

## Geler en chauffant

Francisco Javier VALVERDE-MUNOZ, Ricardo Guillermo TORRES RAMIREZ et Éric COLLET

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2025.506.06>

**C**omment est-il possible de geler les positions d'atomes constituant un matériau en le chauffant ? Ce concept, lié aux changements de symétrie et d'entropie, ouvre la voie au développement de dispositifs innovants capables de fonctionner à température ambiante, sans besoin de recourir à de très basses températures.

Les lois de la thermodynamique imposent que l'augmentation de la température entraîne un accroissement du désordre. Dans les matériaux, ce désordre est par exemple lié aux mouvements des atomes ou des molécules qui le composent. Ainsi lorsque la glace fond pour devenir liquide, les molécules d'eau figées autour de positions ordonnées dans le cristal de glace sont désordonnées à l'état liquide. La thermodynamique explique bien ce phénomène : l'agitation thermique des atomes crée un désordre, qui se caractérise par une grandeur thermodynamique appelée entropie. Les lois de la physique stipulent que plus la température augmente, plus le désordre et donc l'entropie augmentent. À l'inverse, l'entropie diminue à basse température, ce qui est souvent associé à une diminution de symétrie. La stabilité relative d'une configuration par rapport à une autre est mesurée par leur différence d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

où  $\Delta H$  est la différence d'enthalpie et  $\Delta S$  la différence d'entropie, avec  $T$  la température absolue. Une augmentation d'entropie ( $\Delta S > 0$ ) contribue donc à diminuer  $\Delta G$ , et ainsi à stabiliser le système.

En science des matériaux, de nombreuses propriétés émergent d'un abaissement de symétrie [1], lié à une réorganisation des constituants élémentaires de la matière, tels que les électrons, les atomes ou les molécules. C'est le cas de la ferroélectricité présente dans certains matériaux [2]. La *figure 1* montre par exemple qu'à haute température, les ions d'un matériau vibrent entre deux positions équivalentes par symétrie miroir droite/gauche, dans une phase dite paraélectrique. À basse température, ces ions se figent dans une de ces positions en lien avec la perte de la symétrie miroir, et les charges apparaissent alors en surface. Cette propriété est à l'origine de nombreux dispositifs à base de matériaux ferroélectriques : capteurs, mémoires... Par exemple, sur un capteur piézoélectrique, ces charges peuvent être modulées par une simple pression, ce qui donne lieu à des dispositifs pour l'échographie ou les sonars dans les sous-marins

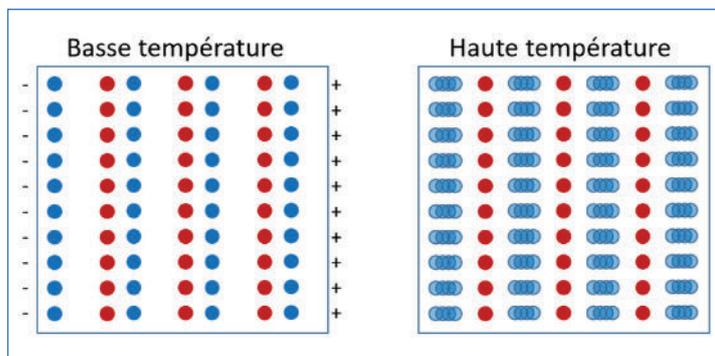


Figure 1 - Les ions en bleu sont désordonnés à haute température entre des positions droite/gauche équivalentes par symétrie. Quand ils se gèlent sur une position à basse température, la symétrie droite/gauche est perdue. Ainsi, des charges peuvent apparaître en surface.

par exemple. D'autres matériaux peuvent présenter des transitions ferroélastiques liées au changement de symétrie du réseau cristallin, à l'origine de leur propriété de biréfringence par exemple [3].

Malheureusement, pour de nombreux matériaux, le fait que ce type de propriétés liées au changement de symétrie n'apparaisse qu'à basse température empêche leur utilisation dans des dispositifs fonctionnant à température ambiante. Des chercheurs, physiciens et chimistes de l'Université de Rennes, du CNRS et de l'Université de Bordeaux, ont mis en évidence un phénomène inverse et *a priori* surprenant. Dans le matériau à transition de spin étudié, les positions des atomes se gèlent en chauffant, ce qui semble contraire aux lois de la thermodynamique. Un travail récemment publié de notre équipe a pu expliquer ce phénomène inhabituel [4].

Le matériau étudié est formé de molécules  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [5] ; il fait partie de la famille des matériaux à transition de spin (*figure 2*) [6]. Il a été synthétisé par l'équipe de Guillaume Chastanet à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, par diffusion lente de la solution du complexe ferreux à travers une couche de méthanol dans une solution de son ligand. Dans la phase basse température, les molécules sont dans un état bas spin (BS) : les électrons sont appariés dans cette phase diamagnétique. Dans la phase haute température, les molécules sont dans un état haut spin (HS) : des électrons étant célibataires, cette phase est paramagnétique. Des mesures de magnétisme ont permis de suivre la conversion des  $N$  molécules du matériau entre les deux états de spin ( $N_{\text{HS}}$  vs  $N_{\text{BS}}$ ). Cette conversion de spin se caractérise par l'évolution du paramètre  $q$  (*figure 2b*) [7] :

$$q = \frac{N_{\text{HS}} - N_{\text{BS}}}{N}$$

Notre équipe de l'Institut de Physique de Rennes a réalisé des mesures de diffraction des rayons X qui ont montré que le changement d'état de spin s'accompagne d'un changement de symétrie dans la structure cristalline du matériau [4]. À basse température, les molécules sont sur des positions désordonnées droite/gauche (*figure 2a*) et elles possèdent alors une symétrie axiale (axe de symétrie  $C_2$ ). À haute température, les molécules s'ordonnent et cette symétrie axiale est perdue. La distorsion structurale, qui mesure l'écart à la situation de haute symétrie, est quantifiée par l'évolution du paramètre  $\eta$  (*figure 2c*). Ce changement de symétrie correspond à une transition ferroélastique, car la perte de l'axe de symétrie induit un changement de système cristallin d'orthorhombique à monoclinique [8]. En conclusion, les mesures expérimentales montrent que ce composé passe d'un état basse température bas spin et haute symétrie, à un état haute température haut spin et basse symétrie. Mais comment est-il possible que les molécules s'ordonnent à haute température car habituellement, l'entropie favorise le désordre à haute température ?

Boris Le Guennic, de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, a réalisé des calculs DFT, qui ont permis de remonter à l'origine microscopique du phénomène (*figure 3*). Dans son état bas spin, la structure moléculaire de symétrie axiale ( $C_2$ ) est stable. Ce n'est pas le cas dans l'état haut spin, et la structure moléculaire se stabilise par une distorsion ( $Q_T$ ) Jahn-Teller. La molécule perd alors sa symétrie  $C_2$  et évolue vers une structure  $C_1$  de plus basse symétrie.

Notre équipe a poussé plus loin l'analyse et a montré que cette mise en ordre des molécules à haute température est permise par le désordre électronique concomitant. Dans l'état diamagnétique

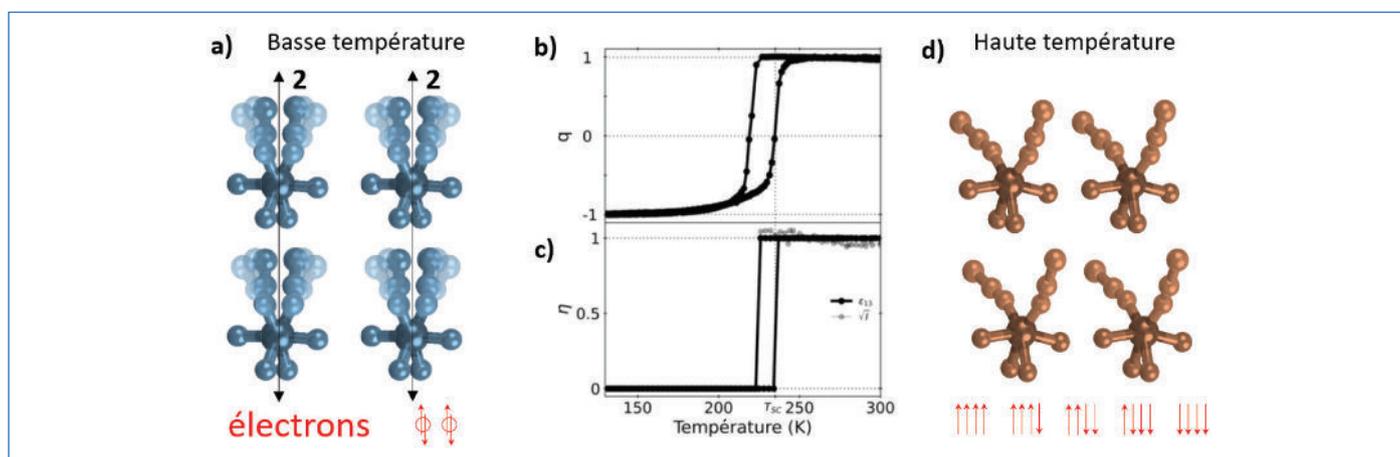


Figure 2 - Transition entre une phase bas spin (a) et une phase haut spin (d) mesurée par l'évolution du paramètre  $q$  (b). c) Changement de symétrie entre la phase basse température haute symétrie ( $\eta = 0$ ) et haute température basse symétrie ( $\eta \neq 0$ ). Les molécules sont désordonnées entre positions droite/gauche à basse température et se gèlent suivant une des positions à haute température. Les différentes configurations électroniques associées aux différents états de spin sont indiquées en rouge : une seule configuration à basse température et cinq à haute température.

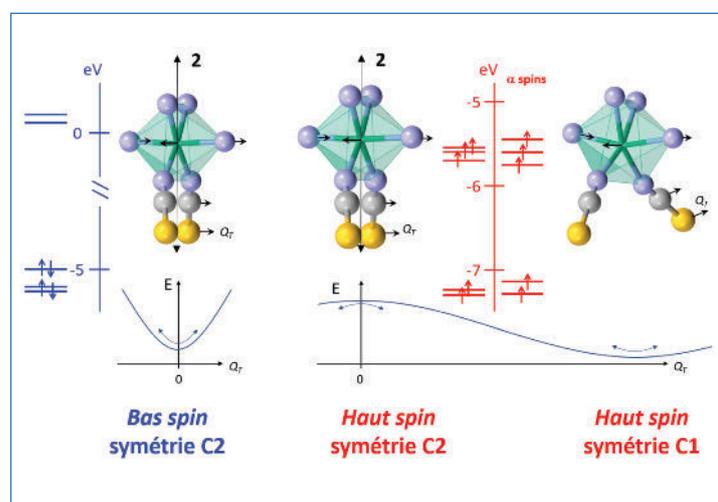


Figure 3 - Résultats des calculs DFT. Le diagramme d'énergie montre l'évolution des populations des orbitales moléculaires autour de l'atome de fer entre l'état bas spin haute symétrie (C2 à gauche) et haut spin basse symétrie (C1 à droite). L'état haut spin haute symétrie (au centre) est instable le long d'un mode de torsion  $Q_T$  : cette distorsion Jahn-Teller brise la symétrie C2 et amène la molécule vers l'état stable haut spin basse symétrie.

à basse température, les électrons sont appariés et leurs spins sont opposés. Il n'existe alors qu'une configuration électronique possible : les électrons sont ordonnés (figure 2a). Dans l'état paramagnétique à haute température, quatre électrons sont célibataires et leurs spins peuvent s'orienter librement ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) : il y a alors cinq configurations électroniques accessibles associées au désordre électronique (figure 2d). Le chauffage favorise alors ce désordre électronique, qui entre en compétition avec la mise en ordre des molécules. Le système tendant spontanément à adopter l'état d'énergie libre minimale, le gain en entropie lié au désordre électronique (passage de une configuration à cinq) compense la baisse d'entropie liée à la mise en ordre des atomes (passage de deux configurations à une). L'entropie globale, incluant aussi une contribution vibrationnelle plus importante à haute température, augmente donc bien entre l'état bas spin haute symétrie et l'état haut spin basse symétrie, comme l'imposent les lois de la physique, ce qui a été confirmé par des mesures de

calorimétrie. Notre modèle théorique a permis de modéliser l'évolution combinée du changement de symétrie et d'état de spin en température, et a confirmé que c'est bien l'augmentation d'entropie liée au désordre électronique qui permet de geler les positions des molécules à haute température.

Le phénomène de brisure de symétrie à haute température ouvre la voie au développement de nouveaux matériaux pour des dispositifs tels que des capteurs, mémoires, transducteurs ou actionneurs fonctionnant à température ambiante, sans recours aux basses températures. Il est rendu possible dans des matériaux moléculaires présentant une bistabilité électronique, source de gain entropique. Cet avantage substantiel ouvre des perspectives fascinantes pour la stabilisation de phases de basse symétrie à température ambiante dans des matériaux multifonctionnels. Ainsi, un matériau à transition de spin possédant des propriétés ferroélectriques à haute température a récemment été synthétisé [9].

[1] L.D. Landau, On the theory of phase transitions, *Ukr. J. Phys.*, **2008**, *53*, p. 25-35, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1>  
 [2] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, **2001**, p. 694.  
 [3] E.K.H. Salje, Ferroelastic materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2012**, *42*, p. 265-283, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022>  
 [4] F.J. Valverde-Munoz *et al.*, Stabilizing low symmetry-based functions of materials at room temperature through isosymmetric electronic bistability, *Mater. Horiz.*, **2025**, *12*, p. 1463-72, <https://doi.org/10.1039/D4MH01318B>  
 [5] J.-F. Létard *et al.*, Wide thermal hysteresis for the mononuclear spin-crossover compound cis-bis(thiocyanato)bis[N-(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)anilino]iron(II), *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 10861-62, <https://doi.org/10.1021/ja972441x>  
 [6] W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon, *C.R. Chim.*, **2018**, *21*, p. 1060-74, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.003>  
 [7] E. Collet, G. Azzolina, Coupling and decoupling of spin crossover and ferroelastic distortion: unsymmetric hysteresis loop, phase diagram, and sequence of phases, *Phys. Rev. Mater.*, **2021**, *5*, 044401, <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.044401>  
 [8] V. Janovec, V. Dvořák, J. Petzelt, Symmetry classification and properties of equi-translation structural phase transitions, *Czech. J. Phys. B*, **1975**, *25*, p. 1362-96.  
 [9] M.G. Robb, S.V. Chong, S. Brooker, Iron(II) spin crossover complexes of tetradentate Schiff-bases: tuning  $T(1/2)$  by choice of formyl-heterocycle component, *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, p. 10974-81, <https://doi.org/10.1039/D4DT00884G>

Cette fiche a été préparée par **Francisco Javier VALVERDE-MUNOZ** et **Ricardo Guillermo TORRES RAMIREZ**, doctorant et postdoctorant ayant travaillé sur ce projet, et **Éric COLLET**, professeur des universités, à l'Institut de Physique de Rennes (IPR-CNRS/Univ. Rennes) ([eric.collet@univ-rennes.fr](mailto:eric.collet@univ-rennes.fr))

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jp foulon@wanadoo.fr](mailto:jp foulon@wanadoo.fr)) et Julien LALANDE ([jlalande@nordnet.fr](mailto:jlalande@nordnet.fr)). Elles sont en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).