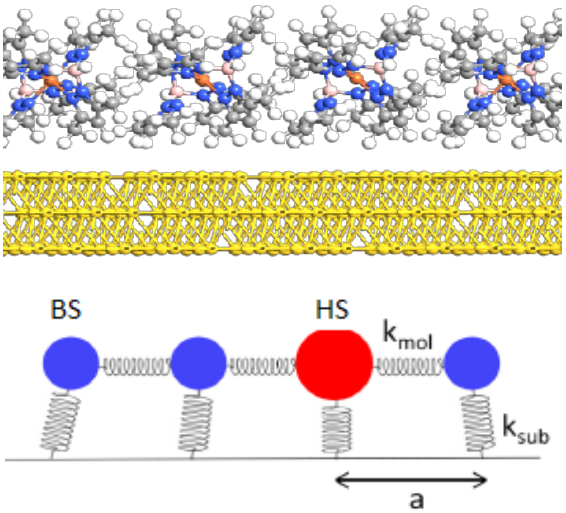
Institut Rayonnement Matière de Saclay
Brèves de l'IRAMIS
N° 292 - Novembre 2019
iramis-i.cea.fr

Quand le magnétisme moléculaire apparait sous la contrainte

Cyrille Barreteau : tél : 01.69.08/3856, cyrille.barreteau@cea.fr.
Alexander Smogunov : tél : /3032, alexander.smogunov@cea.fr. Yannick. Dappe : tél: /3032, yannick.dappe@cea.fr

Les molécules à transition de spin (dites spin crossover : SCO) possèdent deux états magnétiques (bas spin : BS et haut spin : HS) qui les rendent intéressantes pour la spintronique moléculaire du fait d'une conductance différente selon leur état de spin. De plus cet état peut être contrôlé par un paramètre extérieur (lumière, tension électrique, température) permettant d'envisager des dispositifs électroniques flexibles et modulables. Ces molécules sont composées d'un ion métallique connecté à des ligands formant un environnement octaédrique autour de l'ion, dont les deux configurations de spin dépendent de sa distance aux atomes de la cage octaédrique (la molécule HS étant légèrement plus grosse que la BS). Ces dernières années, des équipes ont commencé à déposer ces molécules sur des surfaces, le choix des systèmes étant fortement limité par la stabilité des molécules qui peuvent perdre leurs propriétés de transition ou même se décomposer sur la surface. Récemment, une équipe expérimentale de MPQ (Université Paris Diderot) a montré que certaines molécules SCO, synthétisées à l'ICMMO (Université Paris-Saclay), s'organisent à longue distance pour former une monocouche épitaxiale sur une surface d'or (111). Cette couche est formée d'un mélange de molécules HS et BS qui peuvent en outre transiter sous l'effet de la lumière. Dans le cadre d'une collaboration internationale (France, Inde, Roumanie) et multidisciplinaire, combinant les analyses expérimentales, les calculs de structure électronique et des modèles phénoménologiques, nous avons pu élucider la structure cristallographique précise de la monocouche de SCO et montrer que l'origine de la phase mixte BS-HS (sans contrepartie en volume) est liée à la contrainte induite par le substrat.

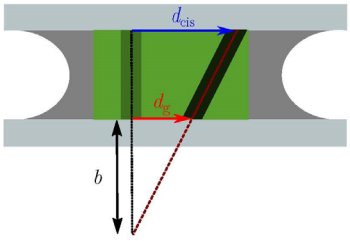


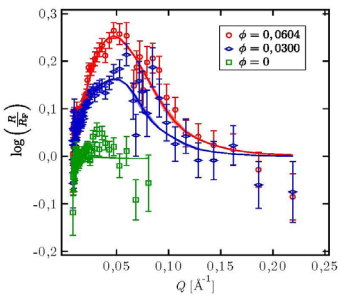
En haut: exemple de structure atomique utilisée dans les calculs DFT d'une monocouche de SCO (ici 4 molécules) sur une surface d'or (111) (modélisée par 3 couches).
En bas : modèle phénoménologique mécano-élastique de molécules SCO (HS : rouge ou BS : bleue) en interaction sur un substrat. Chaque molécule est remplacée par une particule de rayon variable (selon l'état de spin), en interaction élastique avec ses voisines et le substrat.

Mécanismes de glissement de solutions de polymères sur une paroi solide

Alexis Chennevière : tél : 01.69.08/9700, alexis.chenneviere@cea.fr

Lorsqu'un liquide coule sur un solide, l'hypothèse couramment admise est que le fluide ne glisse pas sur ses parois. Les écarts à cette hypothèse sont nombreux, en particulier pour les polymères en solution. Notre travail, mené en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides, s'est focalisé sur la compréhension des mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de solutions semi-diluées de polymères sur une paroi solide. Pour ce faire, nous avons couplé des mesures de vélocimétrie, permettant de mesurer les propriétés de glissement des liquides, et des expériences de réflectivité des neutrons permettant de déterminer la conformation des chaînes de polymères à l'interface, à l'échelle moléculaire. Les mesures de vélocimétrie reposent sur la technique du suivi d'un motif "photoblanchi" dans un liquide fluorescent (figure de gauche). Une ligne verticale est photoblanchie par action de la lumière dans un fluide de polymère fluorescent. Lorsque le fluide est cisaillé, il glisse sur les parois en haut et en bas sur des distances d_{cis} et d_s, respectivement. Le glissement est quantifié par la longueur de glissement *b*, distance à la paroi pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse s'annule (figure de gauche). Pour des solutions de polystyrène (PS) dans du diéthylphtalate (DEP), de fractions volumiques ϕ variables, nous avons vérifié l'hypothèse de Navier, qui permet de définir le coefficient de frottement interfacial *k* comme le rapport entre la viscosité et la longueur de glissement des solutions. Ces mesures nous permettent d'écarter le mécanisme de frottement apparent des solutions attribué à la formation d'une couche déplétée, c'est-à-dire enrichie en solvant, proche de la paroi. Les mesures de réflectivité des neutrons faites sur l'appareil Hermes du LLB (figure de droite) mettent au contraire en évidence l'existence d'une couche adsorbée de polymère dont nous avons mesuré le profil de concentration par rapport à la distance à la paroi. Ceci nous a permis de démontrer que le mécanisme de frottement opérant à l'échelle moléculaire provient de l'interdigitation entre ces chaînes adsorbées et les chaînes de la solution.





A gauche : principe de la méthode de mesure de longueur de glissement b du liquide par suivi de motif photoblanchi.
A droite : mise en évidence d'une couche adsorbée de polystyrène (PS) par des expériences de réflectivité de neutrons, pour des solutions de PS dans du diéthylphtalate, à différentes fractions volumiques.