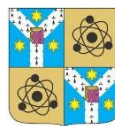




UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

FACULTATEA DE FIZICĂ

ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ



METODE DE STUDIU AL INTERACȚIUNILOR ÎN SUBSTANȚE CU TRANZIȚIE DE SPIN

– Rezumatul tezei de doctorat –

Diana PLEȘCA

Conducător științific,

Conf. univ. dr. habil. Radu TANASĂ

IAȘI

2026

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana-Mihaela MARDARE,

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific:

Conf. univ. dr. habil. Radu TANASĂ,

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referenți:

Conf. univ. dr. habil. Marilena CIMPOEȘU,

Universitatea din București

Conf. univ. dr. Aurelian ROTARU,

Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava

Conf. univ. dr. Ioan DUMITRU,

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

MULȚUMIRI

Doresc să îmi exprim, în primul rând, deosebita recunoștință și apreciere față de coordonatorul meu științific, conf. univ. dr. habil. Radu TANASĂ, pentru îndrumarea constantă și sprijinul acordat pe parcursul procesului de cercetare și a elaborării acestei teze de doctorat. Răbdarea, disponibilitatea și sfaturile sale au contribuit substanțial la definirea direcțiilor de cercetare și la consolidarea rezultatelor.

De asemenea, doresc să adresez mulțumiri profunde și domnului prof. univ. dr. habil. Cristian ENĂCHESCU, ce mi-a fost conducător științific și un adevărat mentor, atât în primii ani de doctorat, cât și pe parcursul anilor de facultate. Sprijinul, încrederea și îndrumarea sa au fost esențiale în formarea mea academică, iar amintirea sa va rămâne mereu o sursă de motivație și inspirație.

Țin să aduc mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare: domnului prof. univ. dr. habil. Laurențiu STOLERIU, doamnei conf. univ. dr. habil. Mariana PAVEL-TANASĂ și domnului lect. univ. dr. Petronel POSTOLACHE, ale căror sfaturi și sugestii constructive au contribuit la îmbunătățirea acestei lucrări.

Mulțumesc membrilor comisiei de doctorat pentru timpul, atenția și efortul dedicat evaluării acestei teze.

De asemenea, vreau să mulțumesc și grupului de cercetare a materialelor magnetice din cadrul centrului CARPATH Iași, doamnei Marie-Laure BOILLOT și domnului Jerome LAISNEY din cadrul institutului ICMO din Orsay, Franța, precum și domnului Denis MORINEAU din cadrul institutului de fizică IPR din Rennes, Franța pentru colaborarea în obținerea rezultatelor experimentale care au stat la baza acestei cercetări.

Nu în ultimul rând, doresc să adresez mulțumiri sincere tuturor celor care mi-au fost alături cu răbdare și înțelegere, oferindu-mi sprijin moral și emoțional pe parcursul acestor ani.

CUPRINS

LISTĂ DE ABREVIERI	7
INTRODUCERE	9
I. NOȚIUNI TEORETICE.....	13
I.1 Caracteristici generale ale compușilor cu tranziție de spin.....	13
I.2 Influența cooperativității în compușii cu tranziție de spin.....	18
I.3 Aspecte termodinamice ale fenomenului de tranziție de spin.....	20
II. MODELAREA PRINCIPALELOR FENOMENE ÎN COMPUȘII CU TRANZIȚIE DE SPIN	23
II.1 Noțiuni generale de histerezis	23
II.1.1 Histerezisul termic.....	25
II.1.2 Histerezisul termic indus de lumină. Efectul LIESST.....	26
II.2 Modelul Câmpului Mediu.....	29
II.3 Modelul Ising.....	32
II.4 Influența parametrilor interni și a interacțiunilor asupra curbei de histerezis	37
II.5 Metoda FORC (First-Order Reversal Curves) pentru tranzițiile termice.....	41
III. STUDIUL INTERACȚIUNILOR ÎN TRANZIȚIILE TERMICE	45
III.1 [Fe(btr) ₂ (NCS) ₂ · H ₂ O] (btr=4,4'-bis(1,2,4-triazole)).....	45
III.2 Măsurători magnetice	47
III.3 Măsurători calorimetrice.....	51
III.4 Simulări numerice. Modelul Ising.....	55
III.5 Analiza evoluției clusterelor pentru tranzițiile termice în sisteme SCO	60
IV. STUDIUL INTERACȚIUNILOR ÎN TRANZIȚIILE TERMICE INDUSE DE LUMINĂ (LITH)	75
IV.1 Histerezis static vs. cinetic.....	76
IV.2 Analiza efectelor de matrice asupra histerezisului termic indus de lumină în compușii cu cooperativitate redusă	78
IV.3 [Fe(phen) ₂ (NCS) ₂] (phen = 1,10-phenanthroline)	79
IV.4 Rezultate experimentale	82
IV.5 Simulări numerice. Modelul Câmpului Mediu	86
IV.6 Simulări numerice. Modelul Ising.....	89
IV.7 Analiza evoluției clusterelor pentru tranzițiile termice induse de lumină în compuși cu cooperativitate scăzută înglobați în matrice.....	92
CONCLUZII	101
ANEXE.....	103
LISTĂ DE FIGURI	115
BIBLIOGRAFIE	123
LISTĂ DE PUBLICAȚII.....	139

INTRODUCERE

Compușii cu tranziție de spin [1, 2], ce fac parte din clasa magneților moleculari, reprezintă o alternativă fezabilă de înlocuire a tehnicilor de înregistrare și stocare magnetică, datorită comutabilității între două stări aflate în competiție termodinamică: starea de spin jos diamagnetică (Low Spin – LS) și starea de spin înalt paramagnetică (High Spin – HS). Tranziția între aceste stări poate fi indusă prin aplicarea unui câmp, variația temperaturii, iradierea cu laser sau schimbarea presiunii.

Proprietățile optice și magnetice ale acestor materiale, volumul unității celulare și lungimea legăturilor metal-ligand se modifică odată cu tranziția între cele două stări. Datorită acestui lucru, compușii cu tranziție de spin prezintă un interes aparte în chimie și știința materialelor, putând fi folosiți în industria înregistrărilor ca materiale funcționale pentru construirea de senzori și dispozitive de memorare și afișare. Avantajul lor principal constă în posibilitatea de reglare a comportamentului lor de comutare și în controlul îmbunătățit pe care îl oferă asupra interacțiunilor cooperative și a răspunsului la mediul înconjurător, în special atunci când sunt încorporate în materiale nanocompozite.

Scopul principal al acestei teze este investigarea fenomenelor complexe care apar în materialele cu tranziție de spin (sub formă de nanoparticule, microcristale și pulbere) și a impactului interacțiunilor intermoleculare asupra dinamicii comutării. Lucrarea combină aspecte teoretice și rezultate experimentale cu modelare și simulări numerice pentru a descrie comportamentul acestor substanțe.

Teza este structurată în patru capitole, primele două fiind dedicate aspectelor teoretice și fenomenologice legate de fenomenul de tranziție de spin, precum și a modelelor numerice utilizate, în timp ce ultimele două capitole prezintă rezultatele obținute, analiza și interpretarea acestora.

În primul capitol este realizată o prezentare generală a compușilor cu tranziție de spin, a proceselor moleculare prin care se formează cele două stări de spin și proprietățile magnetice, optice și structurale asociate acestora. Aspectele fundamentale ale fenomenului de tranziție de spin au fost prezentate folosind considerații ale teoriei câmpului de liganzi și ale interacțiunilor elastice dintre molecule.

În cel de-al doilea capitol sunt modelate și simulate principalele fenomene în compușii cu tranziție de spin. După descrierea histerezisului termic (TH), se analizează competiția dintre fotoexcitare și relaxare în magneții moleculari cu tranziție de spin, aflați sub continuă iradiere la temperaturi scăzute (efectul LIESST) și obținerea histerezisului termic indus de lumină (LITH). Pentru a înțelege mai bine originea fenomenului de histerezis, au fost analizate două modele teoretice: cel al câmpului mediu și modelul Ising în abordarea Monte Carlo cu o dinamică Arrhenius. De asemenea, este studiată influența anumitor parametri asupra lărgimii și formei ciclului de histerezis. Ultima parte a capitolului detaliază procedura FORC, aplicată pentru caracterizarea histerezisului în această lucrare, bazată pe curbele de inversare de ordinul unu, ce ne ajută la investigarea

proceselor ireversibile, reversibile și a influenței contribuțiilor cinetice asupra histerezisului în compuși cu tranziție de spin.

În cel de-al treilea capitol este introdusă și prezentată metoda calorimetrică, complementară celei clasice (magnetometrice), exemplificată atât prin rezultate experimentale, cât și prin simulări ce folosesc modelul Ising în abordarea Monte Carlo. Prin analiza evoluției compușilor pe parcursul comutării se obține o imagine de ansamblu asupra dinamicii tranziției de spin, evidențiind cauzele care favorizează inițierea comutării termice, cât și mecanismele de nucleație și creștere a domeniilor care se dezvoltă în timpul procesului.

Ultimul capitol începe prin evidențierea corelațiilor dintre distribuțiile FORC măsurate pentru histerezisul termic și pentru histerezisul termic indus de lumină, dar și a diferențelor dintre efectele statice și cinetice asupra histerezisului magneților moleculari cu tranziție de spin. Este analizată, de asemenea și influența înglobării compușilor în matrice asupra dinamicii tranzițiilor termice induse de lumină. Interacțiunile cu mediul înconjurător au fost modelate utilizând un mecanism de întrerupere/conectare (“cutoff/switch-on”), prin două modele teoretice diferite: cel în câmpul mediu, bazat pe ecuația master macroscopică și modelul Ising. O analiză a evoluției clusterelor a fost realizată și în acest ultim capitol, investigând în mod analog dinamica comutării, procesele de nucleație și coalescență ale domeniilor, însă de data aceasta pentru compuși cu cooperativitate scăzută încorporați în matrice.

Lucrarea se încheie cu o secțiune de concluzii generale, în care sunt sintetizate rezultatele obținute, precum și cu prezentarea unor direcții de cercetare viitoare în cadrul acestui domeniu. Contribuțiile originale ale acestei lucrări au fost validate prin prezentarea lor în cadrul unor conferințe internaționale de specialitate și prin publicarea în mai multe reviste de prestigiu, confirmând impactul și valoarea științifică a rezultatelor obținute.

I. NOȚIUNI TEORETICE

Compușii cu tranziție de spin sunt o clasă a compușilor de coordonare anorganici, a căror ioni metalici de tranziție, cu 4-7 electroni în stratul de valență d , sunt situați într-un câmp de ligand cu structură octaedrică. Această simetrie octaedrică conduce la o separare parțială a nivelului energetic $3d$ al cationului metalic. Majoritatea complexilor cu tranziție de spin cunoscuți, preparați sub formă de nanoparticule, pulbere, cristalite sau cristale, se bazează pe ioni Fe(II) [3, 4], Fe(III) [5] sau Co(II) [6].

Pentru elementul metalic Fe(II), având configurația electronică $3d^6$, atunci când este plasat într-un câmp octaedric (format de 6 liganzi - 6 atomi vecini), suferă o scindare în două niveluri: un nivel de energie joasă t_{2g} (stare fundamentală) și un nivel de energie ridicată e_g (stare excitată). Diferența de energie dintre aceste două niveluri este denumită parametru de scindare și este notată cu $10 Dq$ (sau Δ), unde Dq corespunde unui parametru semiempiric relaționat cu câmpul de forță al cristalului.

La scară moleculară, două efecte principale se află în competiție. Pe de o parte, electronii tind să ocupe orbitalii d conform regulii lui Hund (scindare mică), iar pe de altă parte tind să ocupe nivelul t_{2g} , ce are energia cea mai mică (scindare mare). Consecința acestor efecte opuse este existența a două stări fundamentale posibile, strâns legată de puterea câmpului de liganzi.

În cazul unui câmp de liganzi puternic ($\Delta > \Pi$), electronii tind să ocupe orbitalii t_{2g} , încălcând regula lui Hund, iar momentul de spin total are o valoare minimă ($S = 0$ pentru Fe(II)), corespunzător stării diamagnetice de spin jos (Low Spin, prescurtat LS). În schimb, atunci când câmpul de liganzi este slab în comparație cu energia de interacțiune dintre electroni ($\Delta < \Pi$), aceștia ocupă un număr maxim de orbitali, în conformitate cu regula lui Hund, iar valoarea momentului de spin este maximă ($S = 2$ pentru Fe(II)), corespunzătoare stării de spin înalt paramagnetice (High Spin, abreviat HS) (Figura I.1). Atunci când puterea câmpului de liganzi este apropiată de valoarea energiei de interacțiune dintre electroni ($\Delta \approx \Pi$), orice mică perturbație externă poate produce tranziția moleculei de la o stare de spin la cealaltă. Acest fenomen poartă denumirea de tranziție de spin, echilibru de spin sau conversie de spin [7] și poate fi indus folosind diferiți stimuli externi precum: temperatura [8], presiunea [9], iradierea cu lumină [10, 11, 12], aplicarea unui câmp magnetic sau electric, etc..

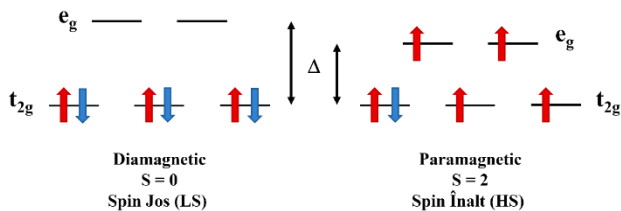


Figura I.1: Diagrama configurațiilor electronice ale unui ion metalic Fe (II) aflat într-o geometrie octaedrică, pentru cele două stări de spin (LS și HS).

Cooperativitatea își are originea în interacțiunile elastice dintre moleculele vecine, datorită diferențelor de volum, formă și elasticitate, atunci când se variază un parametru exterior. În funcție de forța acestor cuplaje și de structura sistemului, tranziția de spin poate graduală și continuă, abruptă, în doi pași, poate prezenta histerezis (dacă interacțiunile elastice din sistem sunt suficient de puternice), sau poate fi incompletă [2].

Mecanismul de tranziție și curbele de tranziție de spin termice asociate pentru trei tipuri de sisteme, având diferite grade de cooperativitate este prezentat în Figura I.2. În cazul unei soluții, cooperativitatea este absentă, iar conversia este una graduală (a). Pentru sisteme diluate sau care au cooperativitate scăzută se observă tranziții de fază omogene (b), iar pentru materialele cu o înaltă cooperativitate are loc o tranziție de fază de ordin I, observându-se un caracter histeretic (c).

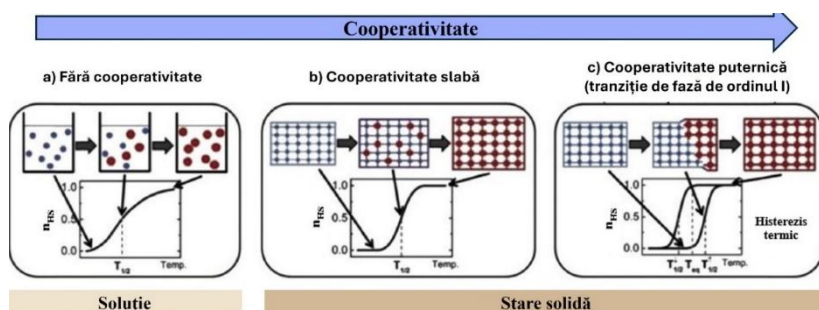


Figura I.2: Reprezentarea schematică a mecanismului de tranziție de spin și a curbelor asociate pentru trei sisteme cu tranziție de spin diferite: a) soluție; b) solid, manifestând o conversie de spin slab cooperativă; c) solid, manifestând o tranziție de fază de ordinul I [7].

II. MODELAREA PRINCIPALELOR FENOMENE ÎN COMPUȘII CU TRANZIȚIE DE SPIN

Histeresisul reprezintă tendința unui material de a-și păstra anumite proprietăți, în absența stimulului care le-au generat. Acest fenomen presupune că starea unui sistem, indusă de un stimul extern, depinde atât de intensitatea stimulului, cât și de stările anterioare ale sistemului.

Histeresisul termic reprezintă o întârziere a modificării stării de spin la schimbarea temperaturii. El constă în apariția unei bucle în reprezentarea grafică a susceptibilității magnetice (sau a fracției de spin înalt) în funcție de temperatură (Figura II.1 a) datorită faptului că temperatura de echilibru (unde numărul de molecule aflate în starea HS este egal cu numărul de molecule aflate în starea LS), $T_{1/2}$, a ramurii de răcire ($T_{1/2\downarrow}$) diferă față de temperatura $T_{1/2}$ corespunzătoare încălzirii ($T_{1/2\uparrow}$). În această buclă, compusul cu tranziție de spin este bistabil, starea de spin (HS sau LS) depinzând de istoria sa recentă.

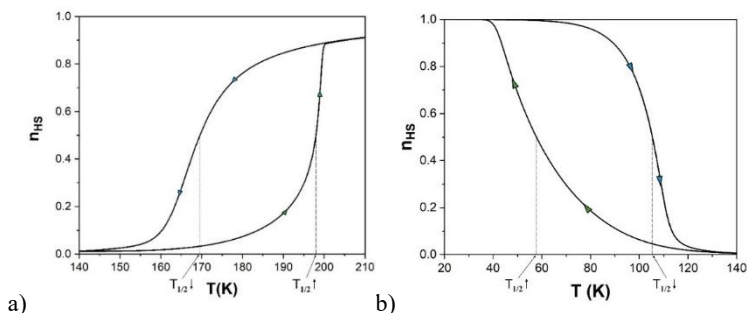


Figura II.1: a) Ciclu de histeresis termic (TH) și b) Ciclu de histeresis termic indus de lumină (LITH).

Histeresisul termic indus de lumină (LITH) constă în combinarea fenomenelor de fotoexcitare și relaxare în domeniul temperaturii unde acestea două concurează [13] (Figura II.1 b). La temperaturi scăzute, fotoexcitarea predomină, relaxarea are loc lent, iar compusul se află în starea de spin înalt. La temperaturi ridicate, domină relaxarea, complexul fiind în starea de spin jos. În acest interval de temperatură, bistabilitatea este prezentă, cele două procese fiind într-o competiție continuă.

Nevoia de a înțelege, a controla și a caracteriza procesele și fenomenele declanșate de diferiți factori externi a condus la dezvoltarea unor modele teoretice pentru simularea comportamentului compuşilor cu tranziție de spin.

Cel mai simplu model pentru a analiza efectele cooperativității este modelul în câmp mediu, ce poate fi aplicat cu succes pe diferite sisteme cu interacțiuni mediate (interacțiuni transmise indirect, prin rețeaua cristalină, prin liganzi sau prin deformările elastice ale structurii). Modelul câmpului mediu are însă un mare dezavantaj: nu face

diferența între interacțiunile de rază scurtă și cele de rază lungă. Pentru o analiză complexă este necesară utilizarea unor modele mai apropiate de structura reală a compușilor, cum ar fi modelul Ising.

Modelul Ising introduce interacțiunile intermoleculare de rază scurtă și lungă între molecule, prin intermediul Hamiltonianului de tip Ising. Aceste interacțiuni nu au o origine magnetică, ci provin în principiu din schimbarea lungimii legăturii care însoțește fiecare schimbare de spin [14]. Am analizat acest model Ising printr-un algoritm Monte Carlo cu o dinamică Arrhenius. Particulele din sistem sunt considerate fixe și pot exista în două stări interschimbabile. Fiecărei particule i se asociază un spin fictiv, cu valoarea $+1$ dacă particula este în starea de spin înalt și -1 dacă este în starea de spin jos. Valorile de spin fictive considerate urmăresc să simplifice rezolvarea sistemului, reflectând natura binară a tranziției de spin.

Pentru o caracterizare mai profundă a curbelor de histerezis am utilizat metoda diagramelor și a distribuțiilor FORC [15, 16], ce va sta la baza investigațiilor compușilor cu tranziție de spin din capitolele următoare.

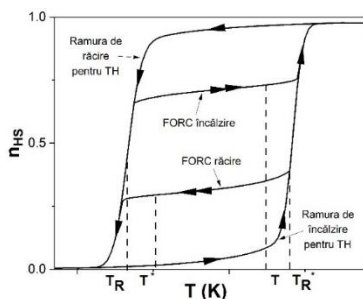


Figura II.2: Curbă FORC în modul încălzire și răcire.

Curbele de inversare de ordinul unu (FORC) reprezintă o clasă specifică de cicluri minore de histerezis, obținute prin trecerea ciclică a probei între starea de saturație și o temperatură de inversare variabilă. În cazul unei tranziții termice, măsurătorile încep la o temperatură suficient de ridicată/scăzută, unde nivelul (HS/LS) este saturat. Apoi, temperatura este scăzută/crescută până la o anumită temperatură (T_R/T_R^*), numită temperatură de inversare, după care este crescută/scăzută în modul încălzire/răcire.

Experimentul se repetă pentru mai multe valori ale temperaturii de inversare (T_R/T_R^*) [17]. În funcție de modul cum se trasează aceste curbe, se pot obține FORC-uri în modul încălzire (heating) și FORC-uri în modul răcire (cooling), după cum se poate vedea și în Figura II.2. La final, datele obținute sunt prelucrate și reprezentate pe o grilă uniformă în sistemul de coordonate (T , T_R). Prelucrarea datelor constă în calcularea derivatei mixte de ordinul al doilea a fracției de spin înalt, obținându-se astfel o distribuție, numită distribuție FORC, iar dacă o proiectăm în planul (T , T_R), obținem diagrama FORC.

III. STUDIUL INTERACȚIUNILOR ÎN TRANZIȚIILE TERMICE *

III.1 [Fe(btr)₂(NCS)₂ · H₂O] (btr=4,4'-bis(1,2,4-triazole))

Polimerul de coordonare [Fe(btr)₂(NCS)₂]_n·H₂O (btr=4,4'-bis(1,2,4-triazole)) este printre primii compuși cu tranziție de spin studiați [19]. El are o structură de rețea bidimensională (2D). Structura cristalină a acestui compus constă din două legături Fe-N(CS) (orientate în poziția trans) și 4 legături cu liganzii bis(triazole) (având formula C₄N₆H₄) așezați în planul ecuatorial (Figura III.1). Liganzii btr din două planuri consecutive sunt conectați prin legături de hidrogen la o moleculă de apă necoordonată. Acest compus prezintă o tranziție de spin histeretică și completă sub temperatura camerei. Rezistența câmpului ligand determină caracterul bistabil al compusului, iar prezența ciclului de histerezis termic este o caracteristică a unei tranziții de fază de ordinul I [20].

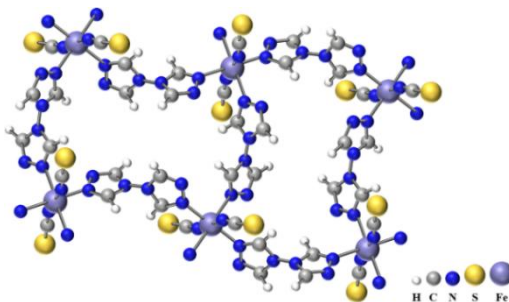


Figura III.1: Structura moleculară stratificată pentru Fe(btr)₂(NCS)₂ [18].

III.2 Măsurători magnetice

Curbele FORC măsurate experimental pentru polimerul de coordonare [Fe(btr)₂(NCS)₂]_n·H₂O sunt prezentate în Figura III.2, atât pentru modul încălzire cât și pentru modul de răcire. Insetul arată cinci FORC-uri consecutive, unde punctele corespund unei matrici 5 × 5 de date în planul (T, T_R).

Distribuția FORC este definită matematic ca derivata mixtă de ordinul al doilea a parametrului de ieșire (fracția de spin înalt, n_{HS}, în acest caz). Pentru a analiza distribuțiile FORC le-am reprezentat în două jumătăți de plan, separate de dreapta T_R = T, cu diagrama modului de încălzire în partea de jos și cea a modului de răcire în partea de sus a axei

* Rezultatele din capitolul III (cu excepția subcapitolului III.5) au fost publicate în [18]:

[18] D. Plesca, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, D. Morineau, M.-L. Boillot, Streamlining First-Order Reversal Curves Analysis of Molecular Magnetism Bistability Using a Calorimetric Approach, *Materials* 18 (2025) 3413 <https://doi.org/10.3390/ma18143413>

(Figura III.3). Observăm că distribuțiile modului încălzire și răcire tind să prezinte simetrie în oglindă în raport cu axa $T_R = T$ [21].

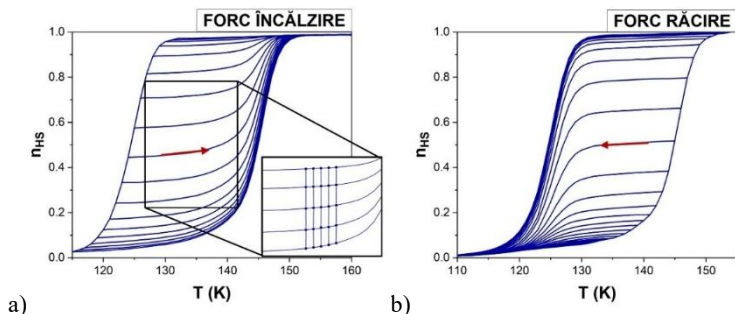


Figura III.2: Curbe FORC pentru $\text{Fe(btr)}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în a) modul încălzire și b) modul răcire. Inset: matrice 5×5 de date în planul (T, T_R) din cinci FORC-uri consecutive.

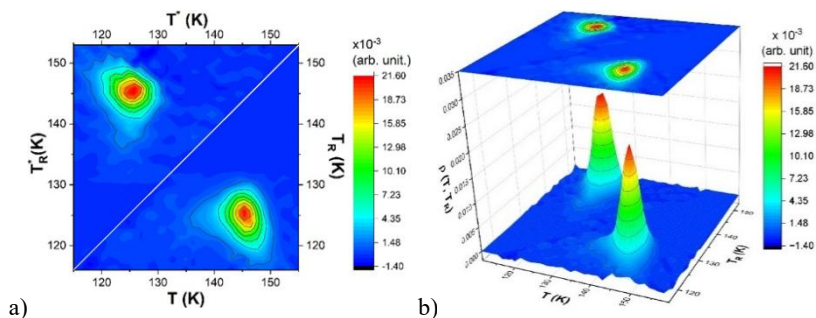


Figura III.3: Diagramă FORC pentru $\text{Fe(btr)}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reprezentată în a) 2D și b) 3D.

Principala provocare în calculul numeric al diagramelor FORC era acuratețea evaluării derivatei de ordinul al doilea a fracției de spin înalt. Deși este posibil ca zgomotul să nu fie evident în datele originale, acesta este mai vizibil în reprezentarea derivatei [22].

Calculul distribuției FORC se realizează prin evaluarea derivatei mixte de ordinul al doilea pe o rețea locală de date $(2SF+1)^2$, unde SF este factorul de netezire (Smoothing Factor). Această metodă prezintă însă anumite limitări: un factor de netezire ridicat, utilizat pentru a atenua zgomotul din date, poate duce la pierderea detaliilor fine și la trunchierea marginilor diagramei [18]. Totodată, rezoluția este direct condiționată de pasul de variație a parametrului de intrare, detaliile sub dimensiunea acestui pas fiind lipsite de semnificație fizică. Deși un pas mai mic sporește acuratețea, acesta crește exponențial durata măsurărilor (până la ordinul zilelor), inconvenient ce poate fi depășit prin aplicarea unei grile experimentale neliniare, focalizate în regiunile cu variații maxime ale derivatei.

Pentru a depăși limitările abordării convenționale în obținerea distribuțiilor FORC, propunem o metodă nouă care utilizează măsurători calorimetrice.

III.3 Măsurători calorimetrice

Măsurătorile calorimetrice sunt utilizate ca metodă complementară pentru evaluarea cantitativă a caracteristicilor tranzițiilor de spin [23, 24]. Calorimetria cu scanare diferențială (DSC – Differential Scanning Calorimetry) măsoară fluxul de căldură asociat cu viteza realizării tranziției de spin, spre deosebire de metodele magnetometrice, ce evaluează fracția instantanee a spinilor schimbați [21].

Înregistrarea curbelor FORC calorimetrice se face asemănător cu cea a curbelor FORC magnetometrice. Diferența principală constă în faptul că, în loc de fracția de spin înalt (n_{HS}), parametrul de ieșire este fluxul de căldură (notat $H(T)$). Astfel, se obțin profilurile de capacitate termică prezentate în Figura III.4 pentru modurile de răcire și încălzire, ce diferă fundamental de FORC-urile convenționale.

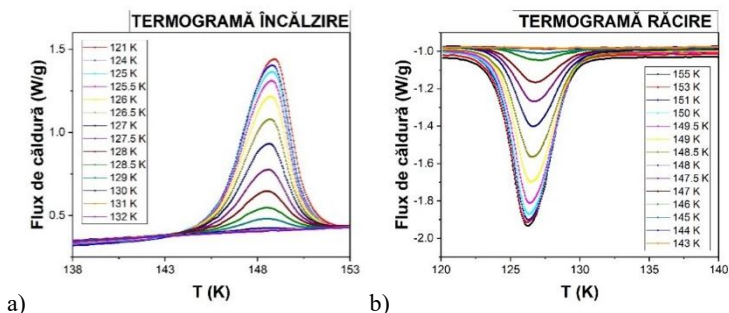


Figura III.4: Termograme FORC pentru microparticule de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în modul a) încălzire și b) răcire pentru măsurători calorimetrice pentru diferite T_R .

Am înregistrat termograme (profiluri de capacitate termică) pornind de la diferite valori ale temperaturii T_R , atât pentru modul încălzire (Figura III.4a) cât și pentru modul răcire (Figura III.4 b).

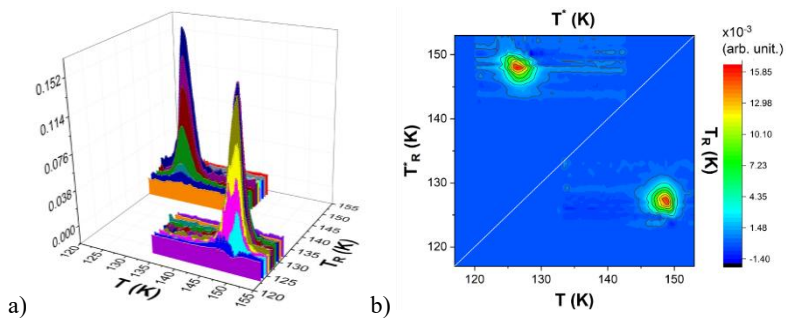


Figura III.5: a) Distribuții și b) diagrame FORC calorimetrice pentru $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în modurile încălzire și răcire pentru măsurători calorimetrice.

Termogramele FORC (Figura III.4) sunt reprezentarea grafică a derivatei de ordinul întâi, iar distribuțiile (Figura III.5 a) și diagramele FORC (Figura III.5 b) a derivatei de ordinul al doilea a fracției de spin înalt cu temperatura pentru diferite temperaturi de inversare.

Măsurătorile calorimetrice diferă de cele magnetice prin utilizarea unui pas de temperatură de inversare considerabil mai mare (0,5–1 K față de 0,1–0,2 K) din cauza duratei limitate de autonomie a sistemului de răcire cu azot lichid, care restrânge numărul de curbe FORC consecutive la aproximativ 15–20. Deși această neuniformitate a grilei experimentale ar putea genera o structură artificială în diagramă, dar și trunchierea acesteia în cazul metodei fitării polinomiale, în măsurătorile calorimetrice aceste inconveniente sunt evitate, deoarece obținerea diagramei necesită o singură derivare a fracției de spin înalt, reducând sensibilitatea la spațierea grilei și la erorile introduse de metodele de netezire.

III.4 Simulări numerice. Modelul Ising

Pentru a înțelege și a analiza mai în profunzime FORC-urile calorimetrice, am folosit metoda simulării numerice și modelul Ising, implementat printr-un algoritmul Monte Carlo cu o dinamică Arrhenius, pentru un sistem 2D pătratic (100 x 100 particule), cu condiții periodice la margine.

Prin această metodă, putem calcula valoarea fracției de spin înalt n_{HS} pentru un anumit interval de temperaturi (Figura III.6 a), dar putem obține și direct curbele calorimetrice (Figura III.6 b), căldura schimbată (ΔH) fiind egală cu numărul moleculelor care își schimbă starea la fiecare moment de temperatură (Δn).

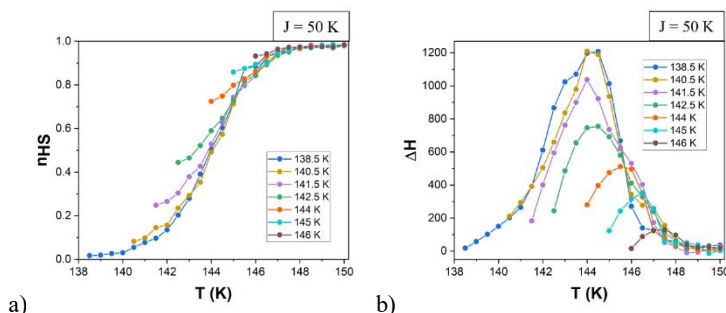


Figura III.6: a) Curbe și b) termograme FORC calorimetrice simulate în modul încălzire pentru diferite temperaturi de inversare.

Am reprezentat datele (n_{HS} , T) ca diagrame FORC utilizând metoda fitării polinomiale (metoda standard FORC) pentru factorul de netezire $SF = 3$, adică 49 de vecini apropiați pentru fiecare punct de intrare (Figura III.7 a).

De asemenea, am obținut diagrame FORC și din date calorimetrice prin calcularea derivatei valorilor fluxului de căldură (Figura III.7 b). Asemănările dintre aceste diagrame FORC reprezintă un argument solid pentru abordarea propusă aici pentru evaluarea termogramelor FORC. În timp ce într-o simulare putem alege între ambele metode, pentru datele experimentale doar calculul direct a derivatei ar trebui folosit, deoarece nu avem o grilă uniformă a datelor.

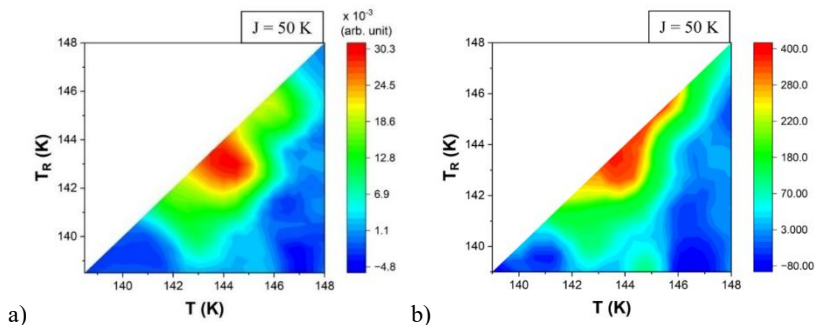


Figura III.7: Diagrame FORC calorimetrice simulate în modul încălzire a) folosind metoda standard FORC, b) prin calcul din datele calorimetrice.

III.5 Analiza evoluției clusterelor pentru tranzițiile termice în sisteme SCO

În acest subcapitol am analizat formarea clusterelor și evoluția acestora într-un sistem cu tranziție de spin, în timpul unei comutări termice în contextul unui model Ising (algoritm Monte Carlo cu o dinamică Arrhenius) pe un sistem bidimensional pătratic (100 x 100 particule), cu condiții periodice la margine, precum cel descris în subcapitolul anterior. Formarea clusterelor este o manifestare a cooperativității în sistem, ca rezultat al interacțiunilor de rază scurtă și lungă.

Pentru a surprinde și evidenția evoluția acestor structuri colective în rețea, am implementat un mecanism de explorare care urmărește modul în care particulele cu aceeași valoare de spin tind să se grupeze în regiuni compacte, conectate prin vecinătate directă.

În Figura III.8 sunt reprezentate stările de spin ale particulelor pe parcursul tranziției HS→LS, pentru mai multe valori ale fracției de spin înalt, obținute în urma simulărilor numerice a histeresisului termic. Particulele aflate în starea de spin înalt (HS) au fost colorate cu roșu, iar cele în starea de spin jos (LS) cu albastru.

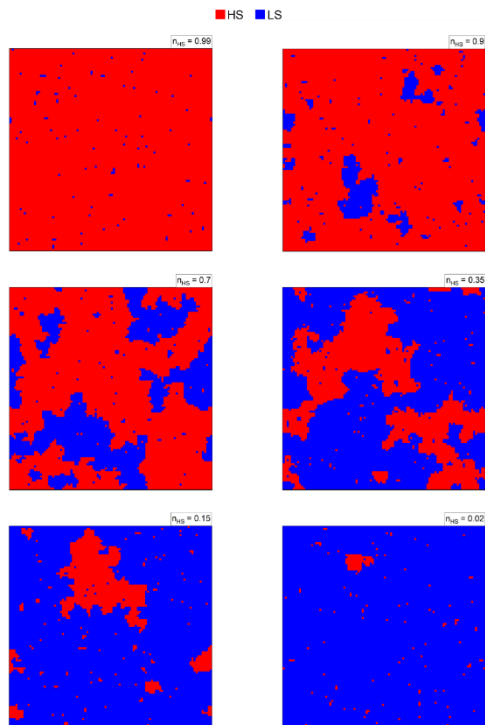


Figura III.8: Evoluția unui sistem bidimensional pe parcursul tranziției termice HS→LS în funcție de spinul particulei.

Reprezentarea matricei pentru diferite valori ale fracției de spin înalt n_{HS} ne oferă o imagine clară asupra modului în care sistemul evoluează pe parcursul tranziției termice. Formarea acestor cluster este datorată în principal de interacțiunile intermoleculare de rază scurtă, ce determină comutarea particulelor în funcție de starea de spin a vecinilor săi.

Informații complementare despre evoluția clusterelor se pot obține reprezentând numărul acestora în funcție de dimensiunea lor sub forma unei histogramme. Această reprezentare ne oferă informații cantitative asupra morfologiei domeniilor pe parcursul tranziției termice. Reprezentarea în scara logaritmică pe ambele axe pune în evidență și clusterelor de dimensiuni mici, iar pentru a evidenția mai bine evoluția clusterelor mari, am eliminat din reprezentare clusterelor foarte mici (1–4 elemente). Insetul arată tranziția termică corespunzătoare clusterelor, cu un punct roșu pentru starea pentru care a fost extrasă histograma.

În Figura III.9 putem observa evoluția sistemului sub forma unor histogramme (număr de cluster în funcție de dimensiunea clusterului), pentru diferite etape ale tranziției termice (diferite valori pentru n_{HS}). Pentru reprezentare am luat în considerare doar

numărul de particule aflate în starea LS, cu scopul de a concentra analiza pe dinamica unei singure stări de spin.

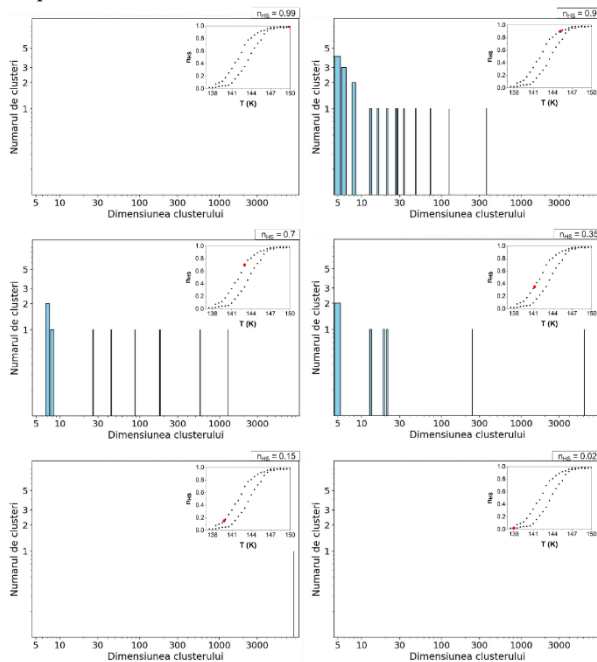


Figura III.9: Distribuția clusterelor într-un sistem bidimensional pe parcursul tranziției termice HS→LS. Inset: curba de tranziție termică.

IV. STUDIUL INTERACȚIUNILOR ÎN TRANZIȚIILE TERMICE INDUSE DE LUMINĂ (LITH) *

În acest capitol am continuat studiul interacțiunilor în compuși cu tranziție de spin, utilizând tot metoda FORC, însă din perspectiva histerezisului termic indus de lumină, unde fenomenele cinetice se suprapun peste proprietățile de comutare intrinseci.

IV.1 Histerezis static vs. cinetic

Dinamica comutării și histerezisul termic sunt influențate semnificativ de efecte cinetice, rezultate din competiția dintre rata de relaxare termică și viteza de variație a temperaturii [25]. Un compus cu tranziție de spin poate avea un histerezis cinetic (LITH), precum și unul independent de viteza de variație a temperaturii (TH) [27]. Prin menținerea constantă a iradierii și varierea temperaturii, se pot obține experimental în cadrul aceiași măsurători atât TH cât și LITH (Figura IV.1).

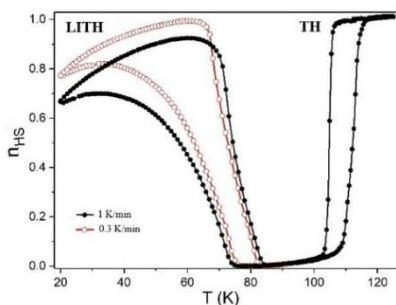


Figura IV.1: Rezultate experimentale pentru compusul $\text{Fe}(\text{bbtr})_2(\text{ClO}_4)_2$ [bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)butane], cuprinzând TH și LITH, înregistrate pentru două viteze de variație a temperaturii. Curbele TH coincid pentru cele două măsurători.

* O parte din rezultate au fost publicate în [25] (subcapitolul IV.1) și [26] (subcapitolele IV.3 – IV.6):

[25] A. Andriesei, D. Plesca, R. Capu, R.-M. Stan, R. Tanasa, C. Enachescu, Disentangling Between Static And Kinetic Effects In The Hysteresis Of Spin Crossover Molecular Magnets, *Romanian Reports in Physics* 75 (2023) 502 <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2023.75.502>

[26] D. Plesca, A. Railean, R. Tanasa, A. Stancu, J. Laisney, M.-L. Boillot, C. Enachescu, Unexpected Light Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles, *Magnetochemistry* 7 (2021) 59 <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050059>

IV.2 Analiza efectelor de matrice asupra histerezisului termic indus de lumină în compușii cu cooperativitate redusă

Înglobarea compușilor cu tranziție de spin în diferite medii poate schimba substanțial comportamentul acestora, întrucât pot apărea noi interacțiuni la interfața dintre particulele cu tranziție de spin și mediul înconjurător [26], dar și caracteristicile tranziției de spin.

Pentru a studia impactul înglobării în matrice asupra interacțiunilor într-un material cu tranziție de spin, am utilizat un compus cu cooperativitate slabă, $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (phen = 1,10-phenanthroline), pentru a nu exista o competiție între interacțiunile intrinseci și extrinseci induse de matrice.

IV.3 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline)

În cadrul grupului nostru [28], s-a reușit să se fotoexcite microparticule de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ încorporate în glicerol sau în nujol. În cazul microparticulelor izolate, au fost fotoexcitate aproximativ 22% dintre moleculele cu tranziție de spin, datorită absorbției în volum a luminii. Aceeași procedură pentru microparticulele dispersate în glicerol [21], duce la un raport de fotoexcitare mai mare (peste 50%), atribuit în principal unei transmisii mai bune a luminii în interiorul matricei de glicerol. Experimente similare efectuate pentru microparticule în nujol au dus la o populație mult mai mică a stării de spin înalt (aproximativ 10%), din cauza opacității acestui mediu în contrast cu glicerolul [28]. Prin urmare, pentru a face posibilă o analiză cantitativă relevantă, am decis să analizăm doar datele pentru compusul încorporat în glicerol.

Măsurarea curbelor de relaxare atât pentru compusul sub formă de pudră policristalină (particule izolate), cât și pentru microparticule înglobate în glicerol a arătat existența unui proces autoaccelerat și că încorporarea în glicerol duce la o scădere a cooperativității, iar tranziția termică spin înalt $\rightarrow$ spin jos (HS $\rightarrow$ LS) este mai graduală [28].

De asemenea, a fost observată o lărgire neașteptată a buclei de histerezis (la o lățime de aproximativ 20 K) în cazul microparticulelor încorporate în matrice, cu o curbă de tranziție HS $\rightarrow$ LS deplasată spre valori mai mici de temperatură și o curbă de tranziție LS $\rightarrow$ HS apropiată de cea obținută în absența mediului de dispersie [21].

Realizând o interpretare cantitativă a curbelor de relaxare, s-a obținut o valoare mai mică a parametrului de cooperativitate pentru microparticule încorporate în glicerol, $\alpha = 1,55$ comparativ cu valoarea de $\alpha = 2,5$ pentru pulbere. Ținând cont că valoarea critică minimă pe care trebuie să o aibă parametrul de cooperativitate pentru obținerea unui histerezis termic indus de lumină (LITH) cvasistatic este $\alpha = 4$ [29, 30], faptul că pentru valori mult mai mici se obțin zone de bistabilitate este cu adevărat surprinzător. Ne-am propus să elucidăm acest paradox printr-o serie de experimente și simulări numerice pe care le descriem în continuare.

IV.4 Rezultate experimentale

În Figura IV.2 a) este reprezentat ciclul LITH obținut experimental pentru microparticulele cu tranziție de spin de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$, dispersate în glicerol. Cu toate că putem observa un LITH asta nu implică în mod direct că există și un histerezis static „real”, întrucât este posibil să se măsoare cu ușurință un ciclu de histerezis „pur” cinetic. Pentru a dovedi existența curbei LITH reale, am măsurat curbele de relaxare sub iradiere continuă la o temperatură constantă pornind de la cele două ramuri ale ciclului de histerezis, până când ajungem la limita fotostaționară (Figura IV.2 b).

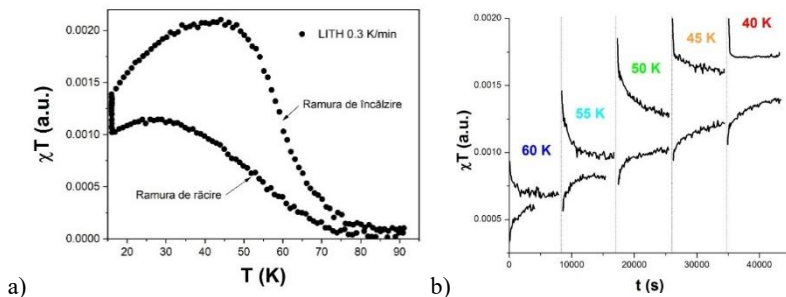


Figura IV.2: a) Histerezis Termic indus de lumină și b) curbe de relaxare parțiale sub lumină la diferite temperaturi pentru microparticule de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ incorporate în glicerol.

Deoarece există o distanță între curbele obținute pornind de la ramurile HS și LS putem concluziona că există un histerezis cvasistatic real, reprezentat în Figura IV.3 cu o linie punctată. După cum se poate observa, ciclul de histerezis cvasistatic este mult mai îngust decât cel aparent (lățimea de 10 K în loc de lățimea de 40 K), păstrându-se în același timp asimetria dintre cele două ramuri, cu ramura de răcire mai graduală decât cea de încălzire [26].

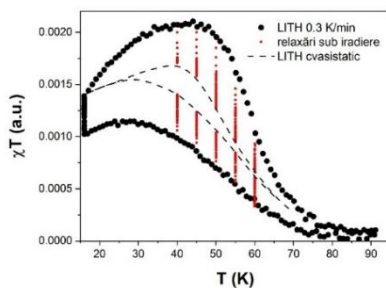


Figura IV.3: Histerezis termic indus de lumină pentru microparticule de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ incorporate în glicerol (cercuri negre - date experimentale; cercuri roșii - relaxare parțială sub lumină; linie punctată: profilul curbei reale LITH).

IV.5 Simulări numerice. Modelul Câmpului Mediu

Existența unui LITH real este neașteptată, deoarece valoarea determinată anterior pentru coeficientul de cooperativitate α este prea mică pentru a îl produce. Pentru a înțelege acest fenomen complex, am utilizat un model numeric bazat pe ecuația Master Macroscopică, ce conține un termen de fotoexcitare și unul de relaxare și adțional un termen pentru presiune.

Inițial, ne-am propus să verificăm existența bistabilității calculând curbele de relaxare parțială sub lumină (Figura IV.4). Am observat că pentru fiecare temperatură, aceste curbe se întâlnesc în interiorul buclei de histeresis, ceea ce înseamnă că nu avem histeresis cvasistatic, nereușind să reproducem datele experimentale. Prin urmare, a fost necesar să propunem o ipoteză suplimentară pentru a descrie bistabilitatea experimentală.

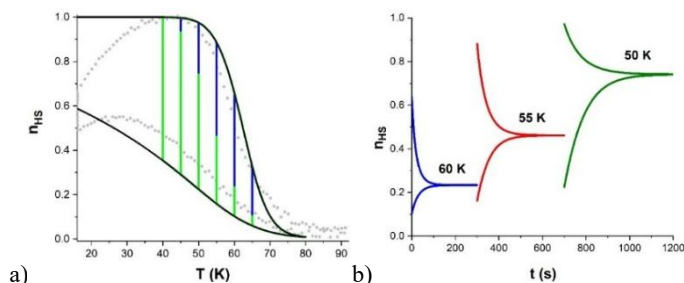


Figura IV.4: a) Curbă de histeresis termic indus de lumină (linie neagră) calculată presupunând o variație liniară a presiunilor matricei asupra moleculelor; date experimentale (cercuri gri); curbe de relaxare parțială sub lumină (albastru și verde); b) Curbe de relaxare parțială pornind de pe cele două ramuri ale histeresisului, ce indică absența unui histeresis real cvasistatic.

Datorită modificării volumului microparticulelor în timpul tranziției HS–LS putem propune un mecanism de întrerupere/conectare (“cutoff/switch-on”), ilustrat în Figura IV.5. Pe parcursul tranziției HS→LS, dacă distanța dintre molecule și mediul exterior devine prea mare, presiunea indusă de matrice devine negativă. În acest caz, interacțiunile dintre microparticule și matrice dispar, iar presiunea scade încet la 0. Este reconsiderată din nou pe parcursul tranziției LS→HS, atunci când particula este suficient de mare încât să ajungă în apropierea mediului ce o înconjoară.

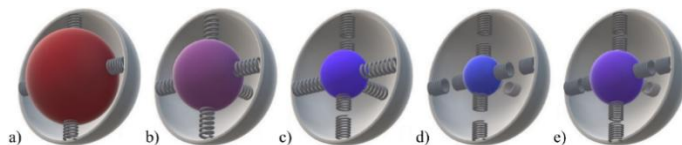


Figura IV.5: Reprezentarea schematică a mecanismului de întrerupere/conectare (“cutoff/switch-on”).

În Figura IV.6 putem observa curbele de relaxare parțială sub lumină obținute utilizând acest nou mecanism, care reproduce rezultatele experimentale, validând astfel ipotezele noastre. Pe un interval mare de temperatură, aceste curbe nu se intersectează, ceea ce reprezintă că bistabilitatea în sistem este reală, fiind rezultatul interacțiunii dintre particulă și matrice.

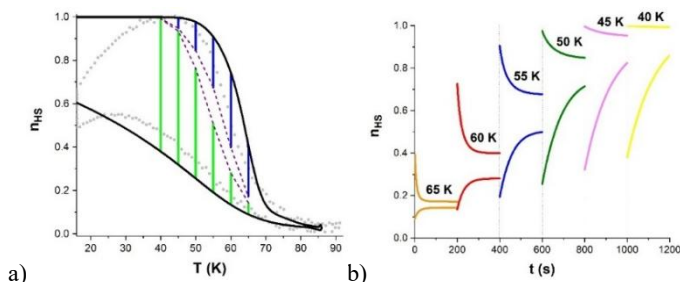


Figura IV.6: a) Curbă de histerezis termic indus de lumină (linie neagră), obținută utilizând mecanismul de întrerupere/conectare (“cutoff/switch-on”); date experimentale (cercuri gri); curbe de relaxare parțială sub lumină (albastru și verde) și LITH cvasistatic (linie mov punctată); b) Curbe de relaxare parțială pornind de pe cele două ramuri ale histerezisului, arătând existența unui histerezis real cvasistatic.

IV.6 Simulări numerice. Modelul Ising

Pentru a înțelege mai bine rezultatele obținute folosind abordarea câmpului mediu, am utilizat modelul Ising, ce permite o analiză mai avansată la nivel molecular, deoarece ia în considerare interacțiunile intermoleculare de rază scurtă și lungă.

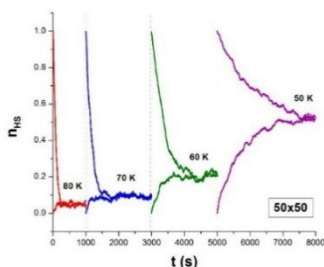


Figura IV.7: Curbe de relaxare sub lumină pentru un sistem compus din 50x50 particule, cu un coeficient de interacțiune cu mediul constant (fără histerezis cvasistatic).

Pentru a ține cont de interacțiunea dintre particulele cu tranziție de spin și mediul înconjurător, am considerat un strat de molecule aflate în starea HS, care interacționează cu moleculele SCO de la margine printr-o interacțiune specifică cu rază scurtă de acțiune J' . Inițial am considerat un sistem de 50x50 particule înconjurate de particule descrise de

J' constant. Utilizând curbele de relaxare sub lumină, putem observa că nu există histerezis cvasistatic, ceea ce nu corespunde cu datele experimentale (Figura IV.7).

Astfel, am considerat mecanismul de întrerupere/conectare (“cutoff/switch-on”) și o dependență liniară pentru J' de fracția de spin înalt n_{HS} . În timpul tranziției HS→LS, atâta timp cât mai mult de 30% din particule se află în starea HS, J' rămâne constant. După aceea, valoarea pentru J' scade liniar cu valoarea fracției de spin înalt până la 0.

În timpul tranziției LS→HS, procesul este analog. Considerând acest mecanism, am obținut histerezis termic indus de lumină cvasistatic, confirmat și de curbele de relaxare sub lumină (Figura IV.8).

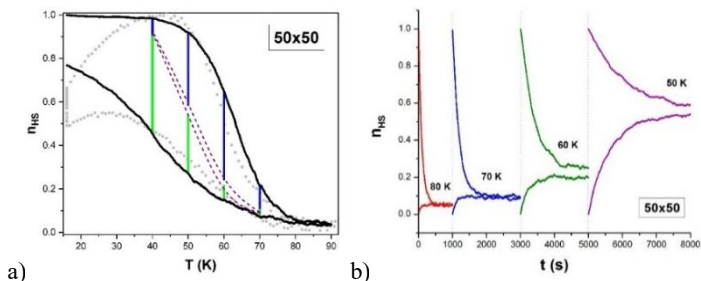


Figura IV.8: a) Curba LITH simulată pentru un sistem de 50x50 particule, considerând un mecanism de întrerupere/conectare (negru). Curbe de relaxare parțială sub lumină (albastru și verde). b) Curbe de relaxare sub lumină, arătând existența bistabilității.

IV.7 Analiza evoluției clusterelor pentru tranzițiile termice induse de lumină în compuși cu cooperativitate scăzută înglobați în matrice

Am văzut că interacțiunile interne sau induse din exterior pot modifica profund comportamentul SCO. Pentru a înțelege efectul cooperativității în acest tip de sistem nano-compozit, am decis să analizăm evoluția microscopică a clusterelor utilizând metodologia dezvoltată și descrisă anterior. Investigația s-a realizat pe un ansamblu de 50x50 particule înglobate în matrice, similar celui descris în subcapitolul anterior, considerând mecanismul de întrerupere/conectare. Și în acest studiu ne-am axat pe observarea dinamicii clusterelor de molecule aflate în starea LS în timpul diverselor tranzițiilor, pentru a concentra analiza pe evoluția unei singure stări de spin.

Am observat că și în cazul cooperativității scăzute, tranzițiile termice pot duce la formarea locală de cluster, ce încep să se apară în mod aleatoriu în sistem, ducând la apariția simultană a multor nuclee mici și dispersate (Figura IV.9).

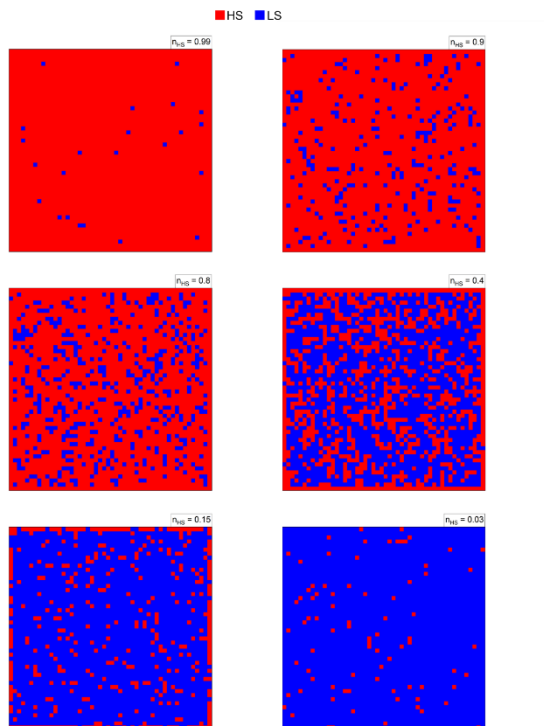


Figura IV.9: Evoluția sistemului pe parcursul tranziției termice HS→LS în funcție de spinul particulei.

Interacțiunea mai puternică cu moleculele aflate în starea HS din matricea exterioară introduce o eterogenitate periferică semnificativă. Se observă că majoritatea particulelor de la marginea sistemului își păstrează starea HS pe parcursul tranziției până când se ajunge la temperaturi mai mari, când încep să comute în starea LS. Acestea generează o asimetrie clară între comportamentul frontierei și a particulelor din interiorul rețelei. Totuși, valoarea redusă a parametrului de interacțiune de rază scurtă a particulelor din matrice în comparație cu cel cu mediul, limitează propagarea clusterelor spre interior.

Histograma reprezentată în Figura IV.10 ilustrează dinamica clusterelor pe parcursul relaxării termice HS→LS. Inițial, datorită cooperativității foarte scăzute, se observă nuclee foarte mici de particule în stare LS, iar nucleația este dispersată și independentă. Pe măsură ce tranziția avansează, apar repetat nuclee locale care se dezvoltă doar până la dimensiuni reduse, fără a genera domenii mari coerente. Acest comportament reflectă competiția dintre fluctuațiile termice, care favorizează comutarea individuală, și cuplajul intermolecular foarte slab, care nu susține extinderea stabilă a domeniilor. Astfel, distribuția dimensiunilor clusterelor este puternic asimetrică, cu densitate mare la valori

reduse ale numărului de elemente dintr-un cluster. Când majoritatea particulelor au trecut în starea LS, micile nuclee dispersate încep să interacționeze mai frecvent și, treptat, să se contopească, formând la finalul tranziției un singur cluster dominant.

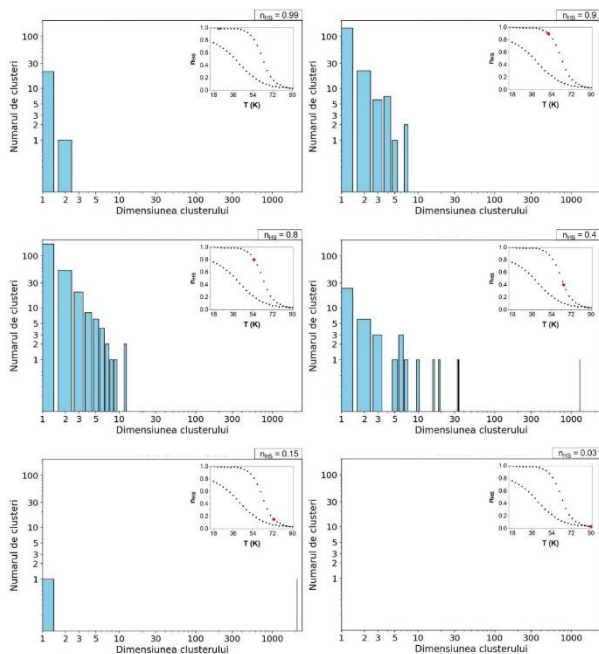


Figura IV.10: Distribuția clusterelor pe parcursul tranziției termice HS→LS în funcție de spinul particulei. Inset: curba de tranziție termică.

CONCLUZII

Studiul materialelor cu tranziție de spin este un domeniu de mare interes pentru dezvoltarea tehnologiilor avansate, datorită proprietăților lor de comutare, cum ar fi: dispozitive de afișare și memorie, senzori chimici, dispozitive electrice și electroluminescente, printre multe altele. Interacțiunile dintre molecule, care generează un comportament colectiv (cooperativitate), reprezintă o trăsătură definitorie a compușilor cu tranziție de spin și îi diferențiază de alte sisteme bistabile. Astfel, pentru dezvoltarea unor noi dispozitive și tehnologii, este necesară o cunoaștere aprofundată a proceselor de tranziție.

În cadrul acestei teze au fost prezentate atât aspecte teoretice, cât și rezultate experimentale pentru analiza interacțiunilor în comportamentul termic al compușilor cu tranziție de spin. Simulările numerice sunt esențiale pentru a completa observațiile experimentale și pentru a înțelege în profunzime aceste fenomene complexe.

Am folosit modelul în câmp mediu bazat pe ecuația Master macroscopică și modelul Ising implementat printr-un algoritm Monte Carlo cu dinamică Arrhenius. Modelul câmpului mediu aproximează interacțiunile mutuale dintre spinii fictivi cu o interacțiune globală mediată care acționează asupra fiecărui spin. Prin urmare, nu poate explica comportamentul cooperativ determinat de interacțiuni specifice la nivel de vecinătate imediată. Astfel, abordarea în câmp mediu este eficientă pentru surprinderea trăsăturilor macroscopice, însă este limitată în redarea proceselor microscopice.

În schimb, modelele de tip Ising, care iau în considerare atât interacțiuni de rază scurtă, cât și de rază lungă, au reprodus satisfăcător mai multe dintre caracteristicile mai puțin obișnuite ale comportamentului cooperativ.

Am investigat comportamentul histeretic al compușilor cu tranziție de spin folosind tehnica FORC, ce ne oferă informații despre proprietățile fizice intrinseci ale probelor. Efectele cinetice asociate ciclurilor LITH au fost puternic evidențiate prin această tehnică, diagrama ilustrând o componentă dominată de procese pur cinetice și una corespunzătoare unor distribuții aproape cvasistatice ale sistemului.

De asemenea, am explorat două tehnici complementare experimentale (magnetometrică și calorimetrică) pentru caracterizarea compusului $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ce manifestă tranziție de spin folosind metoda FORC. O atenție deosebită a fost acordată analizei numerice implicate în calcularea distribuțiilor FORC și unei comparații detaliate a rezultatelor calorimetrice cu cele obținute în mod obișnuit prin magnetometrie. Pe lângă analiza experimentală, am propus și o metodă nouă computațională pentru modelarea datelor calorimetrice în general, și în special a celor de tip FORC într-un sistem Ising, oferind un instrument predictiv pentru simularea dinamicii complexe de comutare observate în aceste materiale. Această abordare combinată, experimentală și teoretică, oferă o înțelegere mai profundă a metodologiei FORC calorimetrice, a avantajelor și

limitărilor, deschizând noi perspective pentru aplicarea acestora în studiul sistemelor cu tranziție de spin.

Înglobarea micro- sau nanocristalelor cu tranziție de spin în diverse medii schimbă semnificativ comportamentul lor histeretic. Dispersia microparticulelor de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ într-o matrice de glicerol a permis observarea nu doar a unui histerezis termic mai larg comparativ cu compusul sub formă de pudră, ci și a unui histerezis termic fotoindus real și neașteptat. Acest histerezis nu provine din efectele cooperative intrinseci, ci este datorat tensiunilor mecanice variabile la interfața dintre microparticulele cu tranziție de spin și matricea de glicerol, ce pot fi descrise un mecanism de tip „întrerupere/conectare” (cutoff/switch-on).

Formarea clusterelor reprezintă o manifestare a caracterului cooperativ al sistemului. Am analizat evoluția clusterelor în sisteme bidimensionale în contextul modelului Ising (algoritm Monte Carlo cu o dinamică Arrhenius), atât pentru rețele cu margini periodice, cât și pentru materiale înglobate în matrici. Chiar dacă modelul Ising permite formarea clusterelor, acestea se dezvoltă aleatoriu, fie în volum, fie de la margini, ceea ce nu corespunde cu observațiile experimentale. Principalul dezavantaj al acestuia constă în faptul că nu consideră diferența de volum molecular dintre moleculele HS și LS și, prin urmare, ignoră interacțiunile elastice.

Astfel, în viitor, ne propunem să extindem modelul Ising printr-o abordare elastică, ce ar permite o analiză mai fină a modului în care presiunea externă depinde de dimensiunea particulelor SCO.

De asemenea, studii ulterioare vor fi dedicate investigării tranzițiilor de spin și a clusterelor în rețele bidimensionale de diferite dimensiuni și forme (dreptunghiulară, triunghiulară și hexagonală) în cadrul modelului mecanoelastic.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] L. Stoleriu, A. Stancu, P. Chakraborty, A. Hauser și C. Enachescu, Analysis of first order reversal curves in the thermal hysteresis of spin-crossover nanoparticles within the mechanoelastic model, *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 17B307
- [2] P. Gütllich și H. A. Goodwin, *Spin crossover in transition metal compounds I-III* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004)
- [3] W. A. Baker și H. M. Bobonich, Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II), *Inorganic Chemistry* 3 (1964) 1184-1188
- [4] E. König și K. Madeja, Unusual magnetic behaviour of some iron(II)-bis-(1,10-phenanthroline) complexes, *Chem. Commun. (London)* 0 (1966) 61-62
- [5] L. Cambi și L. Szegő, Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 64 (1931) 2591-2598
- [6] J. Zarembowitch și O. Kahn, Magnetic properties of some spin-crossover, high-spin, and low-spin cobalt(II) complexes with Schiff bases derived from 3-formylsalicylic acid, *Inorganic Chemistry* 23 (1984) 589-593
- [7] W. Nicolazzi și A. Bousseksou, Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon, *Comptes Rendus Chimie* 21 (2018) 1060-1074
- [8] P. Gütllich, A. B. Gaspar și Y. Garcia, Spin state switching in iron coordination compounds, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 9 (2013) 342-391
- [9] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja și O. Kahn, Spin crossover behavior under pressure of Fe(PM-L)₂(NCS)₂ compounds with substituted 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands, *Chemical Physics Letters* 294 (1998) 545-553
- [10] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering și A. Hauser, Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system, *Chemical Physics Letters* 105 (1984) 1-4
- [11] J. J. McGravey și I. Lawthers, Photochemically-induced perturbation of the ¹A ⇌ ⁵T equilibrium in Fe¹¹ complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 906-907
- [12] S. Bedoui, M. Lopes, W. Nicolazzi, S. Bonnet, S. Zheng, G. Molnár și A. Bousseksou, Triggering a Phase Transition by a Spatially Localized Laser Pulse: Role of Strain, *Physical Review Letters* 109 (2012) 135702
- [13] F. Varret, K. Boukheddaden, E. Codjovi, C. Enachescu și J. Linares, On the Competition Between Relaxation and Photoexcitations in Spin Crossover Solids under Continuous Irradiation, în: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004)
- [14] R. Gaina și C. Enachescu, Nucleation in spin transition molecular magnets: A parallel between Ising-like and mechanoelastic models, *Proceedings of The Romanian Academy, Series A* 18 (2017) 215-222
- [15] C. R. Pike, A. P. Roberts și K. L. Verosub, Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 6660-6667

- [16] A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache și D. Cimpoesu, Micromagnetic and Preisach analysis of the First Order Reversal Curves (FORC) diagram, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 6620-6622
- [17] R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret și J. Haasnoot, First-order reversal curve analysis of spin-transition thermal hysteresis in terms of physical-parameter distributions and their correlations, *Physical Review B* 71 (2005) 014431
- [18] D. Plesca, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, D. Morineau și M.-L. Boillot, Streamlining First-Order Reversal Curves Analysis of Molecular Magnetism Bistability Using a Calorimetric Approach, *Materials* 18 (2025) 3413
- [19] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. Van Der Kraan, O. Kahn și J. Zarembowitch, High-spin $\leftrightarrow$ low-spin transition in $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})_2](\text{H}_2\text{O})$. X-ray crystal structure and magnetic, Mössbauer and EPR properties, *Polyhedron* 9 (1990) 2971-2979
- [20] J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot și E. Codjovi, Solid-State Effects in Spin Transitions: Influence of Iron(II) Dilution on the Magnetic and Calorimetric Properties of the Series $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(4,4'\text{-bis(1,2,4-triazole)})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 2617-2623
- [21] R. Tanasa, C. Enachescu, J. Laisney, D. Morineau, A. Stancu și M.-L. Boillot, Unraveling the Environment Influence in Bistable Spin-Crossover Particles Using Magnetometric and Calorimetric First-Order Reverse Curves, *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 10120-10129
- [22] D. Cimpoesu, I. Dumitru și A. Stancu, doFORC tool for calculating first-order reversal curve diagrams of noisy scattered data, *Journal of Applied Physics* 125 (2019) 023906
- [23] A. Rotaru, M. M. Dîrtu, C. Enachescu, R. Tanasa, J. Linares, A. Stancu și Y. Garcia, Calorimetric measurements of diluted spin crossover complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ and Ni , *Polyhedron* 28 (2009) 2531-2536
- [24] M. Sorai, M. Nakano și Y. Miyazaki, Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets, *Chemical Reviews* 106 (2006) 976-1031
- [25] A. Andriesei, D. Plesca, R. Capu, R.-M. Stan, R. Tanasa și C. Enachescu, Disentangling between static and kinetic effects in the hysteresis of spin crossover molecular magnets, *Romanian Reports in Physics* 75 (2023)
- [26] D. Plesca, A. Railean, R. Tanasa, A. Stancu, J. Laisney, M.-L. Boillot și C. Enachescu, Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles, *Magnetochemistry* 7 (2021) 59
- [27] R.-M. Stan, R. Gaina, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu și R. Bronisz, Kinetic effects on double hysteresis in spin crossover molecular magnets analyzed with first order reversal curve diagram technique, *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 17B323
- [28] C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, A. Tissot, J. Laisney și M.-L. Boillot, Matrix-assisted relaxation in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ spin-crossover microparticles, experimental and theoretical investigations, *Applied Physics Letters* 109 (2016) 031908
- [29] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès și F. Varret, Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis, *The European Physical Journal B* 6 (1998) 183-193
- [30] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, J. Linares și F. Varret, Inhomogeneous Effects in the Light-Induced Bistability and Non-Linear Relaxation of Cooperative Spin-Crossover Solids, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 335 (1999) 541-550

LISTĂ DE PUBLICAȚII

- **D. Plesca**, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, D. Morineau, M.-L. Boillot, Streamlining First-Order Reversal Curves Analysis of Molecular Magnetism Bistability Using a Calorimetric Approach, *Materials* 18 (2025) 3413 (**IF 3.2; AIS 0.523**); <https://doi.org/10.3390/ma18143413>
- A. Andriesei, **D. Plesca**, R. Capu, R.-M. Stan, R. Tanasa, C. Enachescu, Disentangling Between Static And Kinetic Effects In The Hysteresis Of Spin Crossover Molecular Magnets, *Romanian Reports in Physics* 75 (2023) 502 (**IF 2.1; AIS 0.184**); <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2023.75.502>
- **D. Plesca**, A. Railean, R. Tanasa, A. Stancu, J. Laisney, M.-L. Boillot, C. Enachescu, Unexpected Light Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles, *Magnetochemistry* 7 (2021) 59 (**IF 3.336; AIS 0.465**); <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050059>

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE

Conferințe internaționale:

- **D. Plesca**, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, D. Morineau, M.-L. Boillot, "A Calorimetric Approach to the First Order Reversal Curves Method for Spin-Crossover Molecular Magnets", *23rd International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science*, Constanța, România, iulie 2025 – *prezentare orală*
- **D. Plesca**, C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, D. Morineau, M.-L. Boillot, "Simplifying the First Order Reversal Curves method for molecular magnets by using a calorimetric approach", *13th Joint European Magnetic Symposia, JEMS 2023*, Madrid, Spania, august-septembrie 2023 – *poster*
- A. Dranca, **D. Plesca**, R. Capu, R. Tanasa, C. Enachescu, "Disentangling between static and kinetic effects in molecular magnets hysteresis", *21st International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science*, Constanța, România, iulie 2023 – *prezentare orală*
- C. Enachescu, **D. Plesca**, A. I. Chilug, A. Railean, L. Stoleriu, "Mechanoelastic Model for Spin-Crossover Molecular Magnets", *TIM 22 Physics Conference*, Timișoara, România, noiembrie 2022 – *prezentare orală*
- **D. Plesca**, R. Tanasa, A. Stancu, C. Enachescu, "A Calorimetric Study of The Thermal Transitions", *IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section, Student Branch Meeting*, Iași, România, decembrie 2021 – *prezentare orală*

- A. Railean, **D. Plesca**, R. Tanasa, M.-L. Boillot, C. Enachescu, "Light Induced Hysteresis for Spin Crossover Microparticles Embedded in Matrices", *TIM 20-21 Physics Conferențe*, online, Timișoara, Romania, noiembrie 2021 - *prezentare orală*
- **D. Plesca**, R. Tanasa, C. Enachescu, "Calorimetric study of First Order Reversal Curves", *IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section, IEEE ROMSC*, Iași, România, iulie 2021 – *poster*
- A. Railean, **D. Plesca**, R. Tanasa, C. Enachescu, "Light Induced Hysteresis for Spin Crossover Microparticles Embedded in Matrices", *IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section, IEEE ROMSC*, Iași, România, iulie 2021 – *poster*
- **D. Plesca**, A. Railean, R. Tanasa, M.-L. Boillot, C. Enachescu, "Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles", *Rising Stars Symposium 2021 – A Satellite Meeting of The International Conference on Molecular Magnetism 2021*, online, Manchester, Marea Britanie, iunie 2021 – *prezentare orală*
- **D. Plesca**, A. Railean, R. Tanasa, C. Enachescu, "Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles", *17th International Conference on Molecule Based Magnets ICMM 2021*, online, Manchester, Marea Britanie, iunie 2021 – *poster*
- **D. Plesca**, A. Railean, R. Tanasa, C. Enachescu, "Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles", *IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section, Student Branch Meeting*, Iași, România, decembrie 2020 – *prezentare orală*
- **D. Plesca**, A. Railean, R. Tanasa, C. Enachescu, J. Laisney, M.-L. Boillot, "Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Spin Crossover Microparticles", *5th Bordeaux Olivier Kahn Discussions BOOK-D*, online, Bordeaux, Franța, august 2020 – *poster*

Conferințe naționale:

- **D. Plesca**, C. Enachescu, R. Tanasa, "Calorimetric Study of Thermal Transitions", *Student Scientific Communication Session FARPHYS 2021*, Iași, România, octombrie 2021 – *prezentare orală*
- A. Railean, **D. Plesca**, R. Tanasa, C. Enachescu, "Light Induced Hysteresis for Spin Crossover Microparticles Embedded in Matrices", *50th National Conference on Physics and Modern Education Technologies FTEM 2021*, Iași, România, mai 2021 – *prezentare orală*
- A. Railean, **D. Plesca**, C. Enachescu, "The Study of Light Induced Thermal Hysteresis in Spin Crossover Microparticles", *Student Scientific Communication Session FARPHYS 2020*, Iași, România, octombrie 2020 – *prezentare orală*