ÉTUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES COMPORTEMENTS SPATIO-TEMPORELS THERMO- ET PHOTO-INDUITS ET DE L'AUTO-ORGANISATION DANS LES MONOCRISTAUX À TRANSITION DE SPIN

Présentée par monsieur Mouhamadou Sy
Discipline : physique
Laboratoire : GEMaC

Résumé :
Ce travail de thèse est dédié à la visualisation par microscopie optique des transitions de phases, thermo- et photo-induites dans des monocristaux à transition de spin.
L'étude des cristaux du composé [{Fe(NCSe)(py)2}2(m-bpypz)] a permis de montrer la possibilité de contrôler la dynamique de l'interface HS/BS (haut spin/bas spin) par une irradiation lumineuse appliquée sur toute la surface du cristal ou de manière localisée.

Les investigations expérimentales menées sur l'effet de l'intensité de la lumière sur la température de transition ont mis en évidence d'une part l'importance du couplage entre le cristal et le bain thermique, et d'autre part le rôle de la diffusion de la chaleur dans le monocristal.
En parallèle, un modèle basé sur une description de type Ginzburg-Landau, a permis de mettre sur pied une description de type réaction diffusion des effets spatio-temporels accompagnant la transition de spin dans un monocristal. Celui-ci a permis d'identifier et de comprendre le rôle des paramètres pertinents entrant en jeu dans le contrôle du mouvement de l'interface HS/BS. Les résultats obtenus sont très encourageants et reproduisent avec une grande fidélité les données expérimentales. Cependant l'origine de l'orientation de l'interface HS/BS observée par microscopie optique dans les cristaux du composé [{Fe(NCSe)(py)2}2(m-bpypz)] était restée mystérieuse.
Pour résoudre cette question, nous avons développé un modèle électro-élastique qui tient compte du changement de volume au cours de la transition de spin. Ce dernier nous a conduits à analyser l'effet de la symétrie du réseau cristallin et de la forme du cristal sur l'orientation de l'interface élastique. En l'appliquant au composé [{Fe(NCSe)(py)2}2(m-bpypz)], en tenant compte du caractère anisotrope du changement de la maille élémentaire lors du passage HSBS, nous avons réussi à retrouver quantitativement l' orientation du front observée expérimentalement en microscopie optique. Ceci confirme bien le rôle primordial de l'élasticité dans le comportement des matériaux à transition de spin.
Des études sous lumière à très basse température nous ont donné la possibilité de suivre en temps réel, l'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping), la relaxation coopérative du cristal ainsi que l'instabilité photo-induite LITH (Light Induced Thermal Hysteresis). Un monde fascinant est apparu autour de cette dernière, avec la présence de comportements totalement inédits. Ainsi, et pour la première fois, nous avons mis en évidence l'existence de phénomènes d'auto-organisation et de comportements autocatalytiques du front de transition. Cette physique non-linéaire dénote un comportement actif du cristal, par suite d'une subtile préparation autour d'un état instable. Ces comportements rappellent les structures dissipatives de Turing et ouvrent des perspectives fascinantes pour cette thématique, tant sur le plan expérimental que théorique.

Abstract :
This thesis work is devoted to visualization by optical microscopy of thermo- and photo-induced phase transitions, in switchable spin transition single crystals.
The study of crystals of the compound [{Fe (NCSe) (py) 2} 2 (m-bpypz)] showed the possibility to control reversibly the dynamics of the HS/LS interface through a photo-

thermal effect generated by an irradiation of the whole crystal or using a spatially localized light spot on the crystal surface. The investigations of the effect of the light intensity on the transition temperature have highlighted the importance of the coupling between the crystal and the thermal bath in these experiments.
Concomitantly, we developped a reaction diffusion model allowing to describe and identify the relevant physical parameters involved in the control of the movement of HS /LS interface. The obtained results are very encouraging and reproduce the main features of the experimental data. However the origin of the interface orientation observed by the optical microscopy in the crystal of the compound [{Fe (NCSe) (py) 2} 2 (m-bpypz)] remained mysterious, and needed an elastic approach to be handled.
At this end, an electro-elastic model including the volume change at the spin transition was developed. By taking into account for the anisotropy of the unit cell deformation at the transition, we were able to reproduce quantitatively the experimental HS/LS interface orientation. This result confirms the crucial role of the lattice symmetry and its elastic properties in the emergence of a stable interface orientation.
The last part of the thesis is devoted to the investigation of photo-induced effects at very low temperatures (~10K). There, we visualized for the first time the real time transformation of a single crystal under LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) effect as well as its subsequent relaxation at higher temperatures. We have also studied the light induced instabilities through investigation on the LITH (Light Induced Thermal Hysteresis) loops. Around the latter, a fascinating world made of nonlinear effects, and patterns formation emerged, recalled the well known Turing structures.
These results lead to new horizons that will give access to new theories and original experimental observations that will enrich the topics opening the new avenues to study of nonlinear phenomena in spin crossover solids.

Jury :

Éric COLLET, professeur des universités à l’université de Rennes 1/Institut de physique de Rennes (IPR) - UMR 6251 - Rennes - rapporteur
Yann GARCIA, professeur à l’Université catholique de Louvain - Louvain-la-Neuve (Belgique) - rapporteur
Kamel BOUKHEDDADEN, professeur des universités à l’université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/laboratoire Groupe d’étude de la matière condensée (GEMaC) - Versailles - directeur de thèse
Gilles PAULIAT, directeur de recherche à l’Institut d’optique graduate school/laboratoire Charles Fabry - Palaiseau - examinateur

Smail TRIKI, professeur des universités à l’université de Bretagne Occidentale /Laboratoire de chimie, électrochimie moléculaires et chimie analytique (CEMCA) - UMR CNRS 6521 - Brest - examinateur

François VARRET, professeur émérite à l’université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/laboratoire Groupe d’étude de la matière condensée (GEMAC) - Versailles - invité