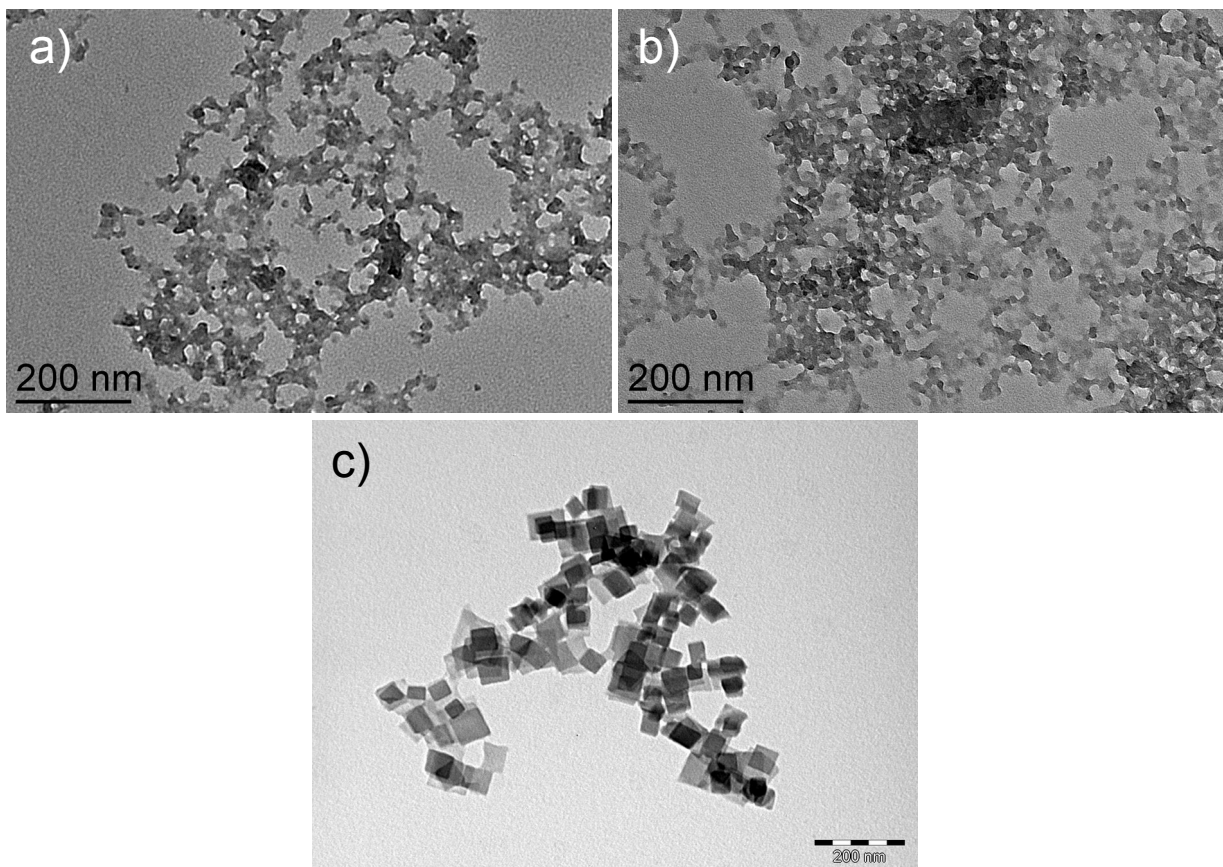


FIGURE III.30 – Images de microscopie électronique TEM pour les nanoparticules du composé de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dont les tailles sont de 4 nm (a), 30 nm (b) et 50 nm (c).

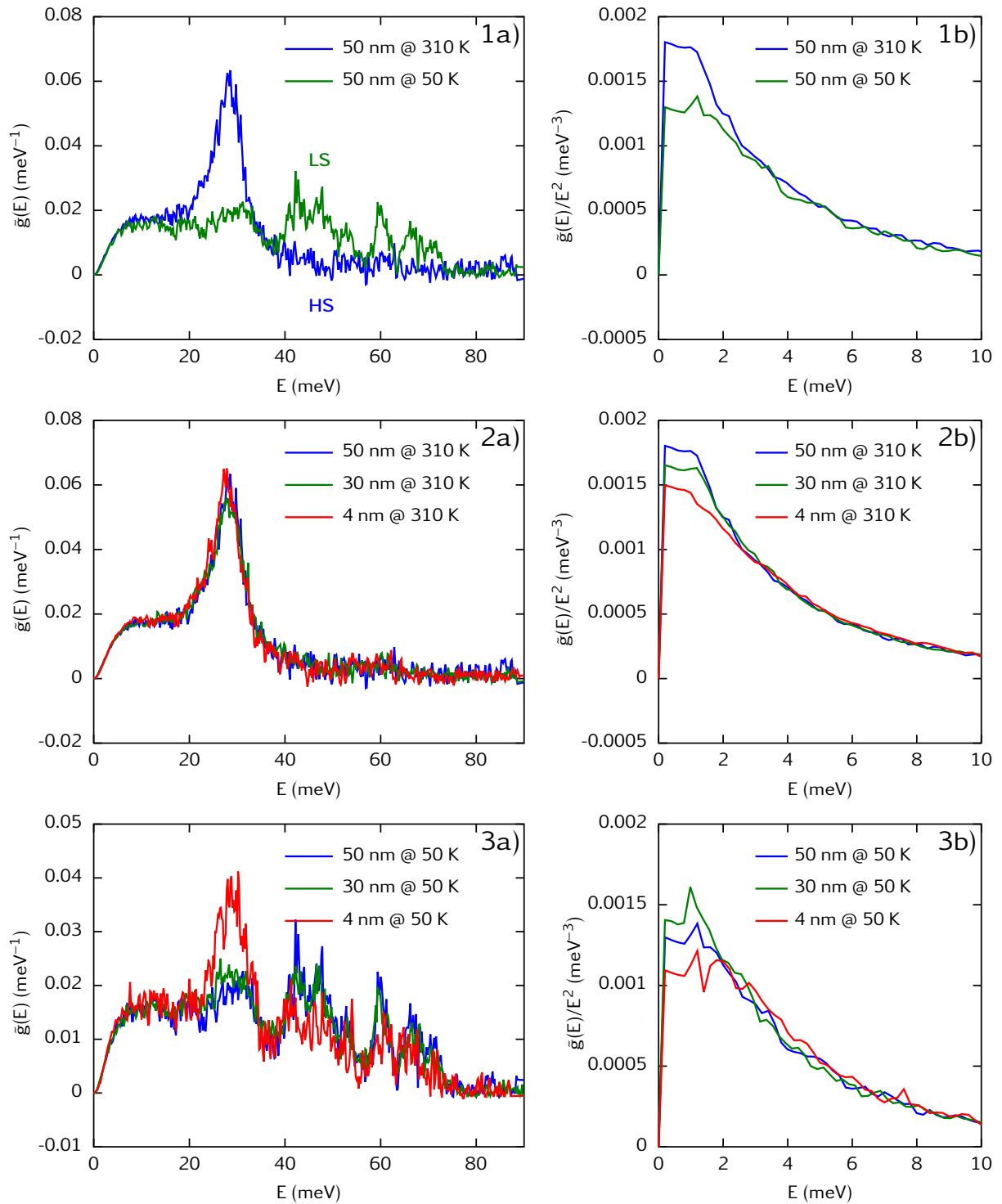


FIGURE III.31 – Courbes représentant les densités d'états vibrationnels pour des nanoparticules de $^{57}\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, de taille de 50 nm pour ses deux états de spin à la température de 310 K et 50 K (1a), et pour des nanoparticules de taille de 4 nm, 30 nm et 50 nm à une température de 310 K (2a) et 50 K (3a). Les courbes (1b), (2b) et (3b) représentent respectivement les densités d'états vibrationnels divisées par l'énergie au carré des densités d'états des courbes (1a), (2a) et (3a). Les courbes (1b), (2b) et (3b) ont une ordonnée constante entre 0 et 2 meV, étant proportionnelle à $1/v_{\text{son}}^3$.

implique que la rigidité de la phase BS est plus grande que la rigidité de la phase HS. Les figures III.31 2a) et 3a) montrent respectivement $\tilde{g}(E)$ de l'état HS et de l'état BS pour trois tailles de nanoparticules. En ce qui concerne l'état HS, les trois courbes sont fortement similaires. On peut considérer que l'état haute température (310 K) est composé d'une phase HS quasiment complète. À basse température (50 K), on remarque une différence sur les différentes courbes de $\tilde{g}(E)$. En observant les spectres des particules de 30 nm et de 50 nm, une différence entre les spectres apparaît. La transition de spin HS \rightarrow BS des nanoparticules de 30 nm semble moins complète que celle de 50 nm. Cet effet est nettement plus visible sur le spectre des nanoparticules de 4 nm. Les pics se situant entre 40 meV et 70 meV, associés à l'état BS, sont moins intenses, tandis que le pic entre 20 meV et 40 meV, associé plus à l'état HS, est plus intense. Le résultat d'une augmentation d'une fraction résiduelle HS à basse température avec la diminution de la taille, observé en magnétisme et Mössbauer classique, est confirmé. En terme de rigidité, la figure III.31 2b) montre que dans l'état HS les particules de 4 nm sont plus rigides que celles de 30 nm qui sont elles plus rigides que celles de 50 nm. À basse température, la figure III.31 3b) montre une diminution de la vitesse du son quand on diminue la taille de 50 nm à 30 nm, puis une exaltation de la vitesse du son dans les très petites nanoparticules qui sont plus rigides que les 30 nm et 50 nm. Nous avons vu précédemment que l'état HS est moins rigide que l'état BS. En diminuant la taille il y a l'apparition d'une fraction résiduelle HS de plus en plus importante à basse température. Cette fraction résiduelle est à l'origine de la diminution de la vitesse du son entre les particules de 30 nm et de 50 nm. Cependant, même avec une fraction résiduelle HS plus importante à très petite taille, les nanoparticules de 4 nm montrent un comportement surprenant dans leurs vitesses du son. La perte de rigidité due à la fraction résiduelle est ici largement compensée par une exaltation de l'élasticité de la nanoparticule.

III.3.3 Bilan sur l'élasticité dans les matériaux de coordination

La spectroscopie Mössbauer classique, dont les mesures ont été faites au laboratoire de chimie de coordination, a permis de mesurer la température de Debye en fonction de la taille des particules. La détermination de la température de Debye s'effectue grâce à une série de mesures de spectre Mössbauer de l'échantillon en température (entre 80 K et 310 K). Si le composé étudié présente une transition de spin entre 80 K et 310 K, la détermination de la température de Debye devient plus complexe. Ainsi, dans un premier temps, pour s'affranchir de cette contrainte, nous avons étudié des composés d'analogues de bleu de Prusse sans transition de spin. L'étude révèle une exaltation de l'élasticité de ces matériaux quand la taille diminue. Ce résultat a été confirmé par une étude en Mössbauer inélastique faite à l'ESRF. La vitesse du son dans les nanoparticules de 3 nm est plus importante que dans les nanoparticules de 100 nm. Enfin, ces composés ont été étudiés

par diffraction des rayons-X sur poudre sous pression, à SOLEIL. Les mesures semblent révéler une élasticité plus importante dans les petits nano-objets. Cependant, nous avons rencontré plusieurs difficultés lors de la mesure du module d'élasticité isostatique, nous empêchant d'obtenir un résultat tranché.

Dans un deuxième temps, nos efforts ont porté sur la détection de la variation de l'élasticité dans des nanoparticules de coordination à transition de spin. L'étude de la température de Debye n'a été réalisée que lorsque le matériau était dans la phase BS, pour les raisons évoquées précédemment. De manière similaire aux composés d'analogues de bleu de Prusse, les clathrate de Hofmann démontrent une exaltation de l'élasticité lors de la diminution de la taille des nanoparticules. Pour aller plus loin, le Mössbauer inélastique a permis de mesurer la vitesse du son dans les nanoparticules de clathrate pour différente taille, mais aussi pour les différents états de spin. Le résultat de cette étude montre clairement que l'élasticité dans les nanoparticules de petites tailles ($\sim 3 \text{ nm}$) est plus importante que l'élasticité dans les nanoparticules de grandes tailles ($\sim 100 \text{ nm}$).

III.4 Exaltation de la coopérativité avec la diminution de la taille

III.4.1 Élasticité et coopérativité dans le modèle nanothermodynamique

III.4.1.1 Exaltation de la coopérativité

Cette section se base sur les observations expérimentales faites précédemment. Nous avons montré expérimentalement que l'élasticité des matériaux de coordination change de manière non négligeable avec la taille (voir figure III.32 a)). Dans le cas des analogues de bleu de Prusse cette augmentation de 16 %, et a été confirmée dans le cas des clathrates de Hofmann avec une augmentation encore plus prononcée. L'augmentation de la rigidité de la particule va avoir un impact direct sur le comportement de la transition de spin de celle-ci. Si l'on reprend le modèle nanothermodynamique développé dans la partie II.1.1, l'augmentation de la rigidité se traduit par une augmentation du terme de coopérativité Γ (rappel : $\Gamma \propto B$). La figure III.32 b) représente quatre courbes de transitions de spin thermiques. Les conditions de simulations sont identiques à celles utilisées pour la simulation des courbes de la figure II.4 a). C'est à dire $\Delta\gamma = -0.1 \text{ J.m}^{-2}$, $\Delta H = 18000 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Delta S = 61 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Les valeurs de Γ pour les particules de 8 nm, 12 nm et du matériau massif sont : $\Gamma_{\text{BS}} = 6852 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Gamma_{\text{HS}} = 5158 \text{ J.mol}^{-1}$. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des ajustements de courbes de transition de spin thermiques avec le modèle de Slichter et Drickamer. Habituellement Γ se situe entre 1000 et 8000 J.mol^{-1} . Pour la

simulation des nanoparticules de 4 nm, l'augmentation de Γ a été choisie pour concorder avec les augmentations trouvées expérimentalement. Comme le module d'élasticité iso-statique est proportionnelle au carré de la température de Debye, son augmentation n'en sera que plus spectaculaire. Par exemple l'augmentation de B , correspondant à celle de la figure III.32 a), sera de 34 %.

Pour le cas des clathrates de Hofmann cette augmentation est encore plus importante. Ainsi les valeurs utilisées de Γ pour les particules de 4 nm sont : $\Gamma_{BS} = 11430 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Gamma_{HS} = 10860 \text{ J.mol}^{-1}$. Comme le montre la figure III.32 b), l'exaltation de la rigidité du matériau compense la perte de coopérativité engendrée par la présence d'énergies de surface. Cette augmentation brutale à petite taille est une des origines possibles de la présence d'un cycle d'hystérèse dans les nanoparticules à transition de spin de très petite taille.

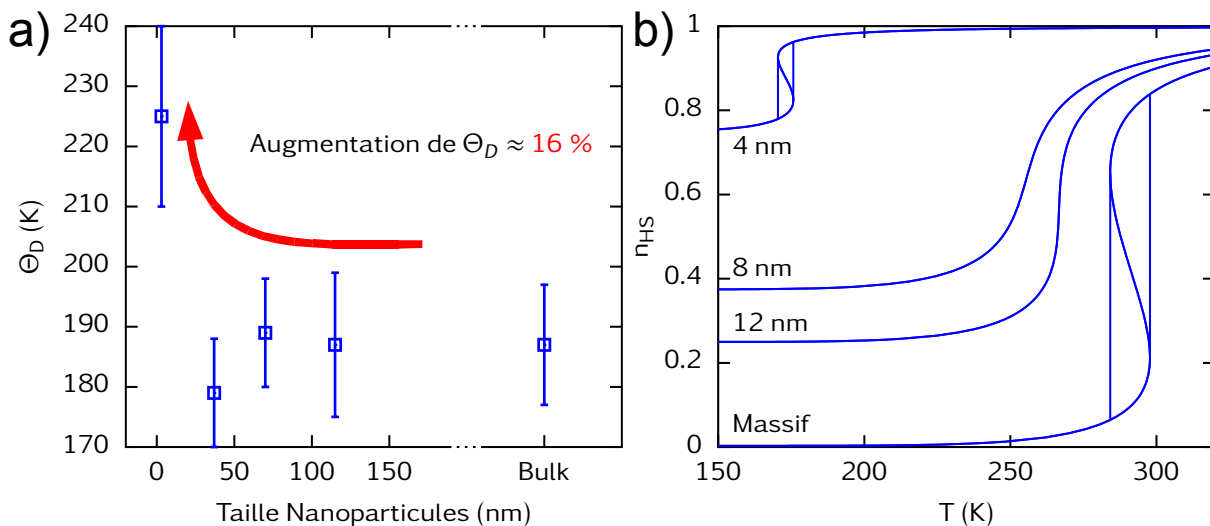


FIGURE III.32 – a) Température de Debye en fonction de la taille des particules pour le composé $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. b) Transitions de spin de nanoparticules simulées avec le modèle nanothermodynamique, avec injection de l'augmentation de la température de Debye pour les très petites tailles (4 nm).

Récemment, nous avons observé une réouverture à très petite taille du cycle d'hystérèse dans la courbe de transition de spin thermique du composé de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (voir partie III.3.2.1). Cependant, à la différence de la figure III.32 b), la diminution de la taille des nanoparticules engendre une diminution de la température de transition, suivie d'une réaugmentation de la température de transition. De plus, dans les très petits objets, une forte fraction résiduelle BS est observée à haute température. Pour comprendre le comportement des nanoparticules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en fonction de leurs tailles, nous avons réalisé une étude basée sur le modèle nanothermodynamique. Pour prendre en compte de manière plus précise la structure du matériau, les simulations ont été réalisées sur une nanoparticule de structure cubique, ayant un paramètre de maille (a) de 0,6 nm.

Dans cette modélisation, les sites métalliques situés dans le cœur, sur les faces et sur les arêtes seront considérés indépendamment. Le dénombrement de ces sites est réalisé de la manière suivante :

$$n = \frac{l}{a} + 1, N = n^3, N_c = (n-2)^3, N_f = 6 \times (n-2)^2, N_{ar} = N - N_c - N_f, N_s = N - N_c \quad (\text{III.37})$$

avec l la longueur de la particule, n le nombre de sites sur une arête, N le nombre total de sites métalliques, et N_c , N_f , N_{ar} et N_s qui représentent respectivement les nombres de sites dans le cœur, sur les faces, sur les arêtes et sur la surface. La figure III.33 b) montre des courbes de transition de spin thermiques simulées avec le modèle nanothermodynamique. Les longueurs l des particules simulées sont successivement de 100 nm, 70 nm, 10 nm, 3 nm et 2 nm. Ces courbes peuvent être comparées aux courbes expérimentales montrées sur la figure III.33 a). Dans les simulations, les particules de 70 nm et de 100 nm sont similaires, et leurs caractéristiques tendent vers celles du matériau massif. Une fraction résiduelle de $n_{\text{HS}} = 0,2$, pour les sites du cœur, est ajoutée dans le calcul pour obtenir des courbes comparables à l'expérience. Cette fraction résiduelle est associée aux défauts dans la structure du cristal, conduisant à 20 % de centres métalliques inactifs. Avec la diminution de la taille, un nouveau type de défaut apparaît : la surface. Dans les simulations, les centres fer à la surface sont définis comme inactifs, ceci peut être physiquement expliqué par le défaut de coordination. Cependant, la coordination peut être différente suivant si le site se situe sur la surface ou sur l'arête, ce qui peut conduire à des états

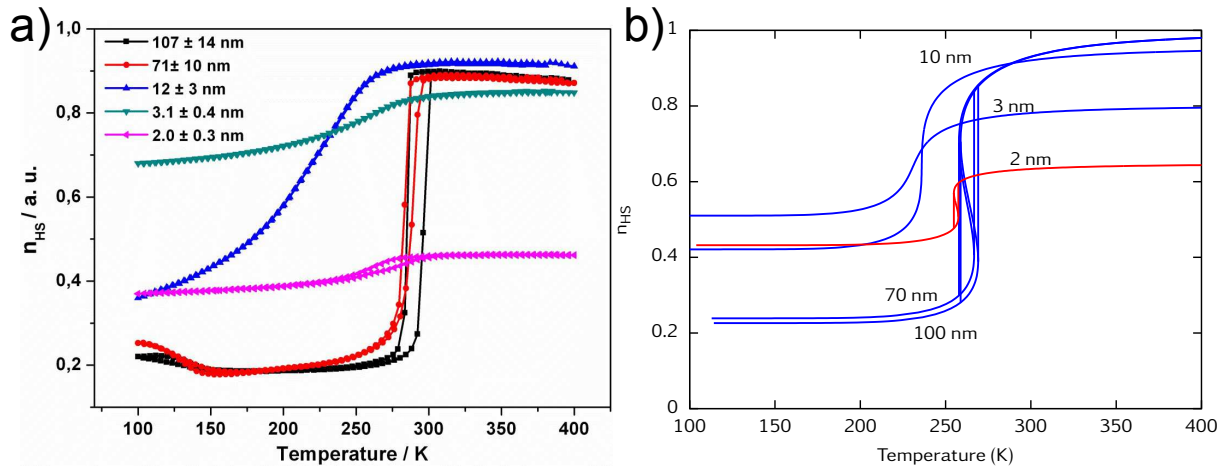


FIGURE III.33 – a) Courbes de transition de spin thermiques pour différentes tailles de nanoparticules de Fe(pyrazine)[Ni(CN)₄], réalisées par mesures magnétiques et calibrées par mesures de spectroscopie Mössbauer. b) Évolution thermique de la fraction HS pour différentes tailles de nanoparticules cubiques, calculée à l'aide du modèle nanothermodynamique. Les nombres à côté des courbes indiquent la taille des particules. Les paramètres thermodynamiques de simulation sont $\Delta H = 18000 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Delta S = 60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs de Γ sont listées dans le tableau III.3.

Tailles (nm)	Γ_{BS} ($J.mol^{-1}$)	Γ_{HS} ($J.mol^{-1}$)
100	9140	6290
70	9140	6290
10	10510	7230
3	12800	10060
2	23770	20210

TABLE III.3 – Valeurs des termes d'interactions intermoléculaires pour les états BS et HS, en fonction de la taille des particules de $Fe(pyrazine)[Ni(CN)_4]$.

de spin différents sur les molécules de la face et de l'arête. Avec cette considération, nous avons respectivement fixé, dans les simulations, l'état de spin pour les sites de face et d'arête à HS et BS. Il est important de noter que plus petite est la particule, plus grand sera le pourcentage de centres localisés en surface. La diminution du nombre de centres de cœur conduit à la réduction du nombre de défauts structuraux dans le cœur. Pour cette raison, la fraction résiduelle de $n_{HS} = 0,2$ n'est plus ajoutée dans la simulation des particules de $2 nm$. Toutes ces approximations conduisent à une fraction résiduelle HS à basse température dans les grandes particules, puis une augmentation de la fraction résiduelle HS à basse température entre $100 nm$ et $3 nm$, et pour finir une augmentation de la fraction résiduelle BS à haute température entre $10 nm$ et $2 nm$. Nous avons déjà montré que des fractions résiduelles conduisent à une perte du cycle d'hystérèse, et que des fractions résiduelles HS et BS conduisent respectivement à une diminution et une augmentation de la température de transition (*cf* partie II.1.2). La réouverture du cycle d'hystérèse dans les nanoparticules de $2 nm$ est la conséquence du durcissement des particules avec la diminution de la taille. En reprenant le résultat de la figure III.25, nous avons augmenté progressivement la rigidité des particules dans les simulations jusqu'à une augmentation de 160 %. Ces simulations impliquent beaucoup d'hypothèses, néanmoins, elles permettent de reproduire des résultats expérimentaux assez complexes.

III.4.1.2 Discussion sur le terme de coopérativité $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$

Une des questions que l'on peut se poser est la pertinence du terme non linéaire de l'enthalpie libre de $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$ dans le cas d'une nanoparticule. Ce terme prend en compte une élasticité globale de la particule, et ne discerne pas l'élasticité de surface de celle de cœur. De plus, ce terme est un développement limité en fonction du nombre total de sites HS (n_{HS}) de la particule, et non pas en fonction de n_{HS}^c et n_{HS}^s .

Dans le cas d'un matériau massif, $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$ représente les interactions intermoléculaires du système. C'est un développement limité à l'ordre 2 d'un terme énergétique non

linéaire beaucoup plus complexe. En effet lors d'une transition de spin le cristal subit des déformations élastiques impliquant des énergies de déformation lors de la transition entre les deux phases [156]. Cette énergie de déformation $U_{déf}$ dépend de la déformation locale (désaccord de volume ou de paramètre de maille) de la matière et des propriétés élastiques de celle-ci. Prenons l'exemple d'un cristal composé de N molécules, pour chacune d'entre elles un volume moyen leur est alloué V_0 le paramètre de la maille. Le volume V_0 dépend de l'état de spin du cristal. Si celui-ci est dans l'état BS on aura $V_{0,BS}$ et dans l'état HS $V_{0,HS}$. Pendant la transition V_0 subit une variation dépendante de n_{HS} totale. La dépendance en n_{HS} totale vient du caractère infini de la portée des déformations élastiques.

Une molécule BS occupe l'espace $V_{0,BS}$, tandis qu'une molécule HS l'espace $V_{0,HS}$. Il en résulte des énergies de déformation nulles dans les états BS et HS, et donc $U_{déf}(n_{HS} = 0) = 0$ et $U_{déf}(n_{HS} = 1) = 0$. Lors de la transition de spin le volume de la molécule va être en désaccord avec le volume moyen de la maille du cristal $V_0(n_{HS})$, qui lui est imposé. Le volume moyen et les propriétés élastiques du matériau étant dépendants de la fraction haut spin, il en résulte une énergie de déformation dépendante de l'état de spin $U_{déf}(n_{HS})$. Dans l'approximation de petites déformations et de petites variations des paramètres élastiques de la matière, il est possible de réaliser un développement limité de $U_{déf}$. Ainsi on obtient :

$$U_{déf} \approx \alpha + \beta n_{HS} + \gamma n_{HS}^2 \quad (\text{III.38})$$

Les conditions en $n_{HS} = 0$ et $n_{HS} = 1$, indiquées précédemment, impliquent $\alpha = 0$ et $\beta = -\gamma$. Finalement l'énergie de déformation prend la forme suivante :

$$U_{déf} = \beta n_{HS}(1 - n_{HS}) \quad (\text{III.39})$$

Les énergies de déformations sont positives et additionnelles à l'énergie interne du système, ainsi on a $\beta \geq 0$. β est dépendant du désaccord entre le volume alloué à la molécule et le volume occupé par la molécule, mais aussi des paramètres élastiques du matériau. Dans des cas très simples de déformations induites par traction uniaxiale ou de cisaillement pur, les énergies de déformations sont d'après la loi de Hooke respectivement proportionnelles aux modules d'Young et de cisaillement.

À l'échelle du nanomètre, il convient de se demander si le terme $\Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$ permet toujours de définir les interactions élastiques. La réponse est oui, ce terme est toujours pertinent. Le volume moyen de la maille dépend toujours de l'état de spin de toutes les molécules de la particule. Plaçons nous du point de vue de la molécule dans une nanoparticule. Lors de la transition de spin de la particule, le désaccord entre le volume de la molécule et le changement de volume de la maille engendre une énergie de déformation. Cette énergie de déformation va être non seulement dépendante de la différence entre les deux volumes, mais aussi du coefficient élastique de la molécule (capacité de compression

et distorsion de l'octaèdre) et des coefficients élastiques de toute la particule (caractère infini des déformations élastiques). Or ces coefficients dépendent de la rigidité moyenne globale de toute la particule. Dans une certaine approximation, même si la rigidité de surface n'est pas la même que celle du cœur, et qu'il y a un gradient des grandeurs élastiques entre le cœur et la surface, la molécule ne verra qu'une moyenne des modules d'élasticités. Cependant, la présence d'une surface engendre une énergie de déformation additionnelle due à une pression image. Ceci peut être pris en compte dans l'enthalpie libre sous la forme d'énergies de surface.

Pour juger de la pertinence de la modélisation du couplage entre le cœur et la surface par le terme $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$, faisons un raisonnement d'une particule avec une fraction résiduelle HS en surface à basse température. Le paramètre de maille de la surface tend vers le paramètre de maille HS (paramètre de maille pour une nanoparticule entièrement HS). À contrario, le paramètre de maille du cœur tend vers un paramètre de maille BS, qu'aurait la particule si celle-ci était entièrement BS. Cependant aucun d'eux n'aura exactement un paramètre de maille HS ou BS. Ainsi à basse température, le volume des mailles du cœur qui est imposé aux molécules ne sera pas, à la différence du matériau massif, celui d'une molécule dans l'état BS, $V_0 \neq V_{0,\text{BS}}$. Par conséquent, l'énergie de déformation dans la phase stable de basse température ne sera pas nulle, et dépendra de l'élasticité globale moyenne de la particule :

$$U_{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}(n_{\text{HS}}(n_{\text{HS}}^c = 0, n_{\text{HS}}^s = 1)) = \beta c_s n_{\text{HS}}^s (1 - c_s n_{\text{HS}}^s) \quad (\text{III.40})$$

La présence de cette énergie à basse température a pour conséquence de favoriser, dans le cas présent, l'état HS des molécules. Ainsi, la température de transition du cœur est affectée par la présence d'une surface HS et se voit alors diminuée.

III.4.2 Origine de la coopérativité dans les Nanoparticules à Transition de Spin

III.4.2.1 Augmentation de la température de Debye

L'expérience montre une augmentation importante de la température de Debye de nos matériaux. La mesure de la température de Debye est réalisée par spectroscopie Mössbauer par une mesure de $\langle x^2 \rangle$ en fonction de la température (équations (III.1) et (III.10)). Numériquement, l'évolution en température du $\langle x^2 \rangle$ peut être reproduite par simulation MC. Durant ma thèse, j'ai pu participer à l'encadrement du stage de Master 2 de Mirko MIKOLASEK. Dans le cadre de ce stage, un programme MC a été écrit afin de simuler la mesure de la température de Debye en suivant l'évolution de $\langle x^2 \rangle$ en fonction de T .

Comme l'indique la figure III.34 a), un défaut de coordination dans une nanoparticule

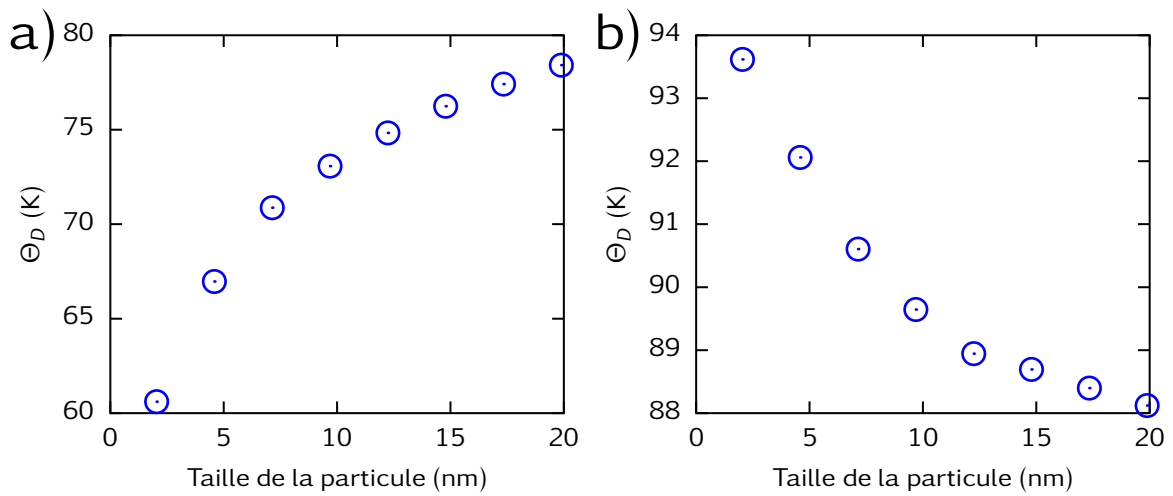


FIGURE III.34 – Évolutions de la température de Debye en fonction de la taille pour une particule cubique simple a), et une particule cubique avec renforcement des liaisons de surface trois fois plus importantes que celle de cœur b) (*cf.* figure III.35 a)), calculées par simulations MC.

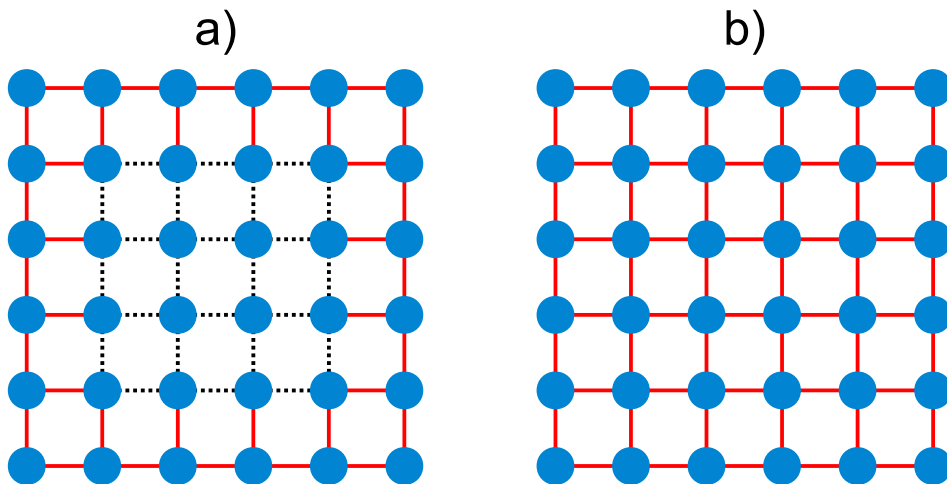


FIGURE III.35 – Représentations schématiques d'un changement de rigidité de liaison. a) Les liaisons rouge représentent les liaisons dont la rigidité a été augmentée par rapport aux liaisons standards représentées par des liaisons noires en pointillées. b) Dans ce cas toutes les liaisons de la particule ont été renforcées de manière homogène.

sans matrice environnante implique une diminution de la température de Debye avec la diminution de la taille. Pour obtenir une augmentation de Θ_D , comme dans la figure III.34 b), plusieurs hypothèses sont possibles. Les plus probables sont des reconstructions ou des relaxations en surface venant modifier les propriétés élastiques de la surface, mais aussi les propriétés élastiques du cœur. Afin de simuler ce durcissement, nous avons choisi deux cas possibles :

- Un durcissement des liaisons au niveau des surfaces, figure III.35 a).
- Un durcissement global de la particule, figure III.35 b).

III.4.2.2 Effet sur la transition de spin

Des simulations MC ont été réalisées dans les deux cas exposés dans les figures III.35 a) et b). La figure III.36 a) montre trois courbes de transition de spin thermique, pour lesquelles les interactions de surfaces sont augmentées progressivement par deux puis trois. Une augmentation de rigidité de la particule est obtenue, ce qui joue un rôle majeur dans le comportement de la transition de spin. La figure III.36 b) expose trois nouvelles courbes de transition de spin thermique. Cette fois-ci la profondeur des puits de tous les potentiels est augmentée progressivement par deux puis trois. C'est une autre méthode pour obtenir une augmentation globale de la rigidité de la particule. Le résultat exposé sur les deux figures III.36 a) et b) est le même. Une augmentation de la rigidité de la particule conduit à une ouverture du cycle d'hystérèse dans la courbe de transition de spin thermique.

Le scénario le plus probable est une augmentation de la rigidité de surface. Ceci s'explique par des relaxations et des reconstructions de surface provoquées par une interaction entre la particule et son environnement, donc dépendant des propriétés de la matière entourant la particule. Cependant dans notre cas, nous avons considéré seulement une augmentation de la rigidité de la couche externe des molécules. La surface peut avoir une profondeur dans le matériau, ainsi les très petits objets, même si le système n'est pas composé que par la couche externe, ne possède plus que les propriétés de la surface (on tend vers le cas III.35 b)).

Quelque soit son origine, la modification de la rigidité de la particule a un impact non négligeable sur le comportement de la transition de spin. Une surface de rigidité différente a un impact sur les énergies d'interface, et donc sur les propriétés thermodynamiques de la particule.

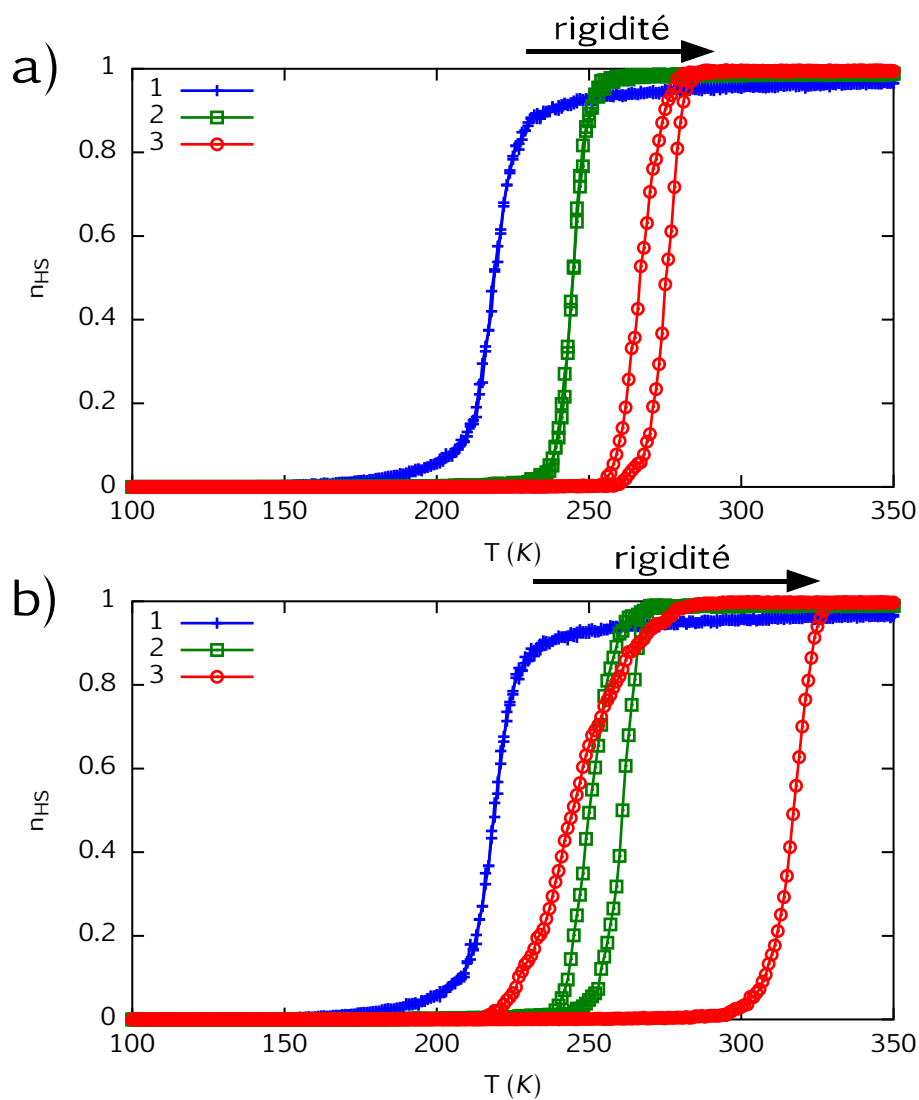


FIGURE III.36 – Simulations MC sur une particule carré 5×5 . a) Courbes de transition de spin pour une particule avec une rigidité de surface différente, *cf.* figure III.35 a). b) Courbes de transition de spin pour une particule avec une augmentation globale de la rigidité de la particule, *cf.* figure III.35 b). Les légendes indiquent le facteur multiplicatif appliqué aux profondeurs des puits de potentiels des différentes liaisons.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré expérimentalement que les propriétés élastiques des matériaux de coordination varient avec leur taille. Le comportement de l'élasticité de la matière en fonction de la dimension du système dépend de la nature du composé. Il est largement admis dans la communauté que la transition de spin est un phénomène fortement lié aux propriétés élastiques du matériau. Dans le cas d'une augmentation de l'élasticité, une augmentation de la coopérativité sera visible. Dans le cas d'une diminution de l'élasticité, l'effet inverse doit se produire.

Nous avons utilisé trois techniques expérimentales pour mesurer le changement d'élasticité des matériaux en fonction de leurs tailles. Deux d'entre elles utilisent l'effet Mössbauer, et permettent de caractériser directement les propriétés vibrationnelles des centres fer des composés. La spectroscopie Mössbauer classique permet de caractériser l'environnement du fer et de mesurer la température de Debye des matériaux. La spectroscopie Mössbauer inélastique mesure la création et l'annihilation de phonons, ce qui permet de remonter à la densité d'états vibrationnels (partielle du fer) du matériau. La troisième technique de mesure consiste à mesurer les clichés de diffraction de rayon-X à différentes pressions. En ajustant les courbes de volume en fonction de la pression par des équations d'état, il est possible de retrouver la valeur du module d'élasticité isostatique du matériau.

Nous avons étudié deux types de matériaux de coordination, des analogues de bleu de Prusse (sans transition de phase) et des clathrates de la famille de Hofmann (matériaux à transition de spin). Ces échantillons ont démontré une augmentation spectaculaire des propriétés élastiques de la matière en diminuant sa taille. Cette augmentation se produit généralement entre 15 et 3 nm. Le composé $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ présente un cycle d'hystérèse pour le matériau massif. En diminuant la taille, le cycle disparaît mais réapparaît pour des nanoparticules de 2 nm.

La réouverture de l'hystérèse peut s'expliquer par l'augmentation de l'élasticité des particules en diminuant la taille. En utilisant ce résultat dans le modèle de nanothermodynamique développé dans le chapitre II, l'ouverture de l'hystérèse est obtenue. L'origine de l'augmentation de la rigidité des particules peut provenir de plusieurs phénomènes surfaciques tels que les reconstructions ou bien les relaxations de surface. Nous avons exposé deux cas possibles d'augmentation de rigidité dans une nanoparticule, une augmentation sur les liaisons de surface et une augmentation globale des interactions dans la particule. Les deux résultats conduisent à un effet similaire sur l'élasticité de la particule, et l'impact sur la transition de spin est le même. Ainsi une vision d'augmentation de rigidité moyenne du matériau semble une bonne approximation pour le modèle de nanothermodynamique.

L'augmentation de la rigidité des particules face à la diminution de la taille peut être donc l'une des origines du phénomène de bistabilité à l'échelle nanométrique. Cependant d'autres phénomènes peuvent eux aussi avoir leur importance. Des études théoriques et

expérimentales sur l'interaction matrice–nanoparticule permettraient de répondre à la question de l'importance de cette interaction dans le comportement de la transition de spin de ces nano–objets. De plus, le phénomène d'interaction interparticulaire reste encore inexploré, et pourrait être aussi un facteur gouvernant la coopérativité dans certain cas.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse porte sur le phénomène de transition de spin dans des nano-objets. Une large investigation théorique et expérimentale a été menée pour comprendre l'impact de la taille sur le processus de transition de spin dans ces objets à l'échelle du nanomètre.

Après avoir identifié les différents effets de tailles pouvant modifier les propriétés de transition de spin, nous nous sommes focalisés sur deux effets. Le premier est l'apparition d'un "défaut" prépondérant à petite taille : la surface. L'augmentation du rapport surface-sur-volume semble avoir un rôle important dans la stabilité des phases en général, mais aussi sur les propriétés thermodynamiques des particules. Le deuxième est le changement des propriétés mécaniques de ces matériaux lorsque leur taille diminue. Le phénomène de coopérativité est fortement lié à l'élasticité du matériau, un changement de cette propriété devrait modifier le comportement de la transition de spin de la particule.

L'impact de la surface sur le comportement de la transition de spin a été étudié théoriquement, en couplant la thermodynamique, la physique statistique et la mécanique des milieux continus. Tout d'abord, un modèle nanothermodynamique appliqué aux nanoparticules à transition de spin a été développé. Dans ce modèle, la surface est prise en compte par une énergie additionnelle dans l'énergie interne de la particule. En venant rompre l'extensivité du système, l'ajout de cette énergie additionnelle a une conséquence directe sur la thermodynamique du système. De plus la différence énergétique entre une surface HS et une surface BS donne lieu à des modifications dans le comportement de la transition de spin à l'échelle nanométrique. Cette différence énergétique, vue comme l'élément moteur de la transition de spin avec la taille, permet de trouver une origine physique à l'apparition de fractions résiduelles et de modification de la température de transition et de l'hystérèse, observées dans les courbes de transition de spin thermiques expérimentales de nanoparticules. Par la suite, à l'aide de simulations numériques résolues par la technique de Monte Carlo, nous avons mis en évidence l'effet du défaut de coordination de surface sur la thermodynamique d'une particule. Cette étude de physique statistique a montré qu'à très petite échelle un bain de pression parfait n'arrive plus à imposer sa pression à une nanoparticule. En effet, comme l'avait prédit

la nanothermodynamique la pression interne de la particule est différente de la pression que l'on cherche à lui exercer. Les énergies de surface, pour lesquelles nous avons montré qu'elles dépendent de l'élasticité globale de la particule, en sont l'origine. Pour aller plus loin, la compréhension de l'influence de l'extensivité sur la transition de spin nous a permis d'imaginer des nano-objets originaux, telles que les nanoparticules creuses ou cœur-coquille, qui permettent, par leurs formes et le contrôle des surfaces, la modulation du phénomène de transition de spin. Par exemple, le fait de coupler une nanoparticule avec une nanoparticule creuse permet de créer un système cœur-coquille. Des études de mécanique des milieux continus couplées à des simulations Monte Carlo de physique statistique ont montré une synergie entre le cœur et la coquille permettant la création d'un nouveau type de bistabilité à l'échelle nanométrique.

D'un autre côté, la modification de l'élasticité de la matière à petite taille est un phénomène connu dans le domaine de la physique de la matière. Cependant les tendances de ce changement ne suivent pas une loi universelle, et dépendent de la nature du composé. Dans notre cas, nous avons montré à deux reprises une augmentation de la rigidité des matériaux de coordination face à la réduction de taille. Les mesures de rigidité ont été réalisées par des techniques de spectroscopies Mössbauer classique, inélastique et de diffraction des rayons-X sous haute pression. Les techniques de spectroscopies Mössbauer donnent une information sur les propriétés vibrationnelles des nuclei Mössbauer dans les matériaux, et la diffraction sous haute pression une mesure directe de l'élasticité en étudiant le volume de la maille cristalline en fonction de la pression. Les analogues de bleu de Prusse $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ et les clathrates de Hofmann $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ montrent respectivement une augmentation de leurs températures de Debye de 16 % et 60 % entre les particules de 2-3 nm et le matériau massif. En injectant ces résultats dans le modèle nanothermodynamique, nous avons retrouvé un cycle d'hystérèse dans les courbes de transition de spin thermiques de petites nanoparticules. Nous avons ensuite proposé deux scénarios possibles permettant l'augmentation de la rigidité de ces matériaux : une rigidité de surface différente et une augmentation globale de la rigidité de la particule. Peu importe l'origine de l'augmentation de la rigidité, cela conduit à la création et l'augmentation du cycle d'hystérèse.

L'étude du phénomène de la transition de spin à l'échelle nanométrique est une thématique récente et en pleine expansion. Par ce fait, beaucoup de questions restent en suspend, et ainsi beaucoup de perspectives de recherches sont envisageables.

D'un point de vue théorique, un approfondissement sur le terme d'énergie de surface, et de sa dépendance en n_{HS} , est nécessaire pour comprendre le processus de transition de spin des nanoparticules. Ainsi, une analyse plus détaillée de la dynamique du réseau

dans les petits objets devrait être réalisée en prenant en compte le phénomène de la transition de spin. De plus, les effets de la matrice sur les nanoparticules et les interactions interparticulaires restent encore peu étudiés. Il serait aussi intéressant de penser à de nouveaux types de nano-objets permettant un contrôle de la bistabilité à l'échelle du nanomètre. Enfin, il serait intéressant d'étudier la cinétique de la transition de spin dans les nanoparticules. Les processus de nucléation dans les nano-objets pourraient jouer un rôle important dans le comportement de la transition de spin.

Ces études théoriques ont besoin d'un soutien par des expériences. La caractérisation d'un ensemble de nano-objets reste un outil limité pour la compréhension de la transition de spin à cette échelle, beaucoup de réponses pourront être apportées lors de l'étude d'un objet unique.

Toutes ces études passent par une étroite collaboration entre les chimistes et les physiciens, qui devrait permettre une véritable "ingénierie" des propriétés des nano-objets bistables. De nouveaux efforts devront être réalisés afin de créer de nouveaux objets originaux, avec une interface définie et bien contrôlée.

Cette thèse évoque l'effet de taille sur les nano-objets à transition de spin. Cependant, les résultats obtenus lors de cette étude peuvent être utilisés avec n'importe quel nano-objet présentant une transition de phase gouvernée par un fort couplage électron-phonon.

Annexe A

Simulations Monte Carlo

A.1 Ensemble isobare-isotherme appliqué à une nanoparticule

Les simulations Monte Carlo ont été réalisées dans l'ensemble isobare-isotherme, dont les variables thermodynamiques sont T , P et N . Dans cette ensemble, le système, de volume V et de nombre de particules N , est plongé dans un bain thermique et un bain de pression, de volume $V_0 - V$ et de nombre de particules $M - N$, comme montré par la figure A.1. Le réservoir applique sa température et sa pression au système, lui autorisant des fluctuations du volume et de l'énergie. La fonction de partition totale du système et du réservoir s'écrit :

$$\mathcal{Q}_{tot}(N, M, V, V_0, T) = \frac{1}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \iiint_{V_0 - V} dr^{M-N} \iiint_V dr^N \exp[-\beta U(r^N)] \quad (\text{A.1})$$

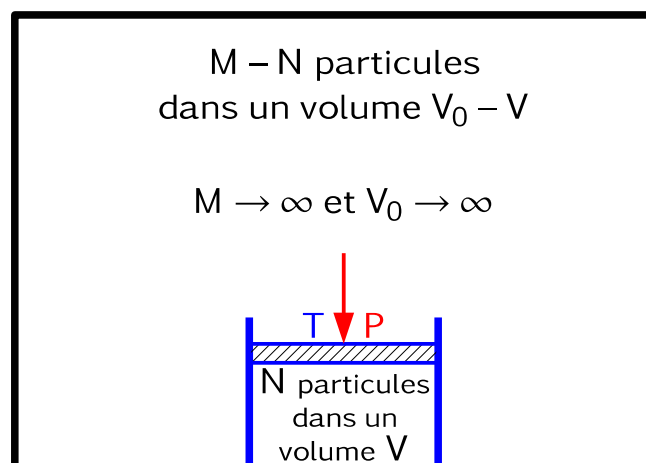


FIGURE A.1 – Représentation schématique d'un système à N particules et de volume V plongé dans un réservoir de pression P et de température T thermodynamique parfait, de $M - N$ particules et de volume $V_0 - V$.

avec $\beta = 1/(k_B T)$, et $dr = dx dy dz$ les distances infinitésimales.

En considérant que les particules du réservoir forment un gaz idéal, que le nombre de particules et le volume du réservoir tendent tous deux vers l'infini (limite thermodynamique), et que le volume du système peut varier, alors la fonction de partition du système dans le réservoir s'écrit :

$$\mathcal{Q}(N, P, T) = \int_0^{+\infty} dV \beta P \frac{\exp[-\beta PV]}{\Lambda^{3N} N!} \iiint_V dr^N \exp[-\beta U(r^N)] \quad (\text{A.2})$$

Ainsi, la probabilité d'être à un volume V et un ensemble de position r^N est définie comme :

$$p(V, r^N) \propto \exp[-\beta(PV + U(r^N))] dV dr^N \quad (\text{A.3})$$

La procédure Monte Carlo (MC), consiste à parcourir l'espace des phases du système en suivant une marche aléatoire dirigée. Elle ne permet pas de calculer la fonction de partition du système, mais les grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées à l'aide d'estimateurs. Afin de parcourir l'espace des phases, la dynamique de la simulation est définie par la probabilité d'acceptance pour passer d'un état 1 à un état 2 ($p_{1 \rightarrow 2}^{acc}$). La probabilité d'acceptance doit satisfaire le critère de balance, et en général, on utilise la solution du critère de balance détaillé :

$$p_1 \alpha_{1 \rightarrow 2} p_{1 \rightarrow 2}^{acc} = p_2 \alpha_{2 \rightarrow 1} p_{2 \rightarrow 1}^{acc} \quad (\text{A.4})$$

avec, p_i la probabilité d'être dans l'état i et $\alpha_{i \rightarrow j}$ la probabilité de sélection, d'où l'on tire une nouvelle configuration en partant de i pour aller vers j .

Dans notre cas, nous avons choisi une dynamique de Metropolis. Ainsi les probabilités d'acceptance s'écrivent :

$$p_{1 \rightarrow 2}^{acc} = \min[1, \chi] \quad \text{et} \quad p_{2 \rightarrow 1}^{acc} = \min\left[1, \frac{1}{\chi}\right] \quad (\text{A.5})$$

En utilisant les équations (A.3), (A.4) et (A.5), on obtient :

$$\chi = \frac{p_2 \alpha_{2 \rightarrow 1}}{p_1 \alpha_{1 \rightarrow 2}} \quad (\text{A.6})$$

Nous cherchons à résoudre un modèle d'Ising compressible, et l'algorithme sera le suivant :

- une boucle sur N , avec N le nombre de sites du système
 - une chance sur N de sélectionner un site
 - proposer un nouvel état de spin
 - accepter ou non avec la probabilité $p_{1 \rightarrow 2}^{acc, s}$
 - une chance sur N de sélectionner un site

- proposer une position autour de la position actuelle dans un petit volume v (en 2D, $v = 2\delta x_{max}2\delta y_{max}$)
- accepter ou non avec la probabilité $p_{1\rightarrow 2}^{acc,p}$
- proposer un nouveau volume autour du volume actuel entre $-\delta V$ et $+\delta V$
- accepter ou non avec la probabilité $p_{1\rightarrow 2}^{acc,V}$

Il est donc nécessaire de définir $p_{1\rightarrow 2}^{acc}$ pour chacune de ces étapes.

Cas du spin, $p_{1\rightarrow 2}^{acc,s}$, χ_s :

La probabilité de sélection sera la probabilité de sélectionner un site ($1/N$), multipliée par la probabilité de changer l'état de spin (qui est 1). De plus, la probabilité inverse de sélectionner le site et de rechanger l'état de spin est la même. Donc $\alpha_{1\rightarrow 2}^s = 1/N$ et $\alpha_{2\rightarrow 1}^s = 1/N$. La position des sites et le volume restent identiques. Ainsi on obtient :

$$p_{1\rightarrow 2}^{acc,s} = \min [1, \exp(-\beta\Delta U)] \quad (\text{A.7})$$

avec $\Delta U = U_2 - U_1$.

Cas de la position, $p_{1\rightarrow 2}^{acc,p}$, χ_p :

La probabilité de sélection sera la probabilité de sélectionner un site ($1/N$), multipliée par la probabilité de changer la position (dv/v , avec dv le volume infinitésimal de v). Afin d'avoir $\alpha_{1\rightarrow 2}^s = \alpha_{2\rightarrow 1}^s$ le tirage du déplacement doit être identique dans les 2 sens, c'est à dire lors de la simulation, les δx_{max} et δy_{max} doivent être fixes. Donc $\alpha_{1\rightarrow 2}^s = dv/(Nv)$, et on obtient :

$$p_{1\rightarrow 2}^{acc,p} = \min \left[1, \frac{dr_2^N}{dr_1^N} \exp(-\beta(\Delta U + P\Delta V)) \right] \quad (\text{A.8})$$

avec $\Delta V = V_2 - V_1$, dr_1 et dr_2 respectivement les volumes infinitésimaux de la boîte quand celle-ci a un volume V_1 et V_2 .

La probabilité pour un site d'être à une position de la boîte donnée est $p = dr/V = \lim_{M \rightarrow \infty} 1/M$, avec M de nombre de volumes infinitésimaux dr dans un volume V . Cette probabilité est indépendante du volume, ainsi on a :

$$\frac{dr_1}{V_1} = \frac{dr_2}{V_2} \rightarrow \frac{dr_2}{dr_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{A.9})$$

D'après les relations (A.8) et (A.9) on a :

$$p_{1\rightarrow 2}^{acc,p} = \min \left[1, \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \exp(-\beta(\Delta U + P\Delta V)) \right] \quad (\text{A.10})$$

$$p_{1\rightarrow 2}^{acc,p} = \min \left[1, \exp \left(-\beta(\Delta U + P\Delta V) + N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

De manière générale dans l'ensemble NPT, le volume est supposé constant lors de cette étape. Ceci n'est valable que dans les cas de conditions aux bords périodiques et dans l'approximation d'un système dont le volume est très grand. Dans le cas d'un système solide avec les bords libres, la boîte de simulation coïncide avec la surface du solide. Ainsi normalement, le déplacement d'un site en surface peut provoquer un changement de volume. Chaque déplacement est alors sujet à la probabilité d'acceptance $p_{1 \rightarrow 2}^{acc,p}$.

Cas du volume, $p_{1 \rightarrow 2}^{acc,V}$, χ_V :

La probabilité de changer le volume est de $1/(2\delta V)$. Ainsi, on a $\alpha_{1 \rightarrow 2}^s = \alpha_{2 \rightarrow 1}^s = 1/(2\delta V)$, cette égalité permet d'écrire :

$$p_{1 \rightarrow 2}^{acc,V} = \min \left[1, \exp \left(-\beta(\Delta U + P\Delta V) + N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

Il est intéressant de noter que $p_{1 \rightarrow 2}^{acc,p} = p_{1 \rightarrow 2}^{acc,V} \cdot p_{1 \rightarrow 2}^{acc,p}$ ayant une dépendance en volume, cela implique qu'après chaque tirage d'une nouvelle position pour un site de la surface, un nouveau volume associé doit être calculé. Pour calculer le volume de la particule, et prendre en compte des déformations possibles de celle ci, nous avons développé une nouvelle procédure de calcul de volume pour une particule avec un réseau carré. Comme le montre la figure A.2, la particule est découpée en deux types de triangles (rouges et verts) recouvrant la superficie totale de la particule. Les coordonnées des extrémités de chaque triangle sont stockées dans un tableau, et la superficie, pour un triangle dont les

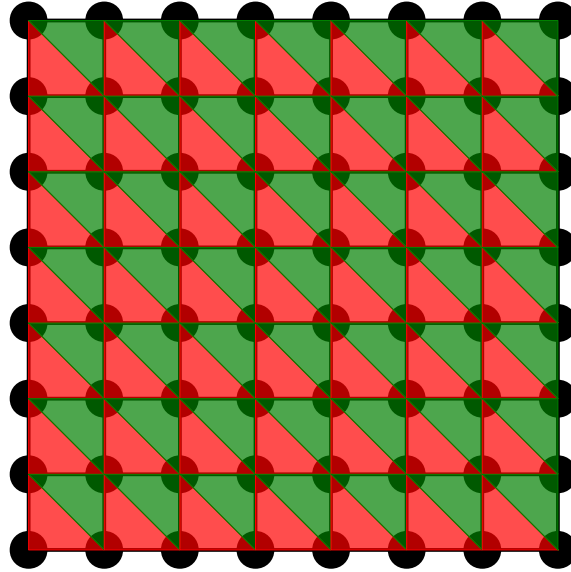


FIGURE A.2 – Schéma d'une nanoparticule 2D avec un réseau carré, découpée en triangles, permettant la mesure du volume.

extrémités sont aux points A , B et C , est calculée grâce à la relation suivante :

$$\text{Aire}_{\text{triangle}} = \frac{1}{2} \|\vec{AB} \wedge \vec{AC}\| \quad (\text{A.13})$$

A.2 Mesure de l'entropie par la technique des histogrammes

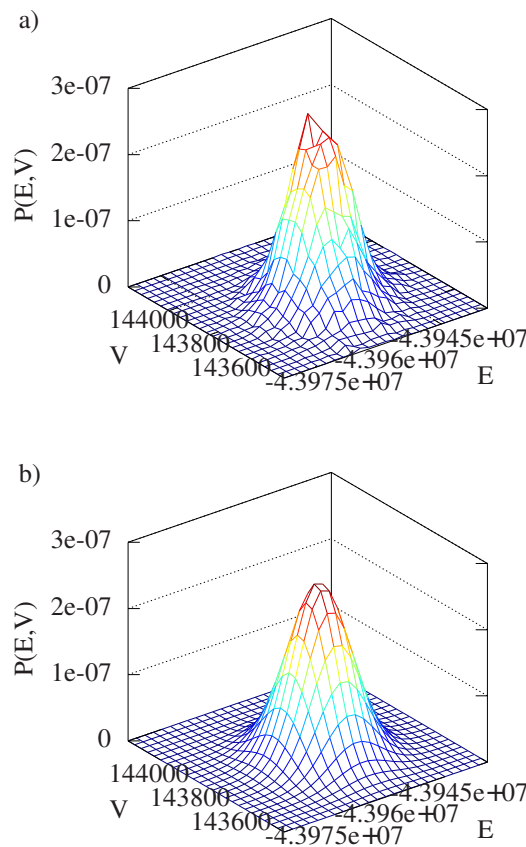


FIGURE A.3 – (a) Histogramme 2D de la densité de probabilité en fonction du volume et de l'énergie pour un système 2D carré 60×60 . (b) Ajustement de l'historgramme par une courbe gaussienne 2D.

Afin d'accéder à l'entropie, la densité de probabilité du système doit être estimée.

$$\langle S \rangle = -k_B \sum_i p(H_i, V_i) \log(p(H_i, V_i)) \quad (\text{A.14})$$

Nous avons utilisé la technique des histogrammes pondérés en Monte Carlo, pour extraire la densité de probabilité (voir figure A.3). Cette technique a été introduite par Ferrenberg et Swendsen [157] pour l'ensemble canonique et étendue à l'ensemble NPT par Conrad et Pable [158]. L'historgramme $h_{T,P}(H, V)$ (en fonction des énergies et volumes),

qui est associé aux visites successives de la simulation, est proportionnel à la densité d'état $g(H, V)$:

$$h_{T,P}(H, V) \propto g(H, V) e^{-(H+PV)/(k_B T)} \quad (\text{A.15})$$

La densité de probabilité du système est :

$$p(H, V) = \frac{h_{T,P}(H, V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dH dV h_{T,P}(H, V)} \quad (\text{A.16})$$

Et finalement, l'entropie est donnée par la relation suivante :

$$\langle S \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dH dV p(H, V) \log(p(H, V)) \quad (\text{A.17})$$

Annexe B

Coefficients élastiques de la matière

Les différents modules d'élasticité sont au nombre de 4, et se nomment B le module d'élasticité isostatique, Y le module d'Young, G le module de cisaillement, et ν le coefficient de Poisson. B se calcule dans le cas d'une compression globale du matériau, subissant une pression isostatique (voir figure B.1 a)). Y se calcule en appliquant une force sur un matériau et en observant la longueur d'enfoncement $L - L_0$ du matériau (voir figure B.1 c)). G est calculé en observant le cisaillement provoqué par l'application d'une force sur le coin du matériau (voir figure B.1 b)). ν mesure la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de la force appliquée.

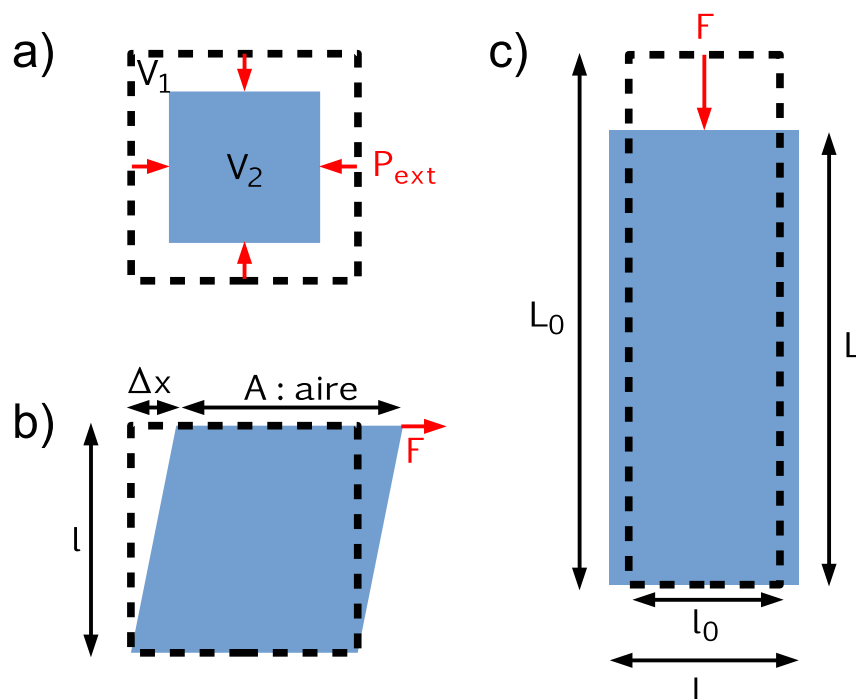


FIGURE B.1 – Différents schémas expliquant le calcul du module d'élasticité isostatique (a), du module de cisaillement (b), du module d'Young (c) et du coefficient de poisson (c).

La définition mathématique du module d'Young est la suivante :

$$Y = \frac{F/A}{\delta L/L} \quad (\text{B.1})$$

Pour un cristal parfait ayant une maille cubique (ou carré en 2 dimensions), le module d'Young peut être approximé de la manière suivante :

$$Y \approx \frac{dF}{dr} \frac{r_0}{s} \quad (\text{B.2})$$

avec s qui vaut r_0^2 pour un réseau cubique et r_0 pour un réseau carré.

Dans le cas d'un cristal parfait 2D carré, pour lequel les atomes sont liés entre eux par une interaction atomique de type Lennard-Jones 6-3, on obtient la valeur de module d'Young suivante :

$$Y = \frac{18v_i}{r_0^2} \quad (\text{B.3})$$

avec v_i la profondeur du puits de potentiel intermoléculaire.

La définition mathématique du module d'élasticité isostatique est la suivante :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{d^2U}{dV^2} \quad (\text{B.4})$$

Chaque module peut être exprimé en fonction des autres modules d'élasticité. Ainsi, si on connaît deux modules d'élasticité les deux autres peuvent être calculés. Par exemple, il est possible de lier le module d'élasticité isostatique au module d'Young à l'aide du coefficient de Poisson de la façon suivante :

$$B = \frac{Y}{3(1 - 2\nu)} \quad (\text{B.5})$$

Annexe C

Caractérisation des échantillons

C.1 Détails expérimentaux

C.1.1 Spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer classique

Les spectres de ^{57}Fe Mössbauer classique ont été enregistrés en utilisant un spectromètre conventionnel d'accélération constante, équipé d'une source 50 mCi ^{57}Co et d'un cryostat à azote liquide. Les spectres des échantillons poudres ($\approx 30\text{ mg}$) ont été enregistrés entre 80 K et 300 K . Le repliement et l'ajustement des spectres Mössbauer ont été réalisés à l'aide du programme "Recoil", par la méthode des moindres carrés.

C.1.2 Spectroscopie vibrationnelle

Les spectres Raman ont été collectés à l'aide d'un micro-spectromètre Raman LabRAM-HR (Jobin-Yvon) et d'un cryostat Linkam THMS-600. Un laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm ($\approx 0.1\text{ mW}$) a été utilisé comme source excitatrice, et une résolution spectrale d'approximativement 3 cm^{-1} a été obtenue.

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1600, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

C.1.3 Diffraction des rayons-X sur poudre, au LCC

Les clichés de diffraction des rayons-X sur poudre ont été collectés à l'aide d'un diffractomètre XPert Pro (Theta-Theta mode) Panalytical, avec $\lambda(\text{CuK}\alpha_1, \text{CuK}\alpha_2) = 1,54059, 1,54439\text{ \AA}$.

C.1.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope JEOL 1200 EXII à une énergie de 100 *kV*. Les échantillons utilisés pour une mesure MET ont été préparés en déposant une goutte d'une solution de nanoparticules sur une grille de cuivre.

C.2 Analogues de bleu de Prusse

C.2.1 Spectroscopie Raman

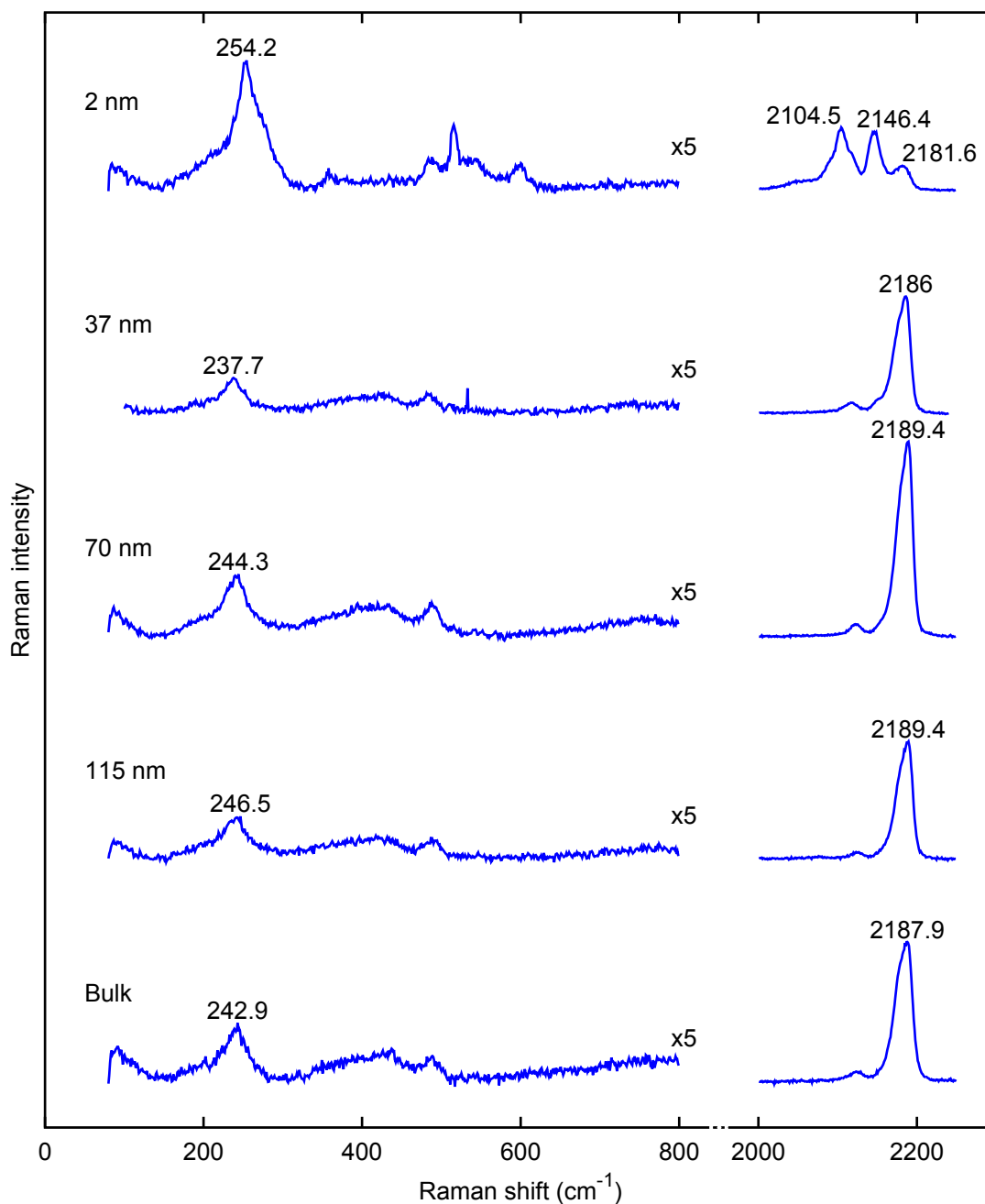


FIGURE C.1 – Spectres Raman pour des particules de différentes tailles (2 nm, 37 nm, 70 nm, 115 nm) et pour le matériau massif du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ à température ambiante. Tous les échantillons ont un spectre Raman similaire, à l'exception des plus petites nanoparticules.

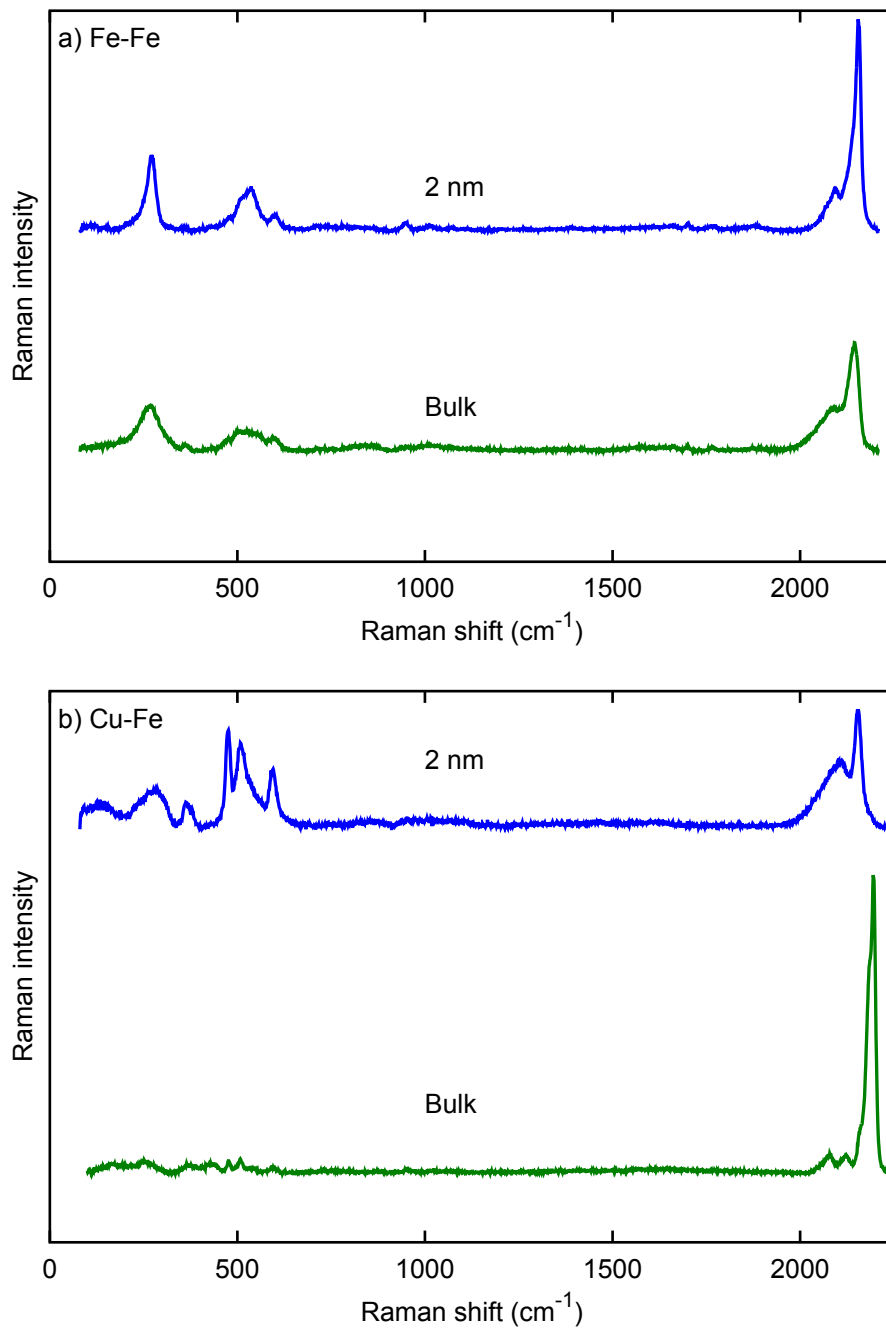


FIGURE C.2 – Spectres Raman du composé de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) et $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (b) à température ambiante, pour différentes tailles de particules.

C.2.2 Diffraction des rayons-X sur poudre

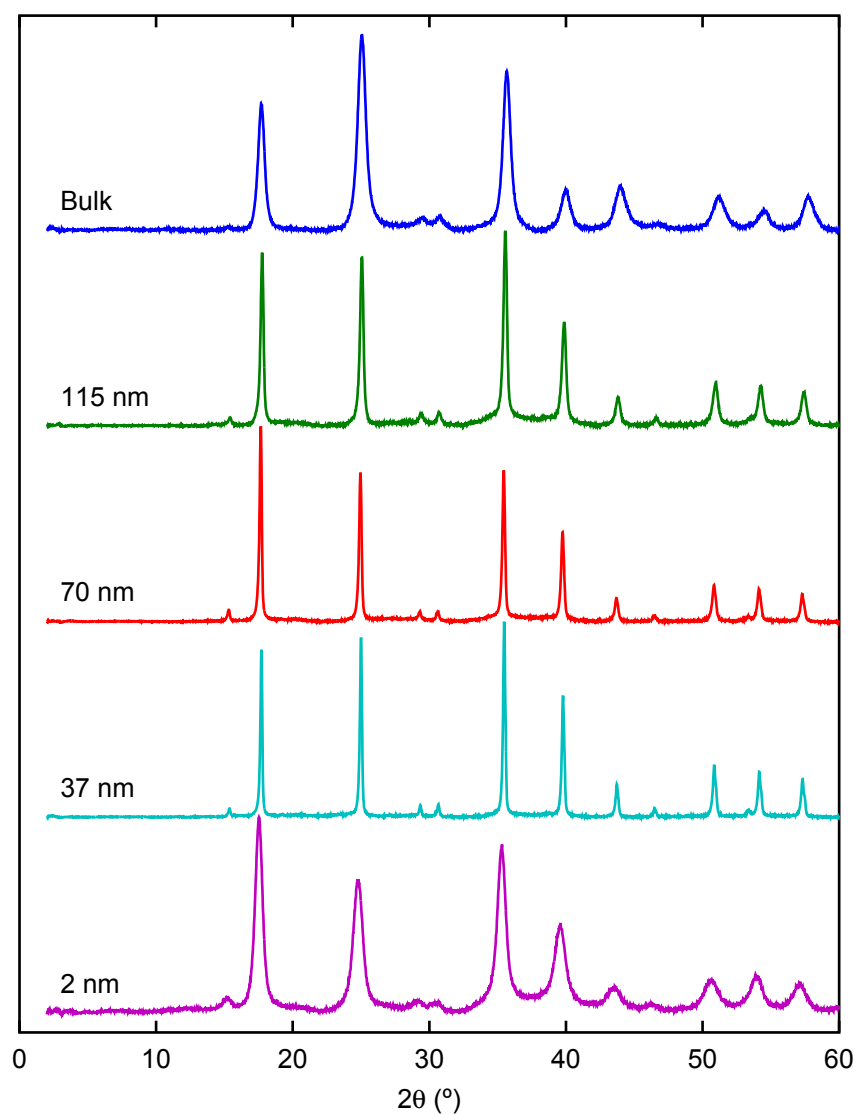


FIGURE C.3 – Clichés de diffraction poudre pour différentes tailles de nanoparticules du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ à température ambiante. Les résultats sont en bon accord avec ceux reportés en référence [149], pour un composé massif.

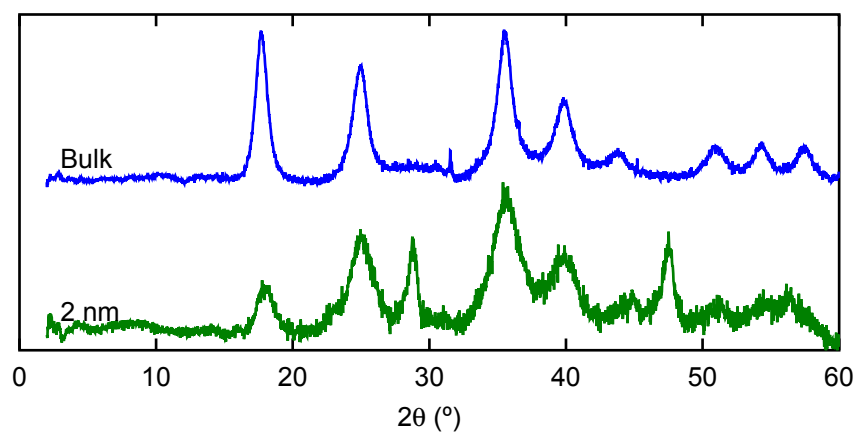


FIGURE C.4 – Clichés de diffraction poudre pour différentes tailles de nanoparticules du composé de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ à température ambiante.

C.2.3 Spectroscopie infra-rouge

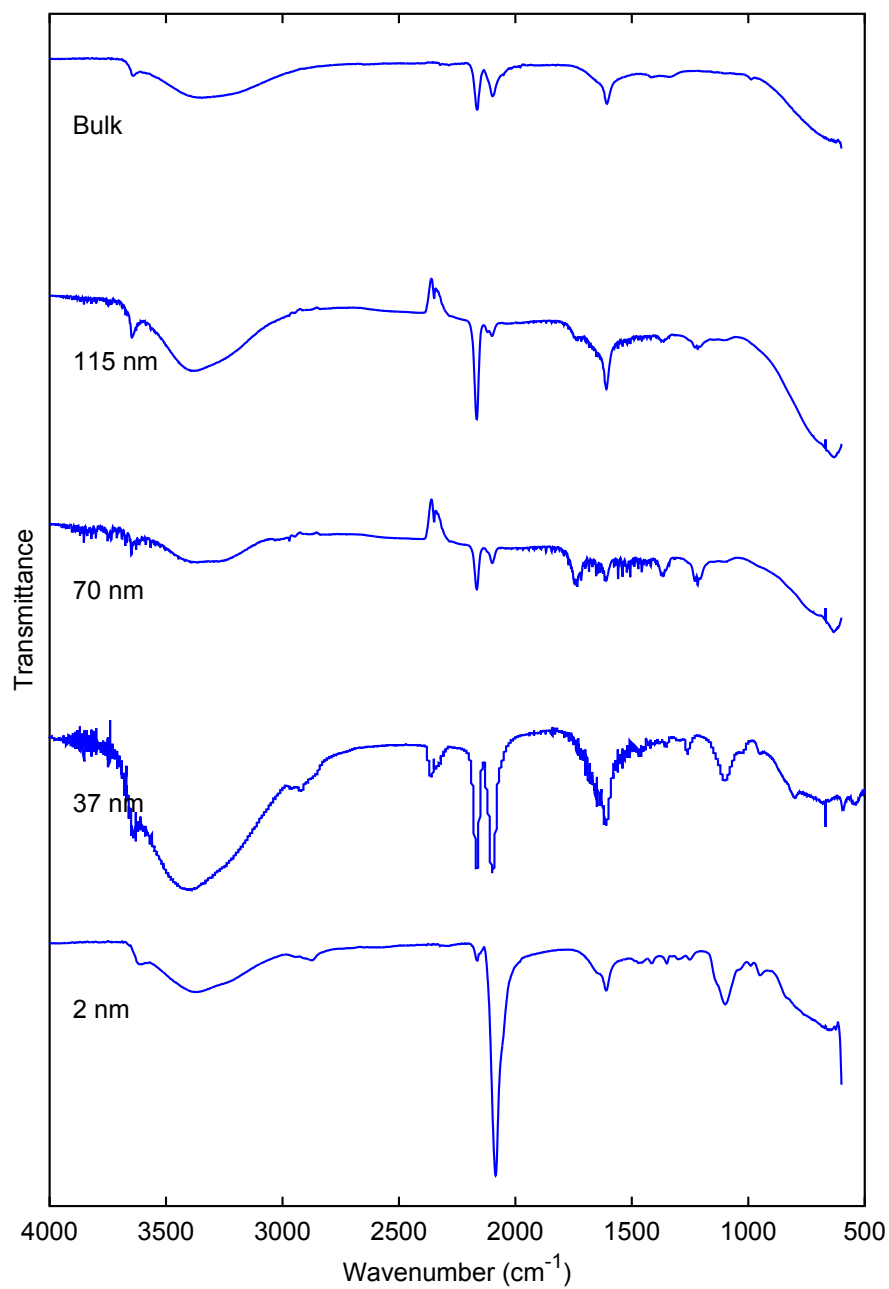


FIGURE C.5 – Spectres infra-rouge pour différentes tailles de nanoparticules du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ à température ambiante.

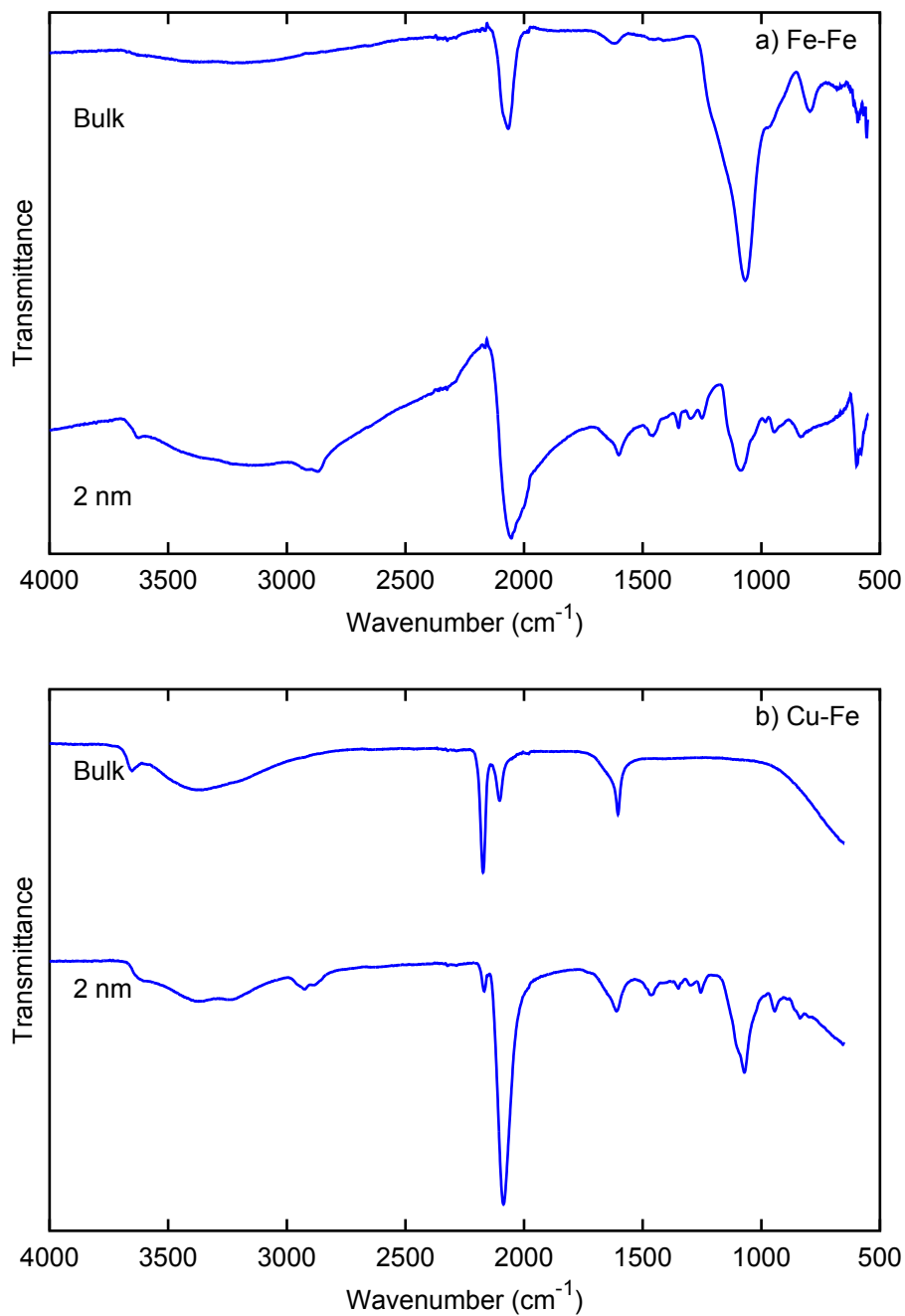


FIGURE C.6 – Spectres infra-rouge des composés de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) et $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (b) à température ambiante pour des nanoparticules de taille de 2 nm et du matériau massif.

C.2.4 Microscopie électronique à transmission

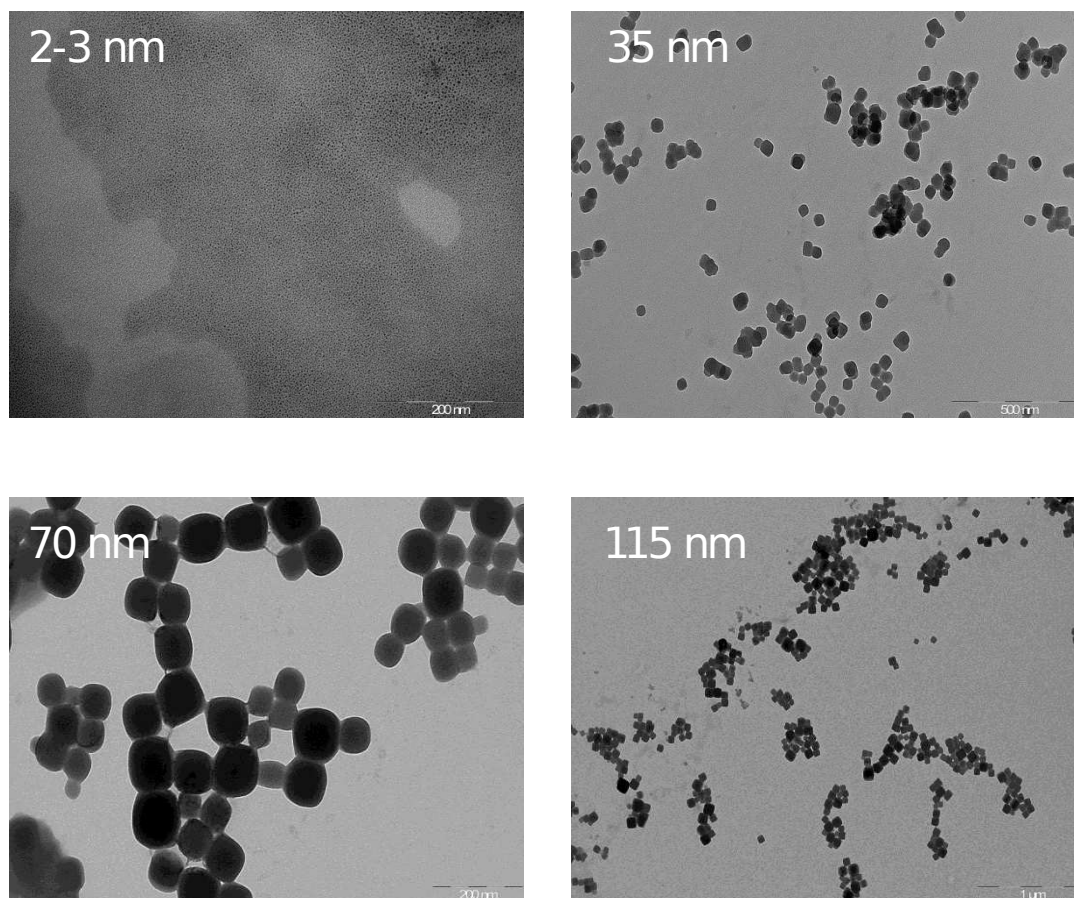


FIGURE C.7 – Images MET pour différentes tailles de nanoparticules du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

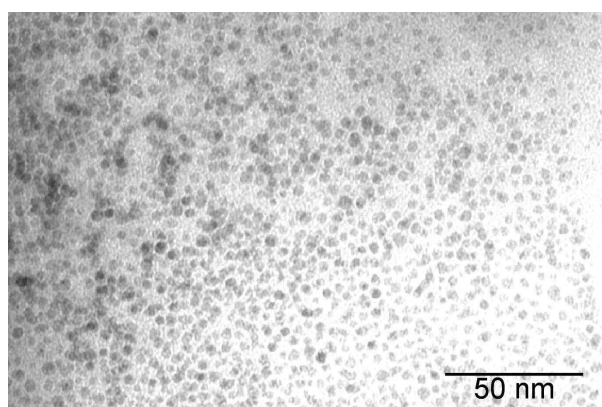


FIGURE C.8 – Images MET de nanoparticules du composé de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (taille de 2 nm).

C.2.5 Distribution en taille des nanoparticules

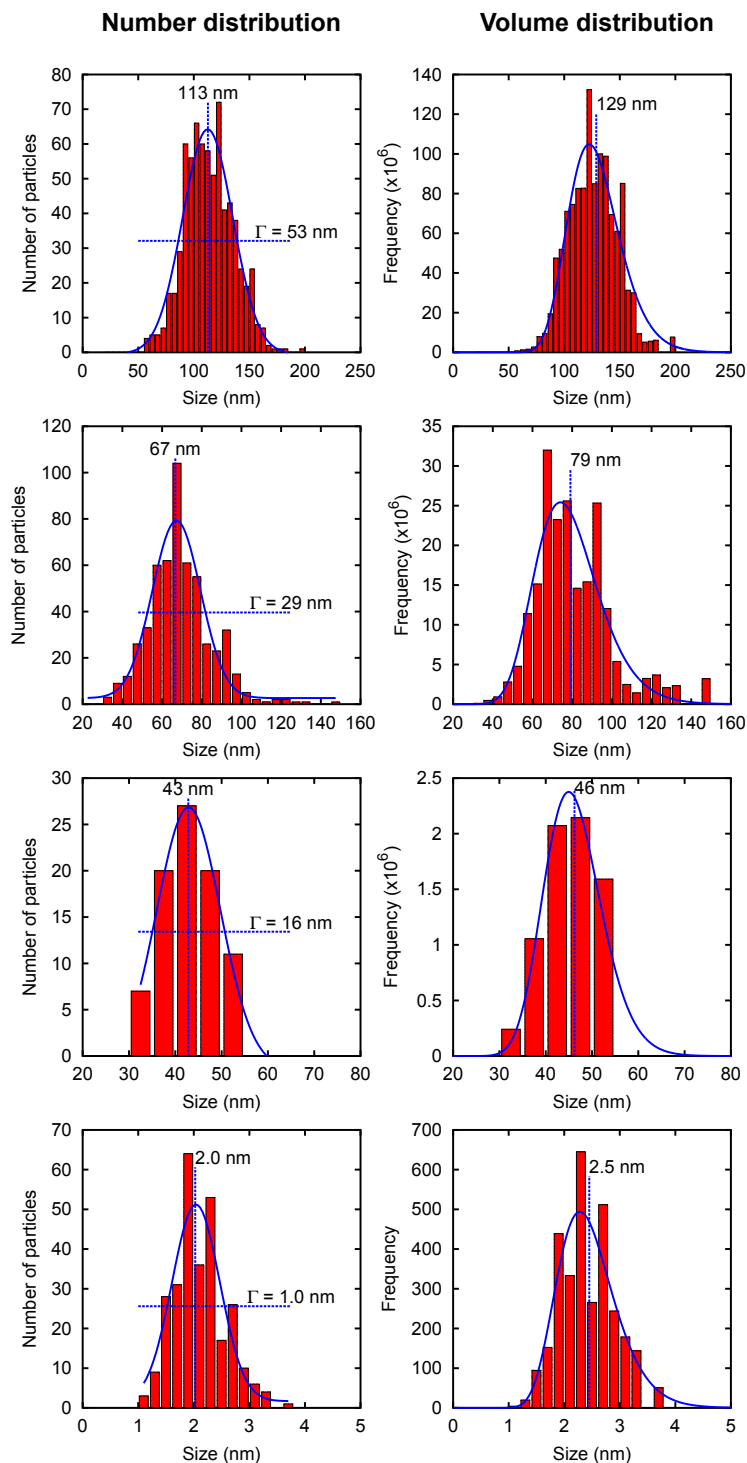


FIGURE C.9 – La colonne de gauche représente la distribution en taille extraite des images MET pour les différents échantillons du composé de $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. La colonne de droite représente la distribution en taille pondérée par le volume des particules.

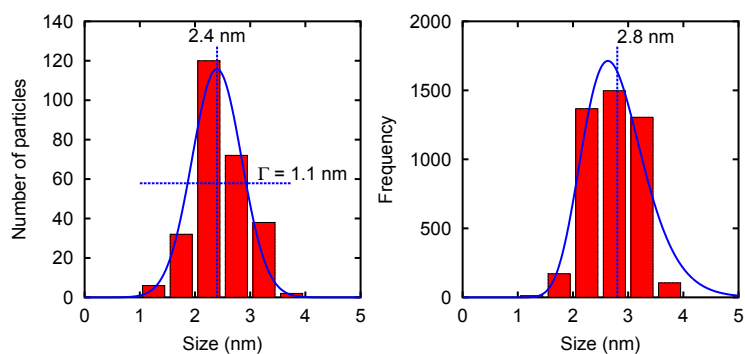


FIGURE C.10 – La colonne de gauche représente la distribution en taille extraite des images MET pour les nanoparticules du composé de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La colonne de droite représente la distribution en taille pondérée par le volume des particules.

C.3 Clathrate de Hoffman

C.3.1 Spectroscopie Raman

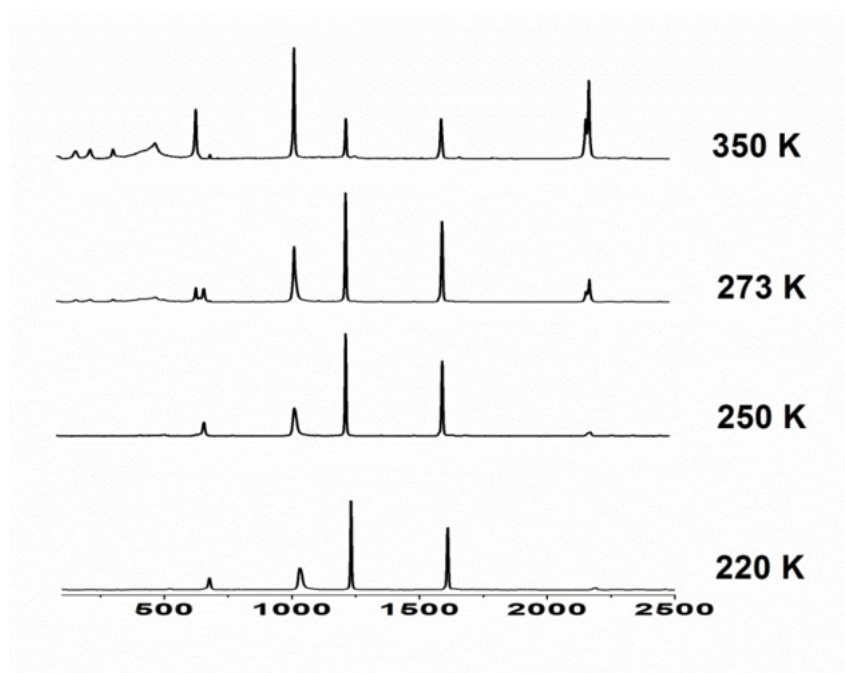


FIGURE C.11 – Spectres Raman pour des particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de 107 nm, à différentes température.

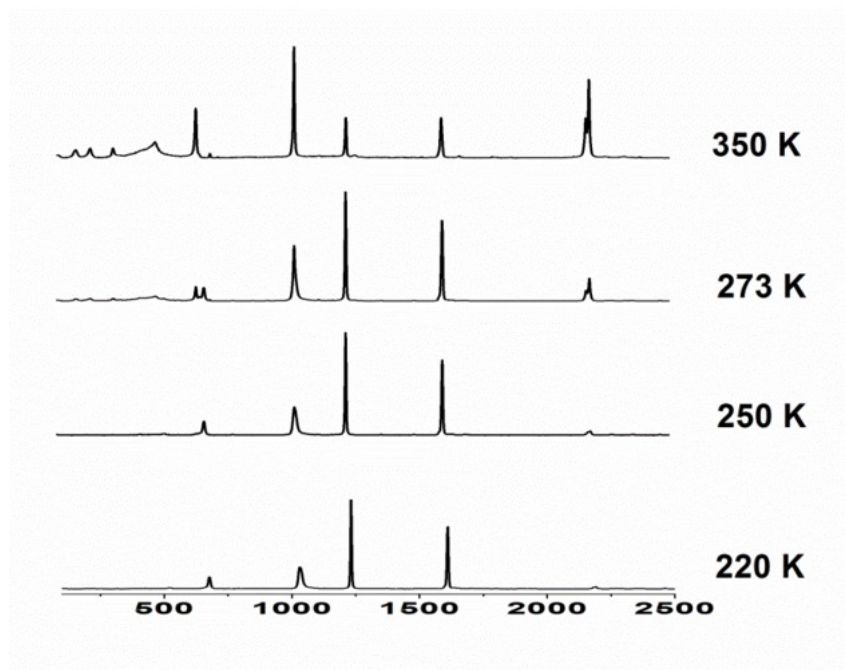


FIGURE C.12 – Spectres Raman pour des particules de Fe(pyrazine)[Ni(CN)₄] de 71 nm, à différentes température.

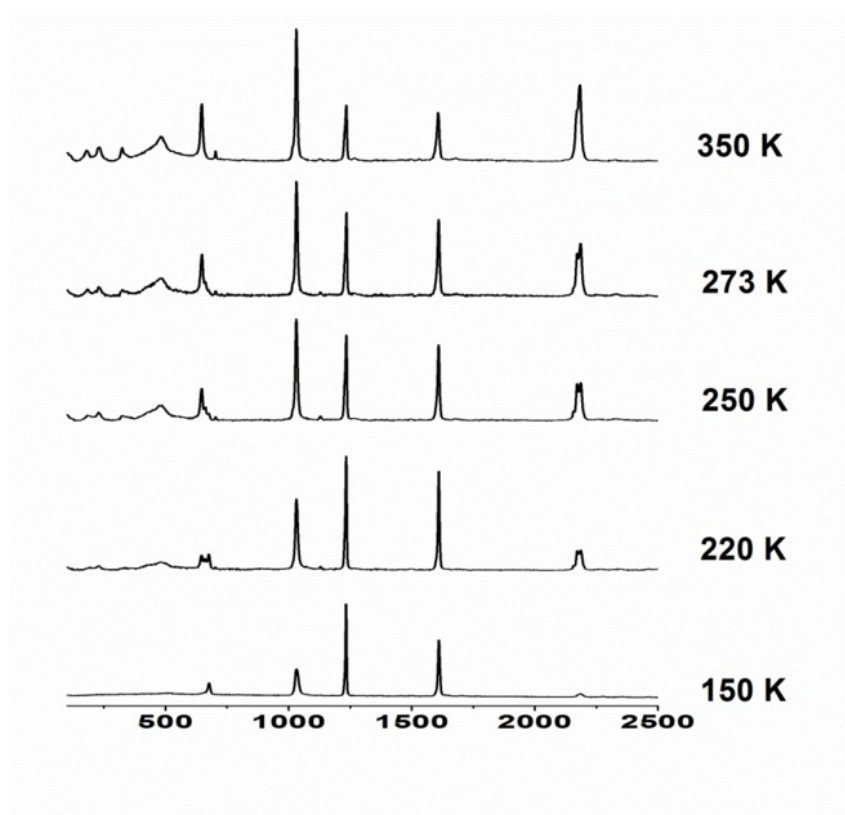


FIGURE C.13 – Spectres Raman pour des particules de Fe(pyrazine)[Ni(CN)₄] de 12 nm, à différentes température.

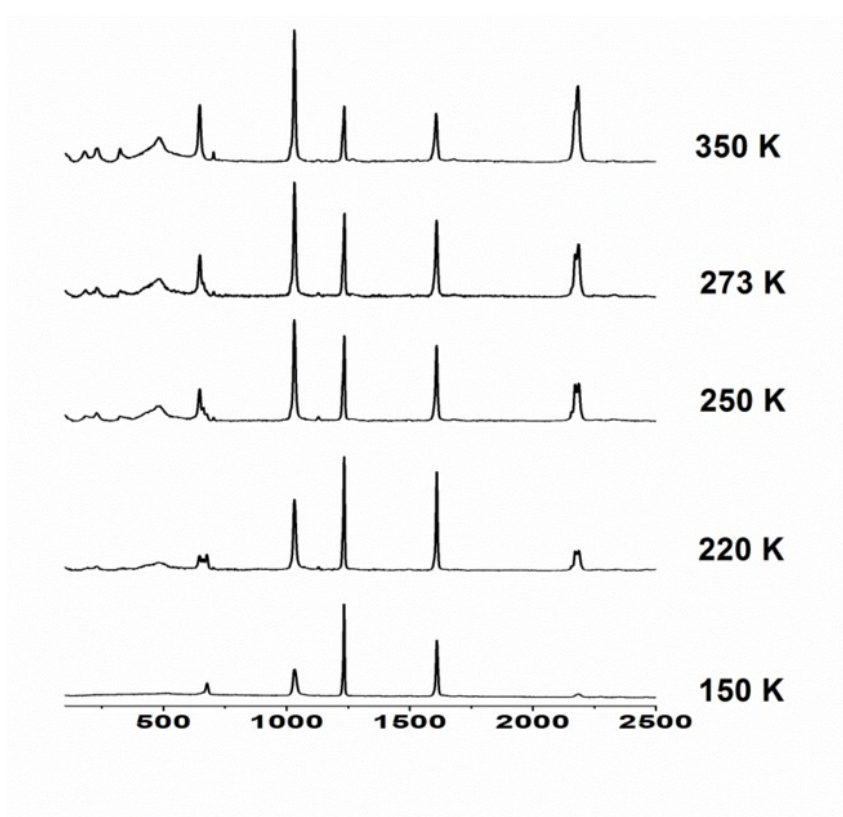


FIGURE C.14 – Spectres Raman pour des particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de 3 nm, à différentes température.

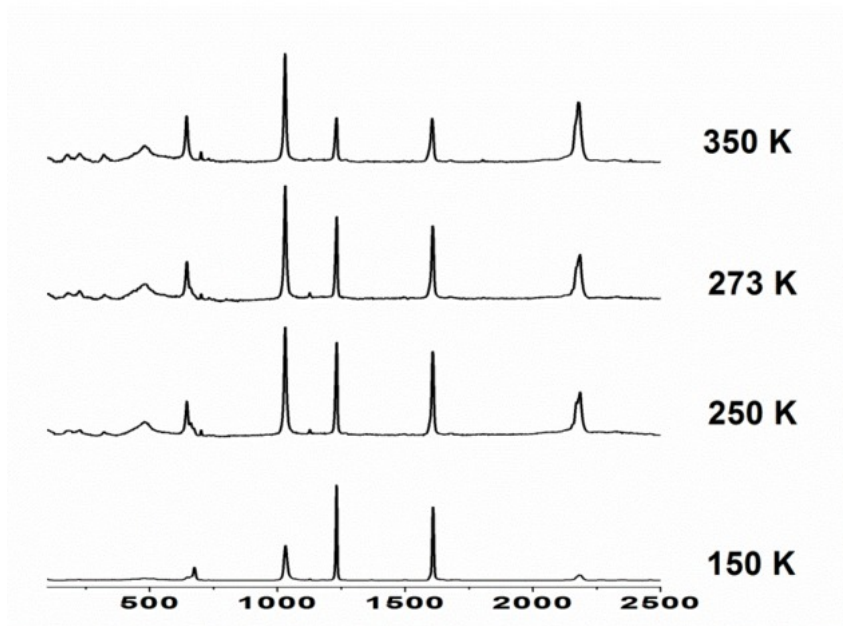


FIGURE C.15 – Spectres Raman pour des particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de 2 nm, à différentes température.

C.3.2 Diffraction des rayons-X sur poudre

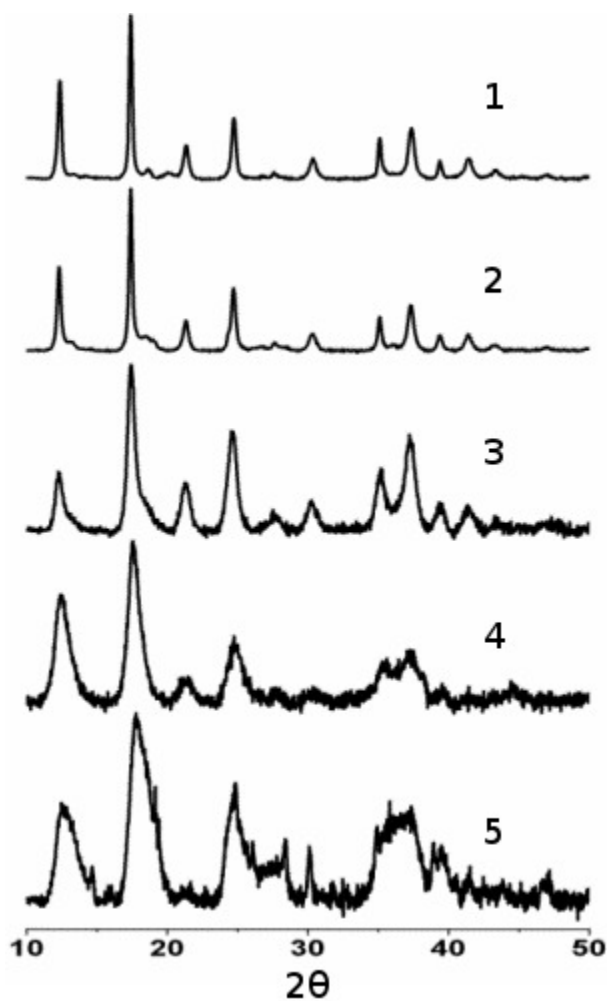


FIGURE C.16 – Clichés de diffraction poudre pour différentes tailles de nanoparticules du composé de Fe(pyrazine)[Ni(CN)₄] à température ambiante. Les échantillons 1, 2, 3, 4 et 5, représentent respectivement les échantillons composés de nanoparticules de tailles de 107 nm, 71 nm, 12 nm, 3 nm et 2nm.

Bibliographie

- [1] J.-F. LÉTARD, P. GUIONNEAU et L. GOUX-CAPES, numéro 235 dans *Topics in Current Chemistry*, pages 221–249. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95429>.
- [2] L. CAMBI et A. GAGNASSO, *Atti. Accad Naz. Lincei*, **13**, 809 (1931).
- [3] W. A. BAKER et H. M. BOBONICH, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184–1188 (1964).
DOI : 10.1021/ic50018a027.
- [4] 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.
- [5] K. A. REEDER, E. V. DOSE et L. J. WILSON, *Inorg. Chem.*, **17**, 1071–1075 (1978).
DOI : 10.1021/ic50182a054.
- [6] M. S. HADDAD, W. D. FEDERER, M. W. LYNCH et D. N. HENDRICKSON, *Inorg. Chem.*, **20**, 131–139 (1981).
DOI : 10.1021/ic50215a029.
- [7] H. OSHIO, K. KITAZAKI, J. MISHIRO, N. KATO, Y. MAEDA et Y. TAKASHIMA, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 1341–1347 (1987).
DOI : 10.1039/DT9870001341.
- [8] S. SCHENKER, A. HAUSER et R. M. DYSON, *Inorg. Chem.*, **35**, 4676–4682 (1996).
DOI : 10.1021/ic960010u.
- [9] R. C. STOUFER, D. W. SMITH, E. A. CLEVINGER et T. E. NORRIS, *Inorg. Chem.*, **5**, 1167–1171 (1966).
DOI : 10.1021/ic50041a020.
- [10] J. ZAREMBOWITZ et O. KAHN, *Inorg. Chem.*, **23**, 589–593 (1984).
DOI : 10.1021/ic00173a020.

- [11] J. FAUS, M. JULVE, F. LLORET, J. A. REAL et J. SLETTEN, *Inorg. Chem.*, **33**, 5535–5540 (1994).
DOI : 10.1021/ic00102a030.
- [12] K. HEINZE, G. HUTTNER, L. ZSOLNAI et P. SCHOBER, *Inorg. Chem.*, **36**, 5457–5469 (1997).
DOI : 10.1021/ic9705352.
- [13] P. GUETLICH, B. R. MCGARVEY et W. KLAEUI, *Inorg. Chem.*, **19**, 3704–3706 (1980).
DOI : 10.1021/ic50214a026.
- [14] G. NAVON et W. KLÄUI, *Inorg. Chem.*, **23**, 2722–2725 (1984).
DOI : 10.1021/ic00185a036.
- [15] W. KLÄUI, W. EBERSPACH et P. GUETLICH, *Inorg. Chem.*, **26**, 3977–3982 (1987).
DOI : 10.1021/ic00271a004.
- [16] J. H. AMMETER, R. BUCHER et N. OSWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7833–7835 (1974).
DOI : 10.1021/ja00832a049.
- [17] M. E. SWITZER, R. WANG, M. F. RETTIG et A. H. MAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7669–7674 (1974).
DOI : 10.1021/ja00832a012.
- [18] P. G. SIM et E. SINN, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 241–243 (1981).
DOI : 10.1021/ja00391a067.
- [19] L. KAUSTOV, M. E. TAL, A. I. SHAMES et Z. GROSS, *Inorg. Chem.*, **36**, 3503–3511 (1997).
DOI : 10.1021/ic961207p.
- [20] 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.*, pages 1322–1323 (1989).
DOI : 10.1039/C39890001322.
- [21] 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.
- [22] M. SORAI et S. SEKI, *Journal of the Physical Society of Japan*, **33**, 575–575 (1972).
DOI : 10.1143/JPSJ.33.575.

- [23] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Chem. Commun. (London)*, pages 61–62 (1966).
DOI : 10.1039/C19660000061.
- [24] E. KÖNIG et G. RITTER, *Physics Letters A*, **43**, 488–490 (1973).
DOI : 10.1016/0375-9601(73)90006-6.
- [25] R. CLAUDE, J. A. REAL, J. ZAREMBOWITCH, O. KAHN, L. OUAHAB, D. GRAND-JEAN, K. BOUKHEDDADEN, F. VARRET et A. DWORKIN, *Inorg. Chem.*, **29**, 4442–4448 (1990).
DOI : 10.1021/ic00347a022.
- [26] C. JANOT, *Pure App. Chem.*, **48**, 53–64 (1976).
DOI : 10.1351/pac197648010053.
- [27] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, E. SINN et A. H. WHITE, *Inorg. Chem.*, **8**, 1837–1846 (1969).
DOI : 10.1021/ic50079a006.
- [28] J. J. MCGARVEY et I. LAWTHERS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 906–907 (1982).
DOI : 10.1039/C39820000906.
- [29] 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.
- [30] S. DECURTINS, P. GUTLICH, K. M. HASSELBACH, A. HAUSER et H. SPIERING, *Inorg. Chem.*, **24**, 2174–2178 (1985).
DOI : 10.1021/ic00208a013.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] C. P. SLICHTER et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2142–2160 (1972).
DOI : doi:10.1063/1.1677511.
- [34] S. OHNISHI et S. SUGANO, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **14**, 39 (1981).
DOI : 10.1088/0022-3719/14/1/007.

- [35] H. SPIERING, E. MEISSNER, H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER et P. GÜTLICH, *Chem. Phys.*, **68**, 65–71 (1982).
DOI : 10.1016/0301-0104(82)85080-5.
- [36] J. WAJNFLASZ et R. PICK, *J. Phys. Coll.*, **32**, C1–91–C1–92 (1971).
DOI : 10.1051/jphyscol:1971127.
- [37] A. BOUSSEKSOU, J. NASSER, J. LINARES, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *J. Phys. I*, **2**, 1381–1403 (1992).
DOI : 10.1051/jp1:1992217.
- [38] J. A. NASSER, *Eur. Phys. J. B*, **21**, 3–10 (2001).
DOI : 10.1007/s100510170206.
- [39] J. KROBER, E. CODJOVI, O. KAHN, F. GROLIERE et C. JAY, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9810–9811 (1993).
DOI : 10.1021/ja00074a062.
- [40] J. S. GRIFFITH et L. E. ORGEL, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **11**, 381–393 (1957).
DOI : 10.1039/QR9571100381.
- [41] A. HAUSER, numéro 233 dans *Topics in Current Chemistry*, pages 49–58. Springer Berlin Heidelberg (2004).
DOI : 10.1007%2Fb13528.
- [42] S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA, *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, volume 33. Academic Press (1970).
- [43] P. GÜTLICH, *Struct. Bonding. (Berling)*, **44**, 83 (1981).
- [44] A. BOUSSEKSOU, H. CONSTANT-MACHADO et F. VARRET, *J. Phys. I*, **5**, 747–760 (1995).
DOI : 10.1051/jp1:1995165.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] L. F. LINDOY et S. E. LIVINGSTONE, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 173–193 (1967).
DOI : 10.1016/S0010-8545(00)80204-0.

- [48] S. K. KULSHRESHTHA et R. M. IYER, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 501–504 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)85188-X.
- [49] S. K. KULSHRESHTHA, R. M. IYER, E. KÖNIG et G. RITTER, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 201–204 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)80175-X.
- [50] P. GÜTLICH et H. A. GOODWIN, numéro 233 dans *Topics in Current Chemistry*, pages 1–47. Springer Berlin Heidelberg (2004).
DOI : 10.1007/b13527.
- [51] R. C. STOUFER, D. H. BUSCH et W. B. HADLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3732–3734 (1961).
DOI : 10.1021/ja01478a051.
- [52] J. R. SAMS, J. C. SCOTT et T. B. TSIN, *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 451–453 (1973).
DOI : 10.1016/0009-2614(73)80214-3.
- [53] E. KÖNIG et K. MADEJA, *Inorg. Chem.*, **6**, 48–55 (1967).
DOI : 10.1021/ic50047a011.
- [54] E. KÖNIG et G. RITTER, *Solid State Comm.*, **18**, 279–282 (1976).
DOI : 10.1016/0038-1098(76)90002-8.
- [55] V. V. ZELENTSOV, *Sov. Sci. Rev. B Chem.*, **81**, 543 (1981).
- [56] 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.*, page 2935–2945 (2001).
DOI : 10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2935::AID-EJIC2935>3.0.CO;2-D.
- [57] 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.
- [58] H. ROMSTEDT, A. HAUSER et H. SPIERING, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 265–275 (1998).
DOI : 10.1016/S0022-3697(97)00142-X.
- [59] M. SORAI et S. SEKI, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 555–570 (1974).
DOI : 10.1016/S0022-3697(74)80010-7.
- [60] K. F. PURCELL et M. P. EDWARDS, *Inorg. Chem.*, **23**, 2620–2625 (1984).
DOI : 10.1021/ic00185a016.

- [61] C. CANTIN, J. KLIAVA, A. MARBEUF et D. MIKAÏLITCHENKO, *Eur. Phys. J. B*, **12**, 525–540 (1999).
- [62] R. ZIMMERMANN et E. KÖNIG, *J Phys. Chem. Solids*, **38**, 779–788 (1977).
DOI : 10.1016/0022-3697(77)90072-5.
- [63] T. KAMBARA, *J Chem. Phys.*, **70**, 4199–4206 (1979).
DOI : 10.1063/1.438044.
- [64] N. WILLENBACHER et H. SPIERING, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, 1423 (1988).
DOI : 10.1088/0022-3719/21/8/017.
- [65] H. SPIERING, K. BOUKHEDDADEN, J. LINARES et F. VARRET, *Phys. Rev. B*, **70**, 184106 (2004).
DOI : 10.1103/PhysRevB.70.184106.
- [66] J. D. ESHELBY, volume 3, pages 79–144. Academic Press (1956).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708601320>.
- [67] J. WAJNFLASZ, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **40**, 537–545 (1970).
DOI : 10.1002/pssb.19700400212.
- [68] Y. KONISHI, H. TOKORO, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 067206 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.067206.
- [69] W. NICOLAZZI, S. PILLET et C. LECOMTE, *Phys. Rev. B*, **78**, 174401 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevB.78.174401.
- [70] M. NISHINO, K. BOUKHEDDADEN, Y. KONISHI et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 247203 (2007).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.247203.
- [71] K. BOUKHEDDADEN, *Prog. Theor. Phys.*, **112**, 205–217 (2004).
DOI : 10.1143/PTP.112.205.
- [72] S. NOSÉ, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511–519 (1984).
DOI : 10.1063/1.447334.
- [73] W. G. HOOVER, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695–1697 (1985).
DOI : 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [74] M. NISHINO, C. ENACHESCU, S. MIYASHITA, P. A. RIKVOLD, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Sci. Rep.*, **1** (2011).
DOI : 10.1038/srep00162.

- [75] M. NISHINO, K. BOUKHEDDADEN et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. B*, **79** (2009).
DOI : 10.1103/PhysRevB.79.012409.
- [76] H. BOLVIN et O. KAHN, *Chemical Physics*, **192**, 295–305 (1995).
DOI : 10.1016/0301-0104(94)00409-4.
- [77] O. KAHN et C. J. MARTINEZ, *Science*, **279**, 44–48 (1998).
DOI : 10.1126/science.279.5347.44.
- [78] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, L. SALMON et W. NICOLAZZI, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3313–3335 (2011).
DOI : 10.1039/C1CS15042A.
- [79] M. CAVALLINI, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 11867–11876 (2012).
DOI : 10.1039/C2CP40879A.
- [80] H. J. SHEPHERD, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 653–661 (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201201205.
- [81] H. J. SHEPHERD, I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, S. TRICARD, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nat Commun*, **4** (2013).
DOI : 10.1038/ncomms3607.
- [82] A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA et T. YOKOYAMA, *Chemistry Letters*, **32**, 336–337 (2003).
DOI : 10.1246/cl.2003.336.
- [83] A. NAKAMOTO, Y. ONO, N. KOJIMA, D. MATSUMURA et T. YOKOYAMA, *Chemistry Letters*, **32**, 476 (2003).
URL : https://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/32/5/32_5_476/_article.
- [84] S. COBO, G. MOLNÁR, J. A. REAL et A. BOUSSEKSOU, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 5786–5789 (2006).
DOI : 10.1002/anie.200601885.
- [85] L. SALMON, G. MOLNÁR, S. COBO, P. OULIÉ, M. ETIENNE, T. MAHFOUD, P. DEMONT, A. EGUCHI, H. WATANABE, K. TANAKA et A. BOUSSEKSOU, *New J. Chem.*, **33**, 1283–1289 (2009).
DOI : 10.1039/B902811K.
- [86] S. SHI, G. SCHMERBER, J. ARABSKI, J.-B. BEAUFRAND, D. J. KIM, S. BOUKARI, M. BOWEN, N. T. KEMP, N. VIART, G. ROGEZ, E. BEAUREPAIRE, H. AUBRIET,

- J. PETERSEN, C. BECKER et D. RUCH, *App. Phys. Lett.*, **95**, 043303 (2009).
DOI : 10.1063/1.3192355.
- [87] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, K. ABDUL-KADER, M. LOPES, C. BARTUAL-MURGUI, L. SALMON, P. ZHAO, G. MOLNÁR, D. ASTRUC et A. BOUSSEKSOU, *J. Nanophotonics*, **6**, 063517–1 (2012).
DOI : 10.1117/1.JNP.6.063517.
- [88] G. FÉLIX, K. ABDUL-KADER, T. MAHFOUD, I. A. GURAL'SKIY, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15342–15345 (2011).
DOI : 10.1021/ja207196b.
- [89] K. ABDUL-KADER, M. LOPES, C. BARTUAL-MURGUI, O. KRAIEVA, E. M. HERNÁNDEZ, L. SALMON, W. NICOLAZZI, F. CARCENAC, C. THIBAUT, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nanoscale*, **5**, 5288–5293 (2013).
DOI : 10.1039/C3NR01337E.
- [90] A. AKOU, I. A. GURAL'SKIY, L. SALMON, C. BARTUAL-MURGUI, C. THIBAUT, C. VIEU, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3752–3757 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM15663F.
- [91] C. M. QUINTERO, I. A. GURAL'SKIY, L. SALMON, G. MOLNÁR, C. BERGAUD et A. BOUSSEKSOU, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3745–3751 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM15662H.
- [92] M. LOPES, C. M. QUINTERO, E. M. HERNÁNDEZ, V. VELÁZQUEZ, C. BARTUAL-MURGUI, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nanoscale*, **5**, 7762–7767 (2013).
DOI : 10.1039/C3NR03030J.
- [93] R. M. van der VEEN, O.-H. KWON, A. TISSOT, A. HAUSER et A. H. ZEWAIL, *Nat Chem*, **5**, 395–402 (2013).
DOI : 10.1038/nchem.1622.
- [94] J.-F. LÉTARD, N. DARO et O. NGUYEN, *Nanoparticules d'un composé à transition de spin*, CNRS–France Brevet FR 2005/0512476 (2005-08-12).
- [95] T. FORESTIER, S. MORNET, N. DARO, T. NISHIHARA, S.-i. MOURI, K. TANAKA, O. FOUCHÉ, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chem. Commun.*, pages 4327–4329 (2008).
DOI : 10.1039/B806347H.

- [96] I. BOLDOG, A. GASPAS, V. MARTÍNEZ, P. PARDO-IBAÑEZ, V. KSENOFONTOV, A. BHATTACHARJEE, P. GÜTLICH et J. REAL, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6433–6437 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200801673.
- [97] F. VOLATRON, L. CATALA, E. RIVIÈRE, A. GLOTER, O. STÉPHAN et T. MALLAH, *Inorg. Chem.*, **47**, 6584–6586 (2008).
DOI : 10.1021/ic800803w.
- [98] T. FORESTIER, A. KAIBA, S. PECHEV, D. DENUX, P. GUIONNEAU, C. ETRILLARD, N. DARO, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chem. Eur. J.*, **15**, 6122–6130 (2009).
DOI : 10.1002/chem.200900297.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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, *Chem. Commun.*, **47**, 11501–11503 (2011).
DOI : 10.1039/C1CC14463D.
- [102] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *New J. Chem.*, **35**, 2081–2088 (2011).
DOI : 10.1039/C1NJ20218A.
- [103] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, G. MOLNÁR, I. O. FRITSKY, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chem. Eur. J.*, **18**, 9946–9954 (2012).
DOI : 10.1002/chem.201201063.
- [104] P. DURAND, S. PILLET, E.-E. BENDEIF, C. CARTERET, M. BOUZAOU, H. EL HAMZAOU, B. CAPOEN, L. SALMON, S. HEBERT, J. GHANBAJA, L. ARANDA et D. SCHANIEL, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1933–1942 (2013).
URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC00546A>.
- [105] T. KAWAMOTO et S. ABE, *Chem. Commun.*, pages 3933–3935 (2005).
DOI : 10.1039/B506643C.

- [106] A. ATITOAIIE, R. TANASA et C. ENACHESCU, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 1596 – 1600 (2012).
DOI : 10.1016/j.jmmm.2011.12.011.
- [107] A. MURAOKA, K. BOUKHEDDADEN, J. LINARÈS et F. VARRET, *Phys. Rev. B*, **84**, 054119 (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.054119.
- [108] L. STOLERIU, P. CHAKRABORTY, A. HAUSER, A. STANCU et C. ENACHESCU, *Phys. Rev. B*, **84**, 134102 (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.134102.
- [109] H. OUBOUCHOU, A. SLIMANI et K. BOUKHEDDADEN, *Phys. Rev. B*, **87**, 104104 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevB.87.104104.
- [110] D. V. TALAPIN, A. L. ROGACH, A. KORNOWSKI, M. HAASE et H. WELLER, *Nano Lett.*, **1**, 207–211 (2001).
DOI : 10.1021/nl0155126.
- [111] A. GUPTA, M. T. SWIHART et H. WIGGERS, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 696–703 (2009).
DOI : 10.1002/adfm.200801548.
- [112] H. LAMB, *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1-14**, 50–56 (1882).
DOI : 10.1112/plms/s1-14.1.50.
- [113] P. VERMA, W. CORDTS, G. IRMER et J. MONECKE, *Phys. Rev. B*, **60**, 5778–5785 (1999).
DOI : 10.1103/PhysRevB.60.5778.
- [114] D. ŞOPU, J. KOTAKOSKI et K. ALBE, *Phys. Rev. B*, **83**, 245416 (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.83.245416.
- [115] S. STANKOV, Y. Z. YUE, M. MIGLIERINI, B. SEPIOL, I. SERGUEEV, A. I. CHUMAKOV, L. HU, P. SVEC et R. RÜFFER, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 235503 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.235503.
- [116] P. BUFFAT et J.-P. BOREL, *Phys. Rev. A*, **13**, 2287–2298 (1976).
DOI : 10.1103/PhysRevA.13.2287.
- [117] L. GRÅBAEK, J. BOHR, E. JOHNSON, A. JOHANSEN, L. SARHOLT-KRISTENSEN et H. H. ANDERSEN, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 934–937 (1990).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.64.934.

- [118] P. R. COUCHMAN et W. A. JESSER, *Nature*, **269**, 481–483 (1977).
DOI : 10.1038/269481a0.
- [119] P. LETELLIER, A. MAYAFFRE et M. TURMINE, *Phys. Rev. B*, **76**, 045428 (2007).
DOI : 10.1103/PhysRevB.76.045428.
- [120] R. LOPEZ, T. E. HAYNES, L. A. BOATNER, L. C. FELDMAN et R. F. HAGLUND,
Phys. Rev. B, **65**, 224113 (2002).
DOI : 10.1103/PhysRevB.65.224113.
- [121] F. J. MORIN, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34–36 (1959).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [122] S. H. TOLBERT et A. P. ALIVISATOS, *Science*, **265**, 373–376 (1994).
DOI : 10.1126/science.265.5170.373. PMID : 17838040.
- [123] A. SAN-MIGUEL, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 876–889 (2006).
DOI : 10.1039/B517779K.
- [124] C. BRÉCHIGNAC, P. HOUDY et M. LAHMANI, *Nanomaterials and Nanochemistry*.
Berlin Heidelberg New York (2007).
- [125] C. TSALLIS, *J. Stat. Phys.*, **52**, 479–487 (1988).
DOI : 10.1007/BF01016429.
- [126] P. DOUGLAS, S. BERGAMINI et F. RENZONI, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 110601 (2006).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.96.110601.
- [127] V. KHACHATRYAN *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 022002 (2010).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.105.022002.
- [128] T. L. HILL, *Nano Lett.*, **1**, 273–275 (2001).
DOI : 10.1021/nl010027w.
- [129] R. SHUTTLEWORTH, *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 444 (1950).
DOI : 10.1088/0370-1298/63/5/302.
- [130] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et
E. TELLER, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1092 (1953).
DOI : doi:10.1063/1.1699114.
- [131] V. SWAMY, A. KUZNETSOV, L. S. DUBROVINSKY, R. A. CARUSO, D. G. SHCHUKIN
et B. C. MUDDLE, *Phys. Rev. B*, **71**, 184302 (2005).
DOI : 10.1103/PhysRevB.71.184302.

- [132] B. GILBERT, H. ZHANG, B. CHEN, M. KUNZ, F. HUANG et J. F. BANFIELD, *Phys. Rev. B*, **74**, 115405 (2006).
DOI : 10.1103/PhysRevB.74.115405.
- [133] Q. F. GU, G. KRAUSS, W. STEURER, F. GRAMM et A. CERVELLINO, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045502 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.045502.
- [134] 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.
- [135] A. TISSOT, C. ENACHESCU et M.-L. BOILLOT, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20451 (2012).
DOI : 10.1039/c2jm33865c.
- [136] X. W. D. LOU, L. A. ARCHER et Z. YANG, *Adv. Mater.*, **20**, 3987–4019 (2008).
DOI : 10.1002/adma.200800854.
- [137] O. N. RISSET, E. S. KNOWLES, S. MA, M. W. MEISEL et D. R. TALHAM, *Chem. Mater.*, **25**, 42–47 (2013).
DOI : 10.1021/cm302995w.
- [138] F. CARUSO, *Advanced Materials*, **13**, 11–22 (2001).
DOI : 10.1002/1521-4095(200101)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N.
- [139] L. CATALA, D. BRINZEI, Y. PRADO, A. GLOTER, O. STÉPHAN, G. ROGEZ et T. MALLAH, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 183–187 (2009).
DOI : 10.1002/anie.200804238.
- [140] R. L. MÖSSBAUER, *Z. Physik*, **151**, 124–143 (1958).
DOI : 10.1007/BF01344210.
- [141] K. MAER, M. L. BEASLEY, R. L. COLLINS et W. O. MILLIGAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3201–3208 (1968).
DOI : 10.1021/ja01014a040.
- [142] C. PANTEA, I. STROE, H. LEDBETTER, J. BETTS, Y. ZHAO, L. DAEMEN, H. CŸYNN et A. MIGLIORI, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 211–213 (2008).
DOI : 10.1016/j.jpcs.2007.08.065.
- [143] A. I. CHUMAKOV et W. STURHAHN, *Hyperfine Interactions*, **123-124**, 781–808 (1999).
DOI : 10.1023/A:1017052730094.

- [144] A. I. CHUMAKOV, R. RÜFFER, O. LEUPOLD et I. SERGUEEV, *Struct. Chem.*, **14**, 109–119 (2003).
DOI : 10.1023/A:1021677228507.
- [145] K. S. SINGWI et A. SJÖLANDER, *Phys. Rev.*, **120**, 1093–1102 (1960).
DOI : 10.1103/PhysRev.120.1093.
- [146] W. STURHAHN, T. S. TOELLNER, E. E. ALP, X. ZHANG, M. ANDO, Y. YODA, S. KIKUTA, M. SETO, C. W. KIMBALL et B. DABROWSKI, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3832–3835 (1995).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.74.3832.
- [147] H. J. LIPKIN, *Annals of Physics*, **18**, 182–197 (1962).
DOI : 10.1016/0003-4916(62)90066-0.
- [148] V. G. KOHN et A. I. CHUMAKOV, *Hyperfine Interactions*, **125**, 205–221 (2000).
DOI : 10.1023/A:1012689705503.
- [149] Y. MIZUNO, M. OKUBO, K. KAGESAWA, D. ASAKURA, T. KUDO, H. ZHOU, K. OHISHI, A. OKAZAWA et N. KOJIMA, *Inorg. Chem.*, **51**, 10311–10316 (2012).
DOI : 10.1021/ic301361h.
- [150] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK, J. D. BARNETT et R. A. FORMAN, *J. App. Phys.*, **46**, 2774–2780 (2008).
DOI : 10.1063/1.321957.
- [151] M. Y. HU, W. STURHAHN, T. S. TOELLNER, P. D. MANNHEIM, D. E. BROWN, J. ZHAO et E. E. ALP, *Phys. Rev. B*, **67**, 094304 (2003).
DOI : 10.1103/PhysRevB.67.094304.
- [152] K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Hyp. Int.*, **72**, 349–356 (1992).
DOI : 10.1007/BF02397688.
- [153] J. JUNG, F. BRUCHHÄUSER, R. FEILE, H. SPIERING et P. GÜTLICH, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **100**, 517–522 (1996).
DOI : 10.1007/s002570050156.
- [154] K. L. RONAYNE, H. PAULSEN, A. HÖFER, A. C. DENNIS, J. A. WOLNY, A. I. CHUMAKOV, V. SCHÜNEMANN, H. WINKLER, H. SPIERING, A. BOUSSEKSOU, P. GÜTLICH, A. X. TRAUTWEIN et J. J. MCGARVEY, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4685–4693 (2006).
DOI : 10.1039/B610634J.

- [155] S. RACKWITZ, J. A. WOLNY, K. MUFFLER, K. ACHTERHOLD, R. RÜFFER, Y. GARCIA, R. DILLER et V. SCHÜNEMANN, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14650–14660 (2012).
DOI : 10.1039/C2CP41455D.
- [156] W. NICOLAZZI et S. PILLET, *Phys. Rev. B*, **85**, 094101 (2012).
DOI : 10.1103/PhysRevB.85.094101.
- [157] A. M. FERRENBURG et R. H. SWENDSEN, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1195–1198 (1989).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.63.1195.
- [158] P. CONRAD et J. de PABLO, *Fluid Phase Equilibria*, **150–151**, 51–61 (1998).
DOI : 10.1016/S0378-3812(98)00275-1.

Liste des Publications

1. **G. Félix**, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari, and A. Bousseksou, “Enhanced Cooperative Interactions at the Nanoscale in Spin-Crossover Materials with a First-Order Phase Transition.” *Phys. Rev. Lett.*, 110 : 235701, 2013.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.235701
2. **G. Félix**, W. Nicolazzi, M. Mikolasek, G. Molnár, and A. Bousseksou, “Non-extensivity of thermodynamics at the nanoscale in molecular spin crossover materials : a balance between surface and volume.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 : 7358-7367, 2014.
DOI: 10.1039/C3CP55031A
3. **G. Félix**, M. Mikolasek, G. Molnár, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, “Tuning the Spin Crossover in Nano-objects : from Hollow to Core-Shell particles.” *Chem. Phys. Lett.*, 607 : 10–14, 2014.
DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.049
4. **G. Félix**, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural’skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, and A. Bousseksou, “Surface Plasmons Reveal Spin Crossover in Nanometric Layers.” *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (39) : 15342–15345, 2011.
DOI: 10.1021/ja207196b
5. M. Mikolasek, **G. Félix**, G. Molnár, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, “Role of surface vibrational properties on cooperative mechanisms in spin crossover nanomaterials.” *Phys. Rev. B*, 90 : 075402, 2014.
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075402
6. M. Mikolasek, **G. Félix**, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, and A. Bousseksou, “Finite size effects in molecular spin crossover materials.” *New J. Chem.*, 38 : 1834-1839, 2014.
DOI: 10.1039/C3NJ01268A
7. H. Peng, S. Tricard, **G. Félix**, G. Molnár, L. Salmon, and A. Bousseksou, “Re-appearance of cooperativity in ultra-small spin crossover [Fe(pz){Ni(CN)₄}] nanoparticles.” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 : 10894-10898, 2014.
DOI: 10.1002/anie.201406710

8. **G. Félix**, *et al.*, “Continuum mechanics description of core–shell spin crossover nanoparticles” *Chem. Phys.*, **à soumettre**, 2014.
9. C. Quintero, *et al.*, *Beilstein J. Nanotech.*, **à soumettre**, 2014.
10. “Vibrational density of states of spin crossover $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ nanoparticles”, **à soumettre**, 2014.

Résumé

La réduction de taille dans les matériaux à transition de spin est un sujet actuel majeur. La conservation de la bistabilité dans des nanoparticules à transition de spin serait un atout pour de futures applications. Des récentes mesures expérimentales dans des nano-objets ont montré que la diminution de la taille des particules à transition de spin avait un impact non négligeable sur le comportement de la transition de spin thermique. L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier et de comprendre la stabilité de phases de transition de spin, pour guider le développement de nouveaux objets originaux permettant le contrôle de ce phénomène à l'échelle nanométrique.

En général, avec la diminution de la taille s'accompagne une perte de la bistabilité, un changement de la température de transition et l'apparition d'une fraction de molécules inactives. Un nouveau modèle se basant sur la nanothermodynamique a été introduit permettant la modélisation de la transition de spin dans des nanoparticules. Il a permis de mettre en évidence un élément moteur dans la transition de spin à l'échelle nanométrique : la surface. Ensuite, l'investigation des phénomènes de surface, ainsi que leurs mécanismes d'action sur la transition de spin, a été réalisée de manière plus approfondie par des études combinant la nanothermodynamique, la physique statistique et la mécanique des milieux continus.

Cependant, dans certains cas de très petites nanoparticules de coordination ($< 4 \text{ nm}$), une subsistance du phénomène de bistabilité a été observé. Des séries de mesures expérimentales de diffraction des rayons-X sur poudre, de spectroscopies Mössbauer classique et inélastique ont permis de mettre en évidence une exaltation de l'élasticité dans ces nanoparticules de coordination. En prenant en compte ce résultat expérimental dans le modèle nanothermodynamique, une réouverture du cycle d'hystérèse thermique est obtenue, conduisant à un résultat extrêmement important, à savoir la résurgence de la bistabilité dans les très petites nanoparticules à transition de spin.

Mots-clés : Transition de spin, Matériaux moléculaires commutables, Effets de taille, Nanothermodynamiques, thermodynamique statistique, Mössbauer

Abstract

Size reduction in spin crossover materials is a current hot topic. The conservation of the bistability in spin crossover nanoparticles would be a real asset for future applications. Recent experimental measurements show that the decrease of the size of spin crossover particles has a direct impact on the thermal spin crossover behaviour. The principal aim of this work is to study and to understand the phase stability in spin crossover nano-objects. Using this knowledge, new kinds of nano-objects can be developed, allowing the control of the spin crossover behaviour.

In general, when decreasing the size a loss of the bistability, a downshift of the transition temperature and the emergence of a fraction of inactive molecules is observed. A new model based on the nanothermodynamics is introduced to study the spin crossover phenomenon in nanoparticles. It demonstrates that the driving force of the spin transition at the nanometer scale comes from surface phenomena. Then, a deeper investigation of surface properties has been made, combining nanothermodynamics, statistical physics and continuum mechanics.

However, in certain cases, very small coordination nanoparticles ($< 4 \text{ nm}$) display a surprising bistable behaviour. An enhancement of the elasticity in these coordination nanoparticles has been observed through series of experimental measurements using powder X-ray diffraction as well as classic and inelastic Mössbauer spectroscopies. Taking into account this experimental result in the nanothermodynamic model, a reopening of the thermal hysteresis loop is obtained in ultra-small particles, providing exciting perspectives for future developments.

Keywords : Spin transition, Switchable molecular materials, Size effect, Nanothermodynamics, Statistical thermodynamics, Mössbauer