



UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ



Anastasia RAILEAN

***MODELAREA COMPORTAMENTULUI
SUBSTANȚELOR CU TRANZIȚIE DE SPIN
DE DIMENSIUNI MICRO ȘI
NANOMETRICE***

– Rezumatul tezei de doctorat –

Coordonator științific,

Prof. univ. dr. habil. Cristian ENĂCHESCU

IAȘI

2024

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana MARDARE,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific:

Prof. univ. dr. habil. Cristian ENĂCHESCU,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referenți:

Prof. univ. dr. Titus-Adrian BEU,
Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

C.S. I dr. Fănică CIMPOEȘU,
Institutul de Chimie Fizică “Ilie Murgulescu” București

Prof. univ. dr. Alexandru STANCU,
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

MULȚUMIRI

Finalizarea acestei teze reprezintă împlinirea unui parcurs academic îndelungat, care nu ar fi fost posibil fără sprijinul și îndrumarea valoroasă a mai multor persoane, cărora doresc să le adresez mulțumiri din toată inima.

În primul rând, doresc să îmi exprim profunda recunoștință și apreciere sinceră față de coordonatorul meu științific, domnul Prof. univ. dr. habil. Cristian Enăchescu, pentru susținerea, răbdarea, dedicația și încrederea acordată pe parcursul întregului proces de cercetare. Am apreciat enorm disponibilitatea constantă de a-mi acorda timp și atenție, indiferent de complexitatea întrebărilor sau de obstacolele întâlnite pe parcurs. Sunt profund recunoscătoare pentru îndrumarea neprețuită și sprijinul constant pe parcursul fiecărei etape a acestei teze.

De asemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof. univ. dr. habil. Laurențiu Stoleriu, domnului Conf. univ. dr. habil. Radu Tanasă și domnului Lect. univ. dr. Petronel Postolache, a căror comentarii constructive și contribuții valoroase au fost deosebit de importante pentru îmbunătățirea acestei cercetări.

Totodată, doresc să adresez mulțumiri membrilor comisiei de doctorat pentru timpul și efortul dedicat procesului de evaluare a acestei lucrări.

În cele din urmă, dar nu în ultimul rând, doresc să adresez mulțumiri deosebite și pline de recunoștință părinților mei, Stela și Igor, cărora le datorez mai mult decât pot exprima în cuvinte. De-a lungul anilor, mi-ați fost alături cu dragoste, răbdare și înțelegere, oferindu-mi sprijin moral și emoțional. Sprijinul vostru necondiționat mi-a oferit puterea de a merge mai departe chiar și în momentele dificile. Dedic această realizare vouă, cu toată recunoștința și iubirea mea, știind că succesul meu este și al vostru. Vă mulțumesc din suflet pentru tot ceea ce ați făcut pentru mine și pentru că ați crezut întotdeauna în mine.

CUPRINS

LISTĂ DE ABREVIERI.....	7
INTRODUCERE	9
1. NOȚIUNI TEORETICE	13
1.1. Fenomenul de tranziție de spin	13
1.2. Rolul cooperativității	18
1.3. Mecanismul de comutare în compușii cu tranziție de spin. Răspunsul la stimuli externi	20
1.3.1. Tranziția termică.....	20
1.3.2. Tranziția de spin indusă de presiune.....	23
1.4. Tranziția de spin indusă de lumină	24
1.4.1. Efectul LIESST	24
1.4.2. Mecanismul de relaxare $HS \rightarrow LS$	25
1.4.3. Histerezis termic indus de lumină.....	26
1.5. Concluzii	27
2. MODELAREA SISTEMELOR CU TRANZIȚIE DE SPIN	29
2.1. Simulări ale tranziției de spin în aproximația câmpului mediu	29
2.2. Concepte fundamentale ale modelului mecanoelastic	37
2.3. Concluzii	41
3. IMPACTUL SUBSTRATULUI ASUPRA FUNCȚIONALITĂȚII MATERIALELOR CU TRANZIȚIE DE SPIN.....	43
3.1. Molecule cu tranziție de spin pe substrat	43
3.2. Analiza efectelor substratului asupra straturilor unice cu tranziție de spin	45
3.2.1. Monostraturi cu tranziție de spin pe substrat	45
3.2.2. Efectele dimensiunii și rolul constantelor elastice.....	48
3.2.3. Influența interacțiunilor auto-ajustabile asupra sistemului	59
3.3. Analiza schimbărilor comportamentale ale compușilor cu tranziție de spin în structuri stratificate	66
3.3.1. Straturi cu tranziție de spin în structuri de tip sandwich	66
3.3.2. Impactul constantelor elastice asupra tranziției termice	68
3.4. Concluzii	72

4.	DINAMICA TRANZIȚIEI DE SPIN SUB LUMINĂ.....	73
4.1.	Efectul confinării asupra magneților moleculari și răspunsul la lumină	73
4.2.	Influența luminii asupra microparticulelor cu tranziție de spin încorporate în matrice	74
4.3.	Modificări induse de lumină în structuri cu tranziție de spin pe substrat	78
4.4.	Concluzii	87
	CONCLUZII GENERALE	89
	LISTĂ DE FIGURI.....	91
	BIBLIOGRAFIE.....	95
	LISTĂ DE PUBLICAȚII.....	103

LISTĂ DE ABREVIERI

HS – High Spin, Spin Înalt

LIESST – Light-Induced Excited Spin-State Trapping

LITH – Light-Induced Thermal Hysteresis, Histerezis Termic Indus de Lumină

LS – Low Spin, Spin Jos

MCS – Monte Carlo Step, Pas Monte Carlo

ML – Monolayer, Monostrat

SCO – Spin Crossover, Tranziție de Spin

TH – Thermal Hysteresis, Histerezis Termic

INTRODUCERE

Fenomenul de tranziție de spin poate fi observat în compuși ai metalelor tranziționale capabile să își modifice starea electronică, comutând de la starea de spin înalt la starea de spin jos, ca răspuns la factori externi [1]. Această transformare este reversibilă, ceea ce înseamnă că materialul poate reveni la starea sa inițială. Stimulii externi care induc tranziția sunt schimbările de temperatură, presiune sau iradiere cu lumină [2], [3]. Răspunsul sistemului la acești stimuli duce la modificarea structurii și proprietăților sale, optice și magnetice. Înțelegerea și predicția tranzițiilor de spin atât la nivel macroscopic, cât și microscopic este esențială pentru aplicațiile în comutatoare moleculare, dispozitive de memorie și stocare a datelor [4], senzori [5], [6] și dispozitive de scriere optică a informațiilor [7].

Deși s-au făcut progrese semnificative în caracterizarea materialelor cu tranziții de spin și în înțelegerea principiilor fundamentale care le reglementează, există încă numeroase provocări de depășit. Printre cele mai importante direcții de cercetare se numără dezvoltarea unor modele capabile să simuleze cu precizie comportamentul acestor materiale în diverse condiții. Aceste modele sunt importante în facilitarea proiectării și implementării de noi tehnologii bazate pe tranzițiile de spin, deschizând astfel calea pentru aplicații inovatoare.

Modelarea computațională este un instrument indispensabil pentru completarea studiilor experimentale și elucidarea detaliilor complexe ale fenomenelor cu tranziție de spin. Dezvoltarea de modele bazate pe interacțiunea elastică, marchează un progres semnificativ în domeniu. Modelul mecanoelastic conturează o imagine mai complexă a mecanismelor care stau la baza tranziției de spin.

Miniaturizarea particulelor cu tranziție de spin deschide noi posibilități de integrare a acestor materiale în dispozitive la scară nanometrică. Însă, reducerea dimensiunii particulelor, poate induce modificări semnificative ale proprietăților. Unul dintre aspectele importante în studiul particulelor cu tranziție de spin de dimensiuni micro și nanometrice este interacțiunea lor cu diferite medii și suprafețe.

Comportamentul materialelor cu tranziție de spin poate fi influențat semnificativ de natura substratului pe care sunt depuse. Prin urmare, studierea acestora în diferite medii și pe diferite substraturi este de importanță majoră pentru progresele tehnologice în domeniu. Scopul principal al acestei lucrări este de a investiga schimbarea stării de spin a sistemelor micro și nanometrice în diferite medii și de a dezvolta modele capabile să descrie, să prezică și să simuleze aceste comportamente.

Această teză este divizată în patru capitole principale.

Capitolul 1 oferă o analiză a stadiului actual al cunoașterii privind fenomenul de tranziție de spin. Acesta stabilește cadrul teoretic pentru a înțelege mecanismele și factorii care stau la baza acestui proces complex.

Capitolul 2 conturează modelele utilizate în investigarea sistemelor cu tranziție de spin. Pe parcursul acestui capitol, am subliniat limitările modelului în câmp mediu și importanța dezvoltării a modelului mecanoelastic care încorporează interacțiunile elastice și oferă perspective valoroase asupra comportamentului microscopic a sistemelor cu tranziție de spin.

Capitolul 3 se concentrează pe investigarea straturilor cu tranziție de spin pe substraturi, atât în configurația lor sub formă de monostraturi depuse pe substrat, cât și în aranjamente de tip sandwich. Vom analiza comportamentul sistemelor în aceste configurații, subliniind efectele epitaxiale ce apar la interfața moleculă-substrat, precum și efectele generate de dimensiune și intensitatea interacțiunilor.

În capitolul 4, aprofundăm caracterizarea moleculelor cu tranziție de spin în diferite medii, prin descrierea impactului luminii, detaliind modul în care interacțiunile dintre acestea pot induce schimbări în sistem.

În final, sunt prezentate concluziile generale ale rezultatelor cercetării.

1. NOȚIUNI TEORETICE

Conceptul de tranziție de spin a fost introdus în 1931, de către Cambi și colaboratorii săi, care au observat proprietăți magnetice anormale pentru o serie de compuși ai Fe(III) [8]. Cu toate acestea, abia în 1964, fenomenul a primit o atenție semnificativă, când a fost sintetizat primul compus cu tranziție de spin al Fe(II) [9]. Fenomenul de tranziție de spin este des observat în compușii de Fe(II) [9], Fe(III) [8] și Co(II) [10], [11], cu apariții mai puțin frecvente în Co(III) [12], [13], Mn(II) [14], [15], Mn(III) [16], [17] și Cr(II) [18], [19].

Ionul de Fe(II), având configurația electronică $3d^6$, plasat într-un câmp octaedric, suferă o scindare în două niveluri distincte. Prezența a două niveluri de energie diferite conduce la existența a două structuri electronice posibile (Figura 1.1).

Atunci când câmpul liganzilor exercită o influență slabă asupra orbitalilor metalului, energia de interacțiune dintre electroni Π depășește energia câmpului de ligand Δ_0 . Cei șase electroni populează toți cei cinci orbitali de pe cele două niveluri, conform regulii lui Hund. Această configurație se numește spin înalt (high spin - HS) și are ca rezultat un complex paramagnetic.

Pe de altă parte atunci când câmpul de ligand are o influență puternică asupra orbitalilor metalului, valoarea energiei de interacțiune dintre electroni Π este sub valoarea energiei câmpului de ligand Δ_0 . Electronii ocupă în mod preferențial orbitalii cu cea mai mică energie, încălcând regula lui Hund. Această configurație se numește spin jos (low spin - LS) și complexul este diamagnetic.

În cazul anumitor compuși, energia de repulsie inter-electronică și stabilizarea în câmp cristalin sunt similare ca mărime, $\Pi \approx \Delta_0$, facilitând astfel fenomenul de tranziție de spin. Sub acțiunea unei perturbări externe, aceste tranziții pot avea loc.

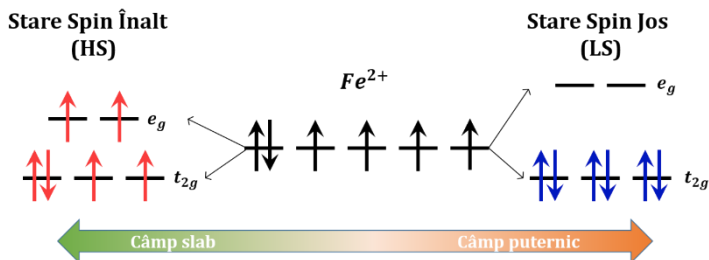


Figura 1.1 Diagrama electronică a stărilor de spin înalt și spin jos pentru un ion de Fe(II) într-un câmp octaedric

Tranziția de spin poate fi indusă de diverși factori externi. Temperatura reprezintă un instrument fundamental. La temperaturi scăzute, starea de spin jos este favorizată din motive energetice, când electronii tind să ocupe nivelurile energetice cele mai joase. Pe măsură ce temperatura crește, energia termică furnizată sistemului poate induce tranziții către starea de spin înalt, cu o entropie mai mare. Presiunea, prin modificarea distanțelor interatomice, poate influența și ea tranziția de spin. În general, o creștere a presiunii favorizează starea cu volum molecular mai mic, adică starea de spin jos [20]. Câmpul magnetic este un alt parametru ce poate determina tranziția de spin. În prezența unui câmp magnetic, starea de spin înalt, având un moment magnetic mai mare, este stabilizată energetic. Astfel, aplicarea unui câmp magnetic poate favoriza popularea stării de spin înalt [21], [22]. Un alt aspect important este rolul luminii. La temperaturi scăzute, starea de spin jos este de obicei starea fundamentală, iar starea de spin înalt este o stare metastabilă. Procesul, cunoscut sub numele de fotoexcitare, oferă o modalitate de a controla populația celor două stări de spin într-un mod foarte precis [23], [24], [25].

Tranziția de spin are consecințe semnificative asupra proprietăților sistemelor. Una dintre cele mai evidente este modificarea comportamentului magnetic al materialului, adică trecerea de starea diamagnetică la cea paramagnetică. Tranziția de spin este adesea însoțită de o modificare a volumului moleculei. În general, starea de spin înalt are un volum mai mare decât starea de spin jos. O modificare a stării de spin poate schimba culoarea materialului. Tranziția de spin afectează proprietățile vibraționale.

2. MODELAREA SISTEMELOR CU TRANZIȚIE DE SPIN

În acest capitol prezint modele ce descriu tranzițiile de spin, dezvoltate pentru a înțelege pe deplin complexitatea fenomenului și pentru a putea prezice cu acuratețe comportamentul acestor sisteme în diverse condiții.

Modelul în câmp mediu reprezintă o abordare teoretică utilizată pentru a descrie comportamentul sistemelor cu tranziție de spin, simplificând descrierea interacțiunilor dintre stările individuale, printr-o singură interacțiune medie globală. Prin urmare, modul în care întreg sistemul reacționează la schimbările de temperatură este determinat de contribuția medie a tuturor componentelor din sistem. Fenomenele dinamice, cum ar fi fotoexcitarea și relaxarea, generate de natura intrinsecă a compușilor cu tranziție de spin, au o influență semnificativă asupra acestora.

Cu toate acestea, există limitări ale acestui model care implică o distribuție aleatoare a compușilor cu spin înalt și a celor cu spin jos într-un mediu dat. Această abordare, deși convenabilă în anumite contexte, nu reușește să captureze în mod adecvat interacțiunile specifice dintre moleculele individuale și este absentă distincția între interacțiunile cu rază scurtă și cele cu rază lungă de acțiune, ceea ce poate duce la o interpretare inexactă a fenomenelor observate în experimente. O altă limitare majoră a modelului în aproximația câmpului mediu constă în incapacitatea lui de a explica modul în care efectul comutației individuale a moleculelor se răspândește în întregul solid. Fenomenul de tranziție de spin este strâns legat de reorganizarea structurii cristaline și de interacțiunile între moleculele vecine. Cu toate acestea, modelul ignoră detaliile structurale și dinamica locală care sunt cruciale pentru înțelegerea fenomenului. Din perspectiva studiilor efectelor de dimensiune în sistemele de nanoparticule cu tranziție de spin care devin tot mai relevante, modelul în câmp mediu nu poate fi aplicat în mod direct pentru a investiga aceste efecte, deoarece nu ia în considerare interacțiunile la scară nanometrică și modificările subtile ale structurii materialelor.

Un obiectiv principal în domeniul cercetării privind tranziția de spin a fost elucidarea mecanismelor prin care comutarea cooperativă a moleculelor se propagă în cadrul sistemelor cu tranziție de spin. Deformările structurale induse de volumele moleculare diferite în timpul tranziției de spin sunt un element cheie în acest proces. Modelul mecanoelastic face parte dintr-o categorie mai largă de modele elastice și oferă o reprezentare mai amplă și mai precisă a tranziției de spin.

Modelul mecanoelastic se bazează pe premisa fundamentală că tranziția moleculelor de la starea de spin înalt la starea de spin jos este însoțită de modificări semnificative ale dimensiunii acestora și, în consecință, un volum diferit al sistemului pentru valori diferite a fracției de spin înalt n_{HS} . Această schimbare a volumului moleculelor, introduce distorsiuni ale rețelei în timpul tranziției. Deformațiile structurale care rezultă creează interacțiuni intermoleculare care sunt modelate ca resorturi elastice în cadrul modelului mecanoelastic. Aceste resorturi suferă compresie sau alungire în raport cu lungimea lor de echilibru în funcție de moleculele vecine. În cazul sistemelor bidimensionale, moleculele sunt dispuse într-o configurație triunghiulară, fiecare având șase molecule vecine imediate. Pentru sistemele tridimensionale, moleculele sunt aranjate într-o configurație cubică cu fețe centrate. În plus, fiecare moleculă SCO interacționează și cu cele mai apropiate trei molecule situate în stratul inert, simulând astfel interacțiunile cu substratul.

Modelul mecanoelastic a fost inițial dezvoltat pentru a descrie procesele de relaxare de la starea de spin înalt la starea de spin jos [26]. De-a lungul timpului, acest model a fost adaptat și extins pentru a explora o varietate de fenomene. Acesta a fost utilizat pentru a studia histerezisul termic [27], precum și procesele fotoinduse, inclusiv histerezisul termic indus de lumină [28]. În plus, modelul a fost utilizat pentru a investiga evoluția clusterelor în timpul tranziției de spin [29] și pentru a analiza impactul impurităților în compuși diluați cu tranziție de spin [30]. De asemenea, modelul a fost aplicat la studiul sistemelor tridimensionale [31], precum și al sistemelor cu tranziție de spin încorporate în matrici [32] sau poziționate pe substraturi [33].

3. IMPACTUL SUBSTRATULUI ASUPRA FUNCȚIONALITĂȚII MATERIALELOR CU TRANZIȚIE DE SPIN

3.2. Analiza efectelor substratului asupra straturilor unice cu tranziție de spin

Până în prezent, doar un număr limitat de modele au explicat dinamica straturilor cu tranziție de spin pe substrat. Am utilizat un model mecanoelastic tridimensional care ne permite să simulăm interacțiunile la interfața dintre un singur strat cu tranziție de spin și substrat. Reprezentăm molecule cu tranziție de spin ca particule sferice cu raze variabile, în funcție de starea lor de spin. Conform modelului ilustrat în Figura 3.1, aceste molecule sunt aranjate într-o rețea triunghiulară, formând o singură insulă rectangulară pe un substrat.

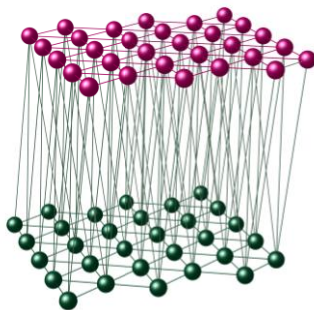


Figura 3.1 Reprezentarea schematică a sistemului utilizat în simulări. Cod de culoare: mov - molecule cu tranziție de spin, verde - molecule de pe substrat.

* Rezultatele obținute în subcapitolul 3.2 au fost publicate în [33].

Railean, A., Kelai, M., Bellec, A., Repain, V., Boillot, M.-L., Mallah, T., Stoleriu, L., and Enachescu, C., Mechanoelastic simulations of monolayer lattices of spin crossover molecules on a substrate. *Phys. Rev. B* 107, 014304 (2023).

Constanta elastică a resorturilor care conectează moleculele SCO de cele mai apropiate șase molecule situate în același strat, notată cu k_{mol} , modulează cooperativitatea sistemului. Interacțiunile intermoleculare cu substratul, unde fiecare moleculă cu tranziție de spin este legată de trei molecule de pe substrat într-o rețea cubică cu fețe centrate, sunt modelate folosind resorturi cu o constantă elastică k_{sub} .

Printr-o serie de simulări în cadrul modelului mecanoelastic, demonstrăm cum modificarea constantelor elastice poate duce la diferențe notabile în răspunsul termic al materialelor (Figura 3.2). Variația parametrilor intrinseci oferă perspective asupra formei, asupra lății curbelor de histerezis termic și asupra fracției reziduale de spin înalt. În scopul de a obține o fracție reziduală de spin înalt apropiată de unitate, valoarea k_{mol} trebuie să fie semnificativ mai mare, ceea ce implică interacțiuni moleculare puternice care împiedică relaxarea completă către starea de spin jos.

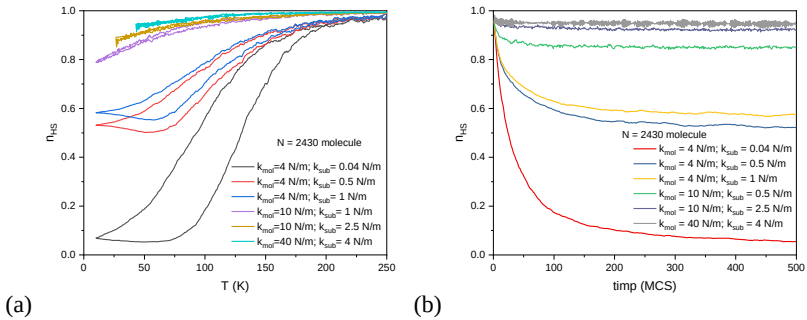


Figura 3.2 Efectul parametrilor k_{mol} și k_{sub} asupra comportamentului termic pentru un strat cu tranziție de spin pe substrat

În continuare examinăm corelația dintre interacțiunea cu substratul k_{sub} și deformarea structurală a stratului cu tranziție de spin (Figura 3.3). La trecerea moleculelor de la starea de spin înalt la starea de spin jos, volumul lor scade, dar pozițiile moleculelor de pe substrat rămân fixe. Acest proces determină alungirea resorturilor care fac legătura între moleculele de pe strat cu tranziție de spin și cele de pe substrat, ceea ce duce la creșterea distorsiunii stratului pentru a minimiza energia elastică totală.

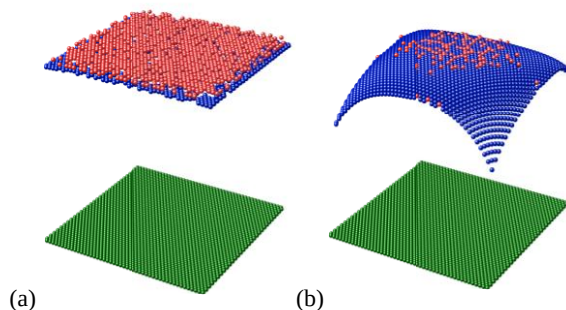


Figura 3.3 Monostrat cu tranziție de spin pe substrat. Cod de culoare: roșu - molecule în starea de spin înalt, albastru – molecule în starea de spin jos, verde - molecule de pe substrat

Atunci când se iau în considerare atât interacțiunile reglabile între molecule cu tranziție de spin și substrat, cât și diferite densități a substratului, se modifică fundamental răspunsul sistemului. Prin urmare, observăm dispariția completă a fracției reziduale de spin înalt pentru ciclul de histerezis, așa cum este ilustrat în Figura 3.4. Densitatea moleculelor de pe substrat condiționează prevenirea distorsiunilor locale sau globale mari asociate în mod obișnuit cu tranziția.

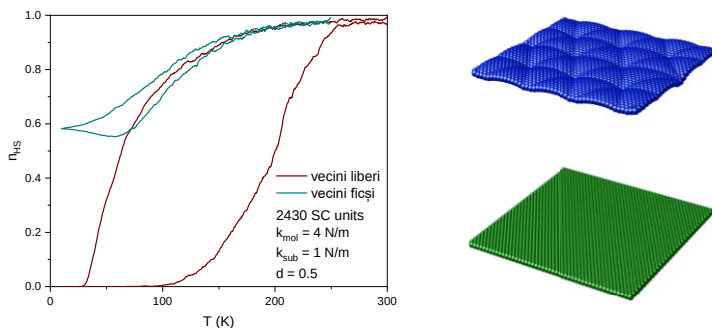


Figura 3.4 Comparație între ciclurile de histerezis pentru un sistem cu molecule vecine flexibile și un sistem cu molecule vecine fixe

Stabilitatea sistemului se manifestă sub forma unor aranjamente periodice ale moleculelor pe verticală, unde periodicitatea este determinată atât de puterea interacțiunii cu substratul, cât și de distribuția spațială a centrelor de interacțiune.

3.3. Analiza schimbărilor comportamentale ale compușilor cu tranziție de spin în structuri stratificate

Comportamentul monostratului cu tranziție de spin este influențat semnificativ de substrat. În acest subcapitol investigăm mai departe această problemă prin amplasarea unui substrat inert suplimentar deasupra stratului cu tranziție de spin, într-o configurație de tip sandwich [34]. Simulările au fost realizate utilizând un modelul mecanoelastic tridimensional, aplicat unei structuri stratificate care constă dintr-un monostrat cu molecule cu tranziție de spin situat între două suprafețe formate din molecule inerte și fixe (Figura 3.5).

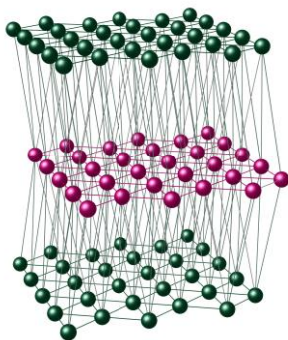


Figura 3.5 Model al sistemului cubic cu fețe centrate format din trei straturi. Cod de culoare: mov - molecule cu tranziție de spin, verde - molecule de pe substrat.

Prin utilizarea modelului mecanoelastic, obținem o înțelegere profundă a interacțiunii dintre moleculele cu tranziție de spin și mediul stratificat. Acest model oferă o perspectivă detaliată influenței interacțiunilor dintre straturi asupra dinamicii și cooperativității sistemului cu tranziție de spin.

* Rezultatele descrise în subcapitolul 3.3 au fost publicate în [34].
Enachescu, C., Railean, A., Coltuneac, D., Mandel, R., Stoleriu, L., and Lorenc, M., Modelling the tuning of the cooperativity in spin crossover sandwiched layers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, e202400367 (2024).

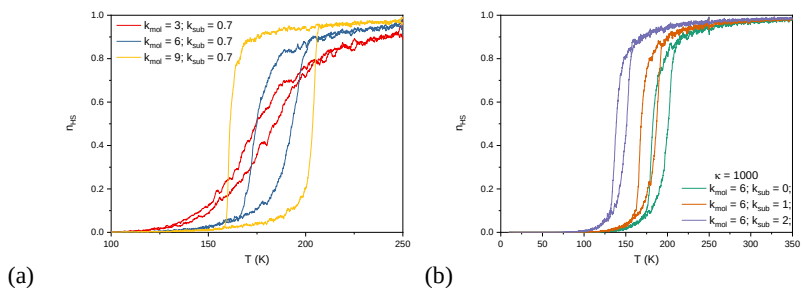


Figura 3.6 Simularea histerizisului termic în structuri stratificate

Ca prim pas, explorăm efectul interacțiunilor elastice dintre moleculele din stratul cu tranziție de spin asupra tranziției termice (Figura 3.6), unde constantele elastice acționează ca un factor cheie în modelarea tranziției. Variația constantei elastice k_{sub} poate influența semnificativ temperatura la care are loc tranziția și cooperativitatea sistemului.

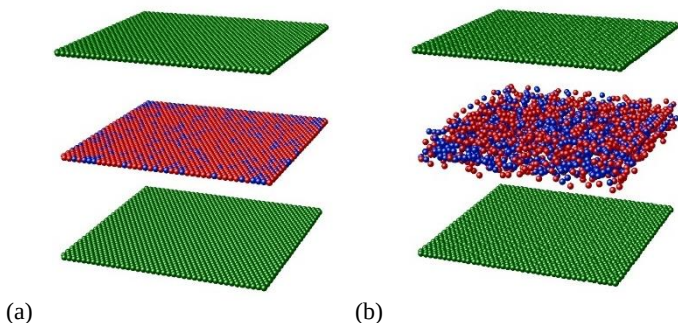


Figura 3.7 Sistem cu structura de tip sandwich. Cod de culoare: roșu - molecule în starea de spin înalt, albastru – molecule în starea de spin jos, verde - molecule de pe substrat

Atunci când interacțiunea este puternică (Figura 3.7 (a)), moleculele din stratul cu tranziție de spin prezintă tendința de a rămâne mai stabile și ordonate într-o structură bidimensională. În situația în care interacțiunea cu substratul este mai slabă (Figura 3.7 (b)) se observă o instabilitate structurală mai mare și apariția fluctuațiilor pe axa Z.

4. DINAMICA TRANZIȚIEI DE SPIN SUB LUMINĂ

4.2. Influența luminii asupra microparticulelor cu tranziție de spin încorporate în matrice

În ultimii ani, s-a pus un accent tot mai mare pe controlul interacțiunilor dintre particulele mici prin integrare în matrice sau dispersii în medii solide sau lichide pentru un spectru divers de materiale. Această evoluție este influențată în mod semnificativ de miniaturizarea compușilor cu tranziție de spin, care a evidențiat rolul mediului în determinarea proprietăților lor fizice.

Dispersarea particulelor cu tranziție de spin sub formă de pulbere într-o matrice de glicerol îmbunătățește semnificativ raportul de fotoexcitare, datorită unei transmisii mai bune a luminii (Figura 4.1 (a)). După cum se arată Figura 4.1 (b), curbele de relaxare prezintă un comportament de auto-accelerare.

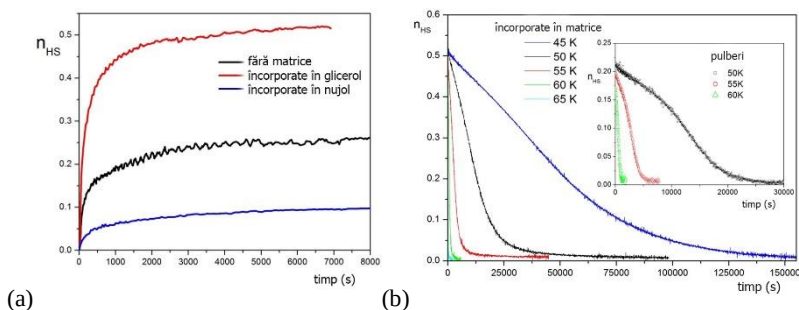


Figura 4.1 Efectul luminii în aceleași condiții experimentale pentru particule cu tranziție de spin fără înveliș și încorporate în matrice: (a) curbe de fotoexcitare și (b) curbe de relaxare [36]

* Rezultatele din subcapitolul 4.2 au fost publicate în [35].

Plesca, D., Railean, A., Tanasa, R., Stancu, A., Laisney, J., Boillot, M.-L., and Enachescu, C., Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles. *Magnetochemistry* 7, 59 (2021).

Histerezisul termic indus de lumină pentru microparticulele cu tranziție de spin încorporate în glicerol sunt prezentate în Figura 4.2.

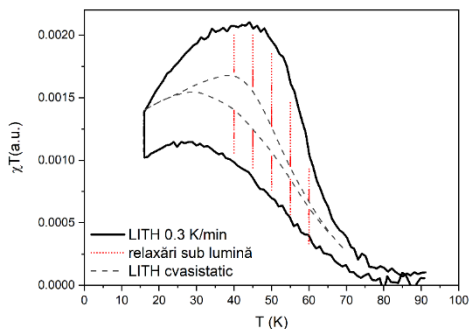


Figura 4.2 Histerezis termic indus de lumină observat experimental pentru microparticule de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ integrate în matrice de glicerol [35]

Curba de răcire prezintă o pantă mai lentă în comparație cu curba de încălzire din cauza vitezelor de relaxare accelerate la temperaturi ridicate. Pe lângă simpla prezență a unui ciclu de histerezis termic indus de lumină cinetic, se confirmă și existența unui histerezis static intrinsec [35].

4.3. Modificări induse de lumină în structuri cu tranziție de spin pe substrat

Corelația dintre grosimea straturilor moleculare și comportamentul de comutare indus de lumină este investigat pentru două tipuri de sisteme studiate: unul monostrat și unul multistrat. Înțelegerea comportamentului compușilor sub lumină facilitează optimizarea performanțelor acestora.

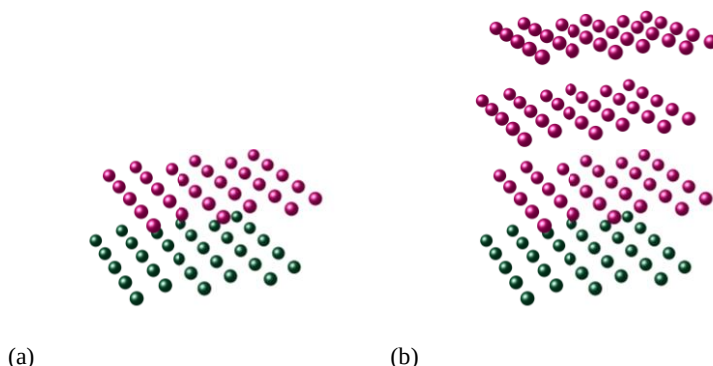


Figura 4.3 Model al sistemului cu un singur strat (a) și multistrat (b) utilizat în simulări. Cod de culoare: mov - molecule cu tranziție de spin, verde - molecule de pe substrat.

Fenomenologia observată experimental pentru ambele tipuri de sisteme sub acțiunea excitării luminoase este surprinsă în Figura 4.4. Rezultatele obținute sugerează că tranziția de spin declanșată de interacțiunea cu lumina, este observată în mod specific la interfața dintre primul strat molecular și substrat. Stratul de mijloc are un comportament intermediar. Pentru celelalte straturi se observa efectul LIESST.

* Rezultatele prezentate în subcapitolul 4.3 au fost publicate în [37].

Kelai, M., Tauzin, A., Railean, A., Repain, V., Lagoute, J., Girard, Y., Rousset, S., Otero, E., Mallah, T., Boillot, M. -L., Enachescu, C. and Bellec, A., Interface versus Bulk Light-Induced Switching in Spin-Crossover Molecular Ultrathin Films Adsorbed on a Metallic Surface. *J. Phys. Chem. Lett.* 14, 1949–1954 (2023).

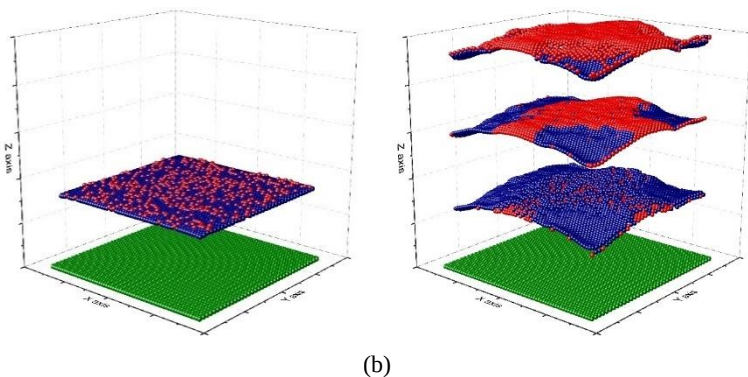


Figura 4.4 Stările de saturație ale structurilor cu un singur strat (a) și multistrat (b) după fotoexcitare

Evoluția fracției de spin înalt (Figura 4.5) în timp este detaliată la nivelul fiecărui monostrat al structurii moleculare multistrat. Pentru monostratul cu tranziție de spin, excitarea cu lumină conduce la o scădere a fracției de spin înalt. Pentru structura moleculară din 3 monostraturi, se reproduce creșterea fracției de spin înalt.

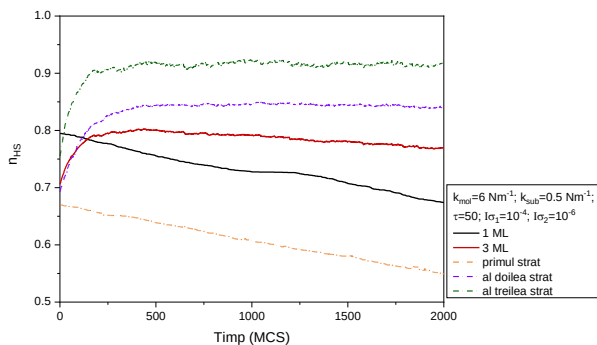


Figura 4.5 Dependența fracției simulate de spin înalt de pașii Monte Carlo (MCS) pentru structuri monostrat și pentru structuri multistrat după fotoexcitare.

Aceste observații extind înțelegerea procesului de tranziție de spin în sisteme confinate. Aceste rezultate sunt cruciale pentru dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți funcționale.

CONCLUZII GENERALE

Studiul sistemelor cu tranziție de spin reprezintă un domeniu de cercetare important datorită potențialului lor de aplicare în diverse tehnologii avansate. Natura cooperativă a tranziției de spin, în care interacțiunile dintre moleculele învecinate conduc la un comportament colectiv, a fost evidențiată ca o caracteristică cheie care distinge materialele SCO de alte tipuri de sisteme bistabile.

În cadrul acestei teze am explorat interacțiunea complexă dintre sistemele cu tranziție de spin de dimensiuni micro și nanometrice în diferite configurații și medii, prin intermediul modelului mecanoelastic tridimensional, pentru o înțelegere mai profundă a mecanismelor acestui fenomen. În sistemele cu tranziție de spin, dimensiunea sistemului și interacțiunile cu mediul joacă un rol important, influențând comportamentul materialului.

Pentru straturile cu tranziție de spin depuse pe substrat am evidențiat prezența unui comportament bistabil și histeretic al stării de spin, indus de temperatură și perturbat de prezența substraturilor. Prin variația cooperativității și intensității interacțiunilor elastice cu substratul, am investigat modul în care acestea influențează comportamentul termic al sistemului. Am constatat că o creștere a interacțiunilor dintre stratul cu tranziție de spin și suprafață conduce la o majorare semnificativă a fracției reziduale de spin înalt, reflectând o influență mai mare a substratului asupra comportamentului sistemului. De asemenea, am observat că mărirea dimensiunii sistemului duce la o deplasare a tranziției către temperaturi mai scăzute și la o reducere a lățimii histerezisului. De asemenea, o intensitatea ridicată a interacțiunilor la moleculă – substrat rezultă într-o relaxare incompletă a sistemului. Totuși, observăm că constantele elastice mai mici și interacțiunile fixe duc la deformarea sistemului, pentru minimizarea energiei elastice. Astfel am extins modelul prin adăugarea interacțiunilor adaptabile și diferitor structuri ale substratului. Prin introducerea unui grad mai mare de flexibilitate în model, am observat o eliminare semnificativă a distorsiunilor, o reducere substanțială a fracției reziduale de spin înalt și o tendință pronunțată a sistemului de a se organiza în structuri periodice pe verticală.

Cu scopul de a înțelege mai bine influența substraturilor asupra structurilor cu tranziție de spin, am analizat comportamentul unui strat SCO între două suprafețe inerte, în structură de tip sandwich. Am observat că parametrul de cooperativitate a sistemului influențează direct lărgimea ciclului de histerezis. O intensitate mică a interacțiunilor la interfața moleculă – substrat induce o fluctuație pe verticală a moleculelor de pe stratul cu tranziție de spin și o instabilitate structurală. Intensificarea interacțiunilor intermoleculare favorizează o creștere a stabilității structurale a sistemului. De asemenea, am observat că există o corelație puternică între dimensiunea moleculelor de pe substrat și comportamentul termic al stratului cu tranziție de spin.

Am extins studiul prin investigarea materialelor cu tranziție de spin în diferite medii precum și bistabilitatea indusă de lumină. Încorporarea particulelor cu tranziție de spin în matrici are ca rezultat apariția unui histerezis termic real indus de lumină, care nu se observă în cazul particulelor. Intensitatea interacțiunilor cu substratul joacă un rol important și pentru structurile stratificate cu tranziție de spin pe substrat la iradiere cu lumină. Mai mult decât atât, ne oferă o înțelegere mai profundă a modului în care atât lumina, cât și variațiile în interacțiune pot influența comportamentul, stabilitatea și proprietățile de comutare a sistemului. Am demonstrat că modificarea anormală a stării de spin, indusă de lumină, într-o structură multistrat, este un fenomen specific primului strat de la interfața cu substratul. Pentru al treilea strat, se observă comportamentul tipic LIESST, în timp ce stratul din mijloc prezintă caracteristici intermediare.

Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu sunt în deplină concordanță cu datele experimentale. Aceste realizări subliniază acuratețea modelului mecanoelastic tridimensional utilizat și capacitatea acestuia de a descrie comportamentul sistemelor cu tranziție de spin. Simulările efectuate în această lucrare oferă informații valoroase care ar putea ajuta la proiectarea și interpretarea experimentelor și aplicațiilor viitoare care implică sisteme cu tranziție de spin.

LISTĂ DE PUBLICAȚII

Articole publicate în reviste cotate ISI

- C. Enachescu, **A. Railean**, D. Coltuneac, R. Mandel, L. Stoleriu, and M. Lorenc, 'Modelling the Tuning of the Cooperativity in Spin Crossover Sandwiched Layers', *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, e202400367, <https://doi.org/10.1002/ejic.202400367> (IF 2.2; AIS 0.403)
- M. Kelai, A. Tauzin, **A. Railean**, V. Repain, J. Lagoute, Y. Girard, S. Rousset, E. Otero, T. Mallah, M. L. Boillot, C. Enachescu, and A. Bellec, 'Interface versus Bulk Light-Induced Switching in Spin-Crossover Molecular Ultra-Thin Films Adsorbed on a Metallic Surface', *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(7), 1949-1954, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c03733> (IF 4.8; AIS 1.325)
- **A. Railean**, M. Kelai, A. Bellec, V. Repain, M.-L. Boillot, T. Mallah, L. Stoleriu, and C. Enachescu, 'Mechanoelastic Simulations of Monolayer Lattices of Spin Crossover Molecules on a Substrate', *Physical Review B*, 2023, 107(1), 014304, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.014304> (IF 3.2; AIS 0.896)
- 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*, 2021, 7(5), 59, <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050059> (IF 3.336; AIS 0.465)

Participări la conferințe internaționale

- **A. Railean**, L. Stoleriu, C. Enachescu, ‘Exploring Spin Crossover Molecular Layers on Substrates: A Mechanoelastic Model Approach’, *Symposium Spin States & Light (pre-symposium to ECMM2024)*, Jena, Germania, Iulie 2024 – prezentare orală
- **A. Railean**, A. Bellec, V. Repain, L. Stoleriu, C. Enachescu, ‘Exploring Spin Crossover Molecular Layers on Substrates: A Mechanoelastic Model Approach’, *6th Grandmaster Early-Career Workshop in Physics GEWP2023*, Cluj-Napoca, Romania, Septembrie 2023 – prezentare orală
- **A. Railean**, C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Bellec, V. Repain, M.-L. Boillot, ‘Mechanoelastic Simulations of Monolayer Lattices of Spin Crossover Molecules on a Substrate’, *13th Joint European Magnetic Symposia JEMS2023*, Madrid, Spania, August 2023 – poster
- **A. Railean**, A. Bellec, V. Repain, C. Enachescu, ‘Mechanoelastic Simulations of Molecular Magnets Layers on Substrates’, *21st International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science IBWAP2023*, Constanța, Romania, Iulie 2023 – poster
- C. Enachescu, A. I. Chilug, **A. Railean**, L. Stoleriu, ‘Thermo-Mechano-Elastic Model and Lattice Dynamics in Molecular Spin Crossover Systems’, *Molecular Trends in Molecular Magnetism Conference MTMM3*, Kharagpur, India, Decembrie 2022 - 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
- C. Enachescu, **A. Railean**, L. Stoleriu, M. Kelai, A. Bellec, V. Repain, M.-L. Boillot, T. Mallah, ‘Modelling Spin Crossover Layers on Substrates in the Framework of an Elastic Approach with Self-Adjustable Interactions’, *8th European Conference on Molecular Magnetism*, Rennes, Franța, Iulie 2022 - 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 Conference*, online, Timișoara, Romania, Noiembrie 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 ICMM2021*, online, Manchester, Marea Britanie, Iunie 2021 - *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*

Participări la conferințe naționale

- **A. Railean**, L. Stoleriu, C. Enachescu, A. Bellec, V. Repain, ‘Mechanoelastic Simulations of Spin Crossover Single Lattices on a Surface’, *IEEE Student Branch Scientific Meeting, 11th edition*, Iași, Romania, Decembrie 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 FTEM2021*, Iași, Romania, 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 FARPHYS2020*, Iași, Romania, Octombrie 2020 – *prezentare orală*

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, 1 ed. Wiley, 2013.
- [2] C. Lefter *et al.*, „Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions”, *Adv. Mater.*, vol. 28, nr. 34, Art. nr. 34, sep. 2016, doi: 10.1002/adma.201601420.
- [3] E. J. Devid *et al.*, „Spin transition in arrays of gold nanoparticles and spin crossover molecules”, *ACS Nano*, vol. 9, nr. 4, Art. nr. 4, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b01103.
- [4] O. Kahn și C. J. Martinez, „Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices”, *Science*, vol. 279, nr. 5347, pp. 44–48, ian. 1998, doi: 10.1126/science.279.5347.44.
- [5] J. Linares, E. Codjovi, și Y. Garcia, „Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection”, *Sensors*, vol. 12, nr. 4, Art. nr. 4, apr. 2012, doi: 10.3390/s120404479.
- [6] C. Bartual-Murgui *et al.*, „Spin-crossover metal–organic frameworks: promising materials for designing gas sensors”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, nr. 6, pp. 1277–1285, ian. 2015, doi: 10.1039/C4TC02441A.
- [7] M. Bouatou *et al.*, „Control of Dipolar Switches on Graphene by a Local Electric Field”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, nr. 28, Art. nr. 28, iul. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c05101.
- [8] L. Cambi și L. Szegeő, „Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen”, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, vol. 64, nr. 10, pp. 2591–2598, 1931, doi: 10.1002/cber.19310641002.
- [9] W. A. Jr. Baker și H. M. Bobonich, „Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II)”, *Inorg. Chem.*, vol. 3, nr. 8, pp. 1184–1188, aug. 1964, doi: 10.1021/ic50018a027.
- [10] R. C. Stouffer, D. H. Busch, și W. B. Hadley, „Unusual Magnetic Properties of some Six-Coordinate Cobalt(II) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, nr. 17, pp. 3732–3734, sep. 1961, doi: 10.1021/ja01478a051.
- [11] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, și J. Sletten, „Dimethylvioluratobis(phenanthroline)cobalt(II), a Novel Spin-Crossover Octahedral Co(II) Complex. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of [Co(dmvi)(phen)₂](ClO₄)·3H₂O”, *Inorg. Chem.*, vol. 33, nr. 24, pp. 5535–5540, nov. 1994, doi: 10.1021/ic00102a030.
- [12] W. Kläui, „High spin–low spin equilibrium in a six-co-ordinate cobalt(III) complex”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, nr. 16, pp. 700–700, ian. 1979, doi: 10.1039/C39790000700.
- [13] P. Guetlich, B. R. McGarvey, și W. Klaeui, „Temperature-dependent 5T₂(Oh) 1A₁(Oh) spin equilibrium in a six-coordinate cobalt(III) complex. Investigation by phosphorus-31 NMR in solution”, *Inorg. Chem.*, vol. 19, nr. 12, pp. 3704–3706, dec. 1980, doi: 10.1021/ic50214a026.

- [14] J. H. Ammeter, R. Bucher, și N. Oswald, „High-spin-low-spin equilibrium of manganocene and dimethylmanganocene”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, nr. 25, pp. 7833–7835, dec. 1974, doi: 10.1021/ja00832a049.
- [15] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, și A. H. Maki, „Electronic ground states of manganocene and 1,1'-dimethylmanganocene”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, nr. 25, pp. 7669–7674, dec. 1974, doi: 10.1021/ja00832a012.
- [16] P. G. Sim și E. Sinn, „First manganese(III) spin crossover, first d4 crossover. Comment on cytochrome oxidase”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, nr. 1, pp. 241–243, ian. 1981, doi: 10.1021/ja00391a067.
- [17] L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, și Z. Gross, „Spin Transition in a Manganese(III) Porphyrin Cation Radical, Its Transformation to a Dichloromanganese(IV) Porphyrin, and Chlorination of Hydrocarbons by the Latter”, *Inorg. Chem.*, vol. 36, nr. 16, pp. 3503–3511, iul. 1997, doi: 10.1021/ic961207p.
- [18] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, și G. W. Smith, „Spin crossover in chromium(II) complexes and the crystal and molecular structure of the high spin form of bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]di-iodochromium(II)”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, nr. 18, p. 1322, 1989, doi: 10.1039/c39890001322.
- [19] M. Sorai, Y. Yumoto, H. Dost M., și L. F. Larkworthy, „Calorimetric study on the spin-crossover phenomenon between 3T₁ and 5E in trans-bis[1,2-bis(diethylphosphino) ethane]diiodochromium(II), [CrI₂(depe)₂]”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 54, nr. 4, pp. 421–430, apr. 1993, doi: 10.1016/0022-3697(93)90323-J.
- [20] P. Gütllich, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, și Y. Garcia, „Pressure effect studies in molecular magnetism”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, nr. 14, p. S1087, mar. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/14/019.
- [21] Y. Garcia, O. Kahn, J.-P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, și M. Guillot, „The effect of a magnetic field on the inversion temperature of a spin crossover compound revisited”, *Phys. Lett. A*, vol. 271, nr. 1, pp. 145–154, iun. 2000, doi: 10.1016/S0375-9601(00)00346-7.
- [22] A. Bousseksou, K. Boukheddaden, M. Goiran, C. Consejo, M.-L. Boillot, și J.-P. Tuchagues, „Dynamic response of the spin-crossover solid Co(H₂fsa)₂en(py)₂ to a pulsed magnetic field”, *Phys. Rev. B*, vol. 65, nr. 17, p. 172412, apr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.172412.
- [23] 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”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 105, nr. 1, pp. 1–4, mar. 1984, doi: 10.1016/0009-2614(84)80403-0.
- [24] D. Collison *et al.*, „Soft X-ray induced excited spin state trapping and soft X-ray photochemistry at the iron L_{2,3} edge in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] (phen = 1,10-phenanthroline)”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, nr. 22, Art. nr. 22, ian. 1997, doi: 10.1039/A703728G.
- [25] P. Gütllich, J. Ensling, și F. Tuczek, „Metastable electronic states induced by nuclear decay and light”, *Hyperfine Interact.*, vol. 84, nr. 1, pp. 447–469, dec. 1994, doi: 10.1007/BF02060695.

- [26] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, și A. Hauser, „Model for Elastic Relaxation Phenomena in Finite 2D Hexagonal Molecular Lattices”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, nr. 25, Art. nr. 25, iun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.257204.
- [27] L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu, și C. Enachescu, „Thermal hysteresis in spin-crossover compounds studied within the mechanoelastic model and its potential application to nanoparticles”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, nr. 13, p. 134102, oct. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.134102.
- [28] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, și A. Hauser, „Competition between photoexcitation and relaxation in spin-crossover complexes in the frame of a mechanoelastic model”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, nr. 10, p. 104114, sep. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.104114.
- [29] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Hauser, A. Stancu, și L. Stoleriu, „Cluster evolution in spin crossover systems observed in the frame of a mechano-elastic model”, *EPL Europhys. Lett.*, vol. 91, nr. 2, p. 27003, iul. 2010, doi: 10.1209/0295-5075/91/27003.
- [30] C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu, și A. Hauser, „Study of the relaxation in diluted spin crossover molecular magnets in the framework of the mechano-elastic model”, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, nr. 7, p. 07B111, mar. 2011, doi: 10.1063/1.3556702.
- [31] L. Stoleriu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Stancu, A. Hauser, și C. Enachescu, „Cluster evolution in molecular three-dimensional spin-crossover systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 96, nr. 6, Art. nr. 6, aug. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.064115.
- [32] L. Stoleriu și C. Enachescu, „Elastic model for spin crossover nanoparticles in matrices”, *Proc. Romanian Acad. Ser. - Math. Phys. Tech. Sci. Inf. Sci.*, vol. 20, pp. 59–66, ian. 2019.
- [33] A. Railean *et al.*, „Mechanoelastic simulations of monolayer lattices of spin crossover molecules on a substrate”, *Phys. Rev. B*, vol. 107, nr. 1, Art. nr. 1, ian. 2023, doi: 10.1103/PhysRevB.107.014304.
- [34] C. Enachescu, A. Railean, D. Coltuneac, R. Mandel, L. Stoleriu, și M. Lorenc, „Modelling the tuning of the cooperativity in spin crossover sandwiched layers”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. e202400367, doi: 10.1002/ejic.202400367.
- [35] D. Plesca *et al.*, „Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles”, *Magnetochemistry*, vol. 7, nr. 5, Art. nr. 5, mai 2021, doi: 10.3390/magnetochemistry7050059.
- [36] C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, A. Tissot, J. Laisney, și M.-L. Boillot, „Matrix-assisted relaxation in Fe(phen)2(NCS)2 spin-crossover microparticles, experimental and theoretical investigations”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, nr. 3, Art. nr. 3, iul. 2016, doi: 10.1063/1.4959262.
- [37] M. Kelai *et al.*, „Interface versus Bulk Light-Induced Switching in Spin-Crossover Molecular Ultrathin Films Adsorbed on a Metallic Surface”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 14, nr. 7, pp. 1949–1954, feb. 2023, doi: 10.1021/acs.jpclett.2c03733.