

Teză de abilitare

**Procese histeretice în compuși cu tranziție de spin: studii
teoretice și experimentale**

Dr Radu-Andrei TANASĂ

Iași 2023

Rezumat

Această teză este dedicată studiului proceselor complexe în materialele cu tranziție de spin, cu accent pe bistabilitatea acestor solide moleculare care fac parte din marea familie a magneților moleculari. Lucrarea este motivată de evoluțiile impresionante ale societății actuale în sistemele de calcul precum și în tehnologia informației care au condus la atingerea limitelor fizice în privința stocării magnetice a datelor, căutând-se noi abordări în privința creșterii densității de stocare, precum utilizarea moleculelor ca element primar de memorie, vitezei de acces la informație prin intermediul luminii și puterii de calcul oferită de calculatoarele cuantice.

Magneții moleculari de tipul materialelor cu tranziție de spin sunt compuși anorganici, comutabili între două stări aflate în competiție termodinamică, cu proprietăți optice, geometrice (volum), magnetice și vibraționale diferite. Dacă interacțiunile elastice dintre molecule depășesc o valoare critică, tranziția descrie un ciclu de histerezis. Această bistabilitate este fructificată în aplicații diverse precum dispozitive de memorie și de comutare la nivel nano-electronic sau senzori de temperatură, presiune sau culoare dar și actuatori moleculari.

În cadrul acestei teze am studiat histerezisul în materialele cu tranziție de spin sintetizate ca nanoparticule, microcristale și ca pudră prin intermediul măsurărilor experimentale dar și cu ajutorul modelării și simulării numerice.

Primul capitol este dedicat introducerii pe scurt în lumea fascinantă a materialelor cu tranziție de spin, evidențiind tehnicile de măsură utilizate pentru a determina modificarea stării de spin (magnetic, calorimetric, lumina absorbită) precum și parametrii externi care pot induce tranziția (temperatură, presiune și lumină). Într-o secțiune separată se prezintă metoda digramei FORC (curbe de inversare de ordinul unu) utilizată în mod frecvent de-a lungul tezei pentru a explora proprietățile histeretice. În continuare, se indică cei cinci compuși studiați și obținuți prin colaborări internaționale. Ultima parte sintetizează modelele implementate pentru a valida ipotezele noi introduse în vederea explicării datelor experimentale și reproducerii acestora atât calitativ cât și cantitativ. Descrierea statică a materialelor la nivel microscopic s-a obținut cu ajutorul modelului Ising în aproximația câmpului mediu sau prin explicitarea interacțiunilor de scurtă și de lungă distanță, pe când cea dinamică a făcut apel la metodele de tip Monte Carlo (modelul Ising și modelul mecano-elastic). De asemenea, ilustrarea proprietăților la nivel macroscopic s-a realizat cu ajutorul ecuației master.

Investigarea nano-particulelor, realizată în cel de-al doilea capitol, are drept punct de plecare diferențele dintre acestea și sistemele macroscopice, precum reducerea temperaturilor de tranziție sau conversia parțială în starea fundamentală la temperaturi joase sau chiar dispariția histerezisului.

Utilizând simulări Monte Carlo cu dinamică de tip Arrhenius aplicate unui model Ising tridimensional, arătăm că prin introducerea unor noi condiții la margine care țin cont că moleculele de la margine interacționează mai puternic cu polimerul care le înglobează decât cu celelalte molecule care formează nanoparticula, se reproduc toate elementele observate experimental. În plus, s-au studiat elementele care determină relaxarea nanoparticulelor iar cu ajutorul metodei FORC s-a indicat corelația dintre componenta cinetică și dimensiunea particulelor.

În cel de-al treilea capitol se explorează rolul jucat de către mediul înconjurător în definirea proprietăților fizice ale cristalelor micrometrice cu tranziție de spin. Prin introducerea acestor cristale în diverse uleiuri sau lichide vâscoase, s-a obținut o creștere importantă a ciclului de histerezis, dar mult mai spectaculoasă este componenta reversibilă gigantică evidențiată prin măsurarea curbelor de inversare de ordinul unu. S-a explicat acest efect printr-o presiune internă variabilă între matricea înghețată și particula care își reduce volumul datorită tranziției de spin. S-a validat acest mecanism nou, pe care l-am numit “switch off/switch-on”, prin intermediul unui model fenomenologic bazat pe ecuația master macroscopică. Observându-se că forma ciclului de histerezis este influențată de secvența de temperaturi aplicată, s-au realizat măsurători de calorimetrie diferențială pentru a surprinde separat modificările de stare ale matricei și ale particulelor. În plus, comparând diagramele FORC corespunzătoare mai multor dispersanți și măsurate prin mai multe tehnici (magnetic și calorimetric; măsurarea și interpretarea FORC-urile calorimetrice au fost realizate aici pentru prima dată), s-a concluzionat că distribuția dimensiunilor microparticulelor mediază interacțiunea particulă-matrice, fiind în același timp responsabilă pentru regiunile negative din diagrame. Pentru o imagine completă a acestui domeniu și ținând cont că în orice aplicație, elementul activ nu este izolat, interacționând activ cu substratul pe care a fost depus, s-a măsurat răspunsul acestor sisteme hibride la efectul luminii și a temperaturilor joase. În cadrul modelului mecano-elastic, s-a arătat că relaxare inițială accelerată se datorează unei presiuni interne pozitive care se reduce și chiar devine negativă pe măsură ce relaxarea evoluează. Se dovedește că matricea dispersantă influențează atât eficiența fotoexcitării cât și cinetica relaxării. Mai mult, generează un ciclu de histerezis indus de lumină în pofida cooperativității reduse a microparticule izolate. Mecanismul “switch off/switch-on” utilizat pentru explicarea histerezisului termic se dovedește a fi valid și în cazul ciclului de histerezis termic indus de lumină, fiind adaptat în cadrul modelelor Ising și master pentru a reproduce datele experimentale. În final, s-a selectat o matrice diferită care se adaptează la schimbarea de volum a particulelor cu tranziție de spin, iar analiza FORC a arătat că acest sistem compozit are caracteristici specifice sistemelor macroscopice, obținându-se astfel încă o dovadă că proprietățile mecanice ale matricei sunt la fel de importante ca proprietățile intrinseci ale materialului cu tranziție de spin.

Plecând de comportamentul similar al nanoparticulelor și al materialelor în care fierul este înlocuit în timpul sintezei chimice cu metale inerte precum zinc, nichel, cobalt, etc., s-au investigat în capitolul patru modalitățile prin care impuritățile limitează propagarea interacțiunilor elastice și definesc dimensiunea și distribuția domeniilor de spin în cristalele macroscopice. Astfel, s-a studiat comportamentul termic al compușilor puri și impuri la temperaturi corespunzătoare tranziției de spin spontană dar și răspunsul la temperaturi joase unde efectele cinetice devin ușor de cuantificat iar histerezisul indus de lumină este prezent și chiar se suprapune peste ciclul termic de histerezis. În plus, pentru a înțelege mai bine efectul presiunii interne exercitate de matrice asupra nano- și micro-particulelor dispersate în aceasta, am efectuat studii cu presiunea (de data aceasta externă) asupra sistemelor diluate în condiții izobare și în pulsuri. Astfel, lipsa distribuției presiunilor conform analizei FORC a reliefat faptul că presiunea aplicată este omogenă iar corelația dintre parametrii fizici în compușii diluați se datorează unei distribuții compoziționale. Parametrii acestei distribuții utilizați ca date de intrare într-un model original (model care favorizează formarea clusterilor similar cu modelul Ising guvernat de dinamica Kawasaki, însă mult mai rapid) au oferit informații cantitative cu privire la creșterea relativă a dimensiunilor domeniilor de spin datorită presiunii.

Capitolul cinci este dedicat evoluției profesionale și prezentării celor mai importante realizări în domeniul didactic dar și al cercetării, precum și obiectivele urmărite pentru dezvoltarea carierei care se împart între predate, activități de cercetare și crearea și întărirea colaborărilor internaționale.