CAPTEURS DE TEMPÉRATURES ET DE PRESSION À BASE DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES À TRANSITION DE SPIN PAR CATALIN JURESCHI

Présentée par : Catalin Jureschi Discipline : automatique Laboratoire : LISV

Résumé :
Cette thèse concerne les études théoriques et expérimentales de composés à transition de spin (SCO: “spin crossover”) menées pour déterminer la possibilité de les implémenter dans des capteurs de température et/ou de pression. L’analyse théorique a été effectuée en utilisant les deux modèles les plus utilisés dans ce domaine de recherche notamment: le modèle équivalent d’Ising et le modèle de couplage Atom-Phonon. Pour générer les états des systèmes SCO, les méthodes d’échantillonnage entropique de Monte Carlo (MCES : « Monte Carlo Entropic Sampling ») et de Monte Carlo Metropolis (MCM) ont été utilisées. La méthode MCES a été utilisée pour étudier les systèmes à basse dimensions réduites et la méthode MCM pour les systèmes de grande taille. Ainsi le rôle de la coopérativité dans un système SCO a été analysé et l’ influence des interactions des molécules de surface avec leur environnement local a été étudiée. Il a été montrée qu’une transition procédant par plusieurs étapes (« multi step transition ») est pilotée par trois types d’interactions: celles à courte portée, celles à

longue portée et celles entre les molécules de surface avec leur environnement. Ces résultats peuvent être utilisés pour assembler les matériaux de type SCO dans des dispositifs technologiques parce-que, comme il a été montré, il est nécessaire de tenir compte des interactions qui peuvent exister entre les molécules de surface et leur environnement. De plus, des résultats importants ont été obtenus en analysant le rôle de l'architecture du système.
Les résultats obtenus en appliquant le modèle de couplage Atom-Phonon ont été comparés en utilisant trois méthodes différentes pour résoudre le Hamiltonien du système: l'approximation du champ moyen, la matrice dynamique et l'approximation parabolique. Ainsi il a été montré que la méthode de l'approximation parabolique est meilleure que la méthode de l'approximation du champ moyen et que les résultats obtenus avec cette méthode sont très proches de ceux obtenus avec des calculs exacts. Ceci est du au fait que cette méthode est très proche de la méthode de calculs exacts.
Les études expérimentales des composés SCO Fe(hyptrz)]A2H2O et [Fe(hyetrz)3]I2H2O ont révélées leur propriété thermo- et piézo-chromique. Une grande variété de techniques a été employée pour la caractérisation des deux composés. Ainsi les analyses thermiques du premier composé sous l'action d'une pression externe ont été réalisées avec une cellule de pression à gaz. Ce type de cellule a l'avantage de maintenir le caractère hydrostatique sur le domaine entier de température. Le deuxième composé a été caractérisé en utilisant des techniques telles que: caractérisation optique, DSC, spectroscopie Mössbauer et un dispositif micromécanique pour l'application de la pression. Les résultats ont démontré la faisabilité de détection de la pression en utilisant un capteur ou marqueur basé sur un composé SCO fonctionnant à température ambiante. Pour le composé SCO [Fe(hyetrz)3]I2H2O, une valeur seuil de la pression de contact autour de 30 MPa a été obtenue qui induit de manière irréversible un changement de couleur du matériau moléculaire. Ceci résulte de la transition de l'état HS vers l'état BS. De plus, la possibilité d'une transition qui induit un changement de couleur en sens inverse en utilisant un autre stimulus (température) a été démontrée, ce qui permet de réutiliser le capteur. A partir de ces résultats, un nouveau type de capteur fonctionnant sur le principe d'une détection optique a été proposé qui permettrait la détection concomitante à la fois de la température et de la pression. Ce nouveau type de capteur est basé sur deux composés SCO qui sont caractérisés par des transitions progressives. En considérant les développements récents dans le domaine SCO cet objectif pourrait être très bientôt atteint.

Abstract :
This thesis is about the theoretical and experimental studies carried on spin crossover compounds (SCO) in order to investigate the possibility of their implementation in

temperature and/or pressure sensors. The theoretical analysis was performed using two of the most applied models in the field namely: the Ising-like model and the Atom Phonon coupling model. To generate the states of SCO systems the Monte Carlo Entropic Sampling (MCES) and Monte Carlo Metropolis (MCM) methods were used. The MCES method was used for small systems and the MCM method for large systems. Thus, we analyzed the role of cooperativity of a SCO system and studied the influence of interactions of the surface molecules with their local environment. We have shown that a multi step transition is driven by three types of interactions: the short-range interactions, long-range interactions and interactions of surface molecules with their environment. These results can be applied to assemble SCO materials based devices because, as we have shown, it is necessary to account for the interactions that may occur between the molecules on the surface and their environment. Moreover, important results were obtained by analyzing the role of the system's architecture. Considering equal number of molecules systems, we have shown that a square system is more cooperative than a ladder type system which in turn is more cooperative than a chain-type system.
The results obtained using the Atom Phonon coupling model were compared using three different methods to solve the Hamiltonian system: mean field approximation, dynamic matrix and parabolic approximation. Thus it was shown that the parabolic approximation method is better than that of the mean field approximation method and that the results obtained by this method are very close to those obtained by exact calculations. This is because this method is very close to exact calculation. The experimental studies on SCO compounds Fe(hyptrz)]A2H2O and [Fe(hyetrz)3]I2H2O revealed their thermo- and piezo-chromic character. A variety of techniques have been employed for the characterization of the two compounds. Thus the thermal analysis of the first mentioned compound under the action of external pressure was carried out using a gas pressure cell. This type of cell has the advantage of maintaining the hydrostatic character over the entire range of temperature. The second compound was characterized using techniques such as: optical characterization, DSC, Mössbauer spectroscopy and a micromechanical home-made device for the application of pressure. The results demonstrated the feasibility of pressure detection using a molecular spin crossover based sensor/marker operating at ambient temperature. For the SCO compound [Fe(hyetrz)3]I2H2O, we obtained a threshold value of the contact pressure of about 30 MPa to irreversibly induce the color change of the molecular material, due to the spin state switching from HS to LS state. Moreover, the possibility of switching back the color using another stimulus (temperature) was demonstrated, making this sensor reusable.
Taking into account the above mentioned results we proposed a new type of sensor with optical detection that would allow the concomitant detection of both temperature and pressure. This new type of sensor is based on two SCO compounds that exhibit gradual

transitions. Considering recent developments in the SCO field this objective could be achieved in the near future.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Yasser ALAYLI, Professeur des Universités, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire LISV - Directeur de these
M. Cristian ENACHESCU, Professeur associé, Université Alexandru Ioan Cuza d'Iasi (Roumanie) - Rapporteur
M. Daniel MOGA, Professeur des Universités, Université Technique de Cluj Napoca (Roumanie) - Rapporteur
M. Jorge LINARES, Professeur des Universités, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire GEMAC - Co-encadrant de these
M. Corneliu Octavian TURCU, Professeur des Universités, Université Stefan Cel Mare de Suceava (Roumanie) - CoDirecteur de these
M. Aurelian ROTARU, Professeur associé, Université Stefan Cel Mare de Suceava (Roumanie) - Examinateur
M. Yann GARCIA, Professeur des Universités, Université Catholique de Louvain (Belgique) - Examinateur
M. Vlad MURESAN, Professeur associé, Université Technique de Cluj Napoca (Roumanie) - Examinateur

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr