

Projet de Thèse de Doctorat

Titre : Vers la quête de comportements dynamiques photo-induits non-linéaires dans les solides moléculaires à transition de spin : Microscopie optique cryogénique et modélisation par équations de réaction-diffusion.

Title: *Towards the quest for non-linear photo-induced dynamic behaviors in spin-crossover molecular solids: Cryogenic optical microscopy and reaction-diffusion modeling.*

Abstract:

Spin-crossover (SCO) materials are archetypal switchable molecular systems, exhibiting two electronic states: Low Spin (LS) and High Spin (HS). Their cooperative nature, arising from elastic interactions within the crystal lattice, leads to fascinating out-of-equilibrium phenomena when subjected to external stimuli such as light. This PhD project aims to explore the emergence of non-linear spatiotemporal dynamics under continuous or pulsed laser excitation, a regime where the competition between photo-excitation and thermal relaxation generates complex patterns.

The experimental core of the thesis involves the development and use of high-resolution **cryogenic optical microscopy**. This setup will allow for the real-time visualization of HS/LS phase fronts and the characterization of their propagation velocities (typically in the $\mu\text{m/s}$ to mm/s range). A particular focus will be placed on the "Light-Induced Excited Spin-State Trapping" (LIESST) effect and the search for **Turing-like instabilities** or self-organized structures in single crystals.

In parallel, a theoretical framework based on **reaction-diffusion equations** will be developed. By coupling the local spin-state kinetics with an effective diffusion term representing elastic interactions, we aim to model the bifurcation diagrams and predict the stability of photo-induced phases. The confrontation between experimental spatial profiles and numerical simulations (C++/MATLAB/Python) will provide a deep understanding of how collective effects dictate the macroscopic response of molecular solids. This research paves the way for new generations of photo-switchable devices and high-density optical storage.

Mots-Clés / Keywords

- **Français :** Transition de Spin, Dynamique Non-Linéaire, Réaction-Diffusion, Microscopie Cryogénique, Effet LIESST, Systèmes Hors-Équilibre.

English: Spin-Crossover, Non-linear Dynamics, Reaction-Diffusion, Cryogenic Microscopy, LIESST effect, Out-of-equilibrium Systems

Domaine : Physique de la Matière Condensée, Optique, Systèmes Hors-Équilibre.

Contexte Scientifique et État de l'Art

Les matériaux à **transition de spin (TS)** sont des composés de métaux de transition (généralement Fe^{II}) capables de commuter entre deux états électroniques : l'état **Bas Spin (BS)**, diamagnétique et stable à basse température, et l'état **Haut Spin (HS)**, paramagnétique et favorisé à haute température.

Cette transition, déclenchable par la température, la pression ou la lumière (effet **LIESST** - *Light-Induced Excited Spin State Trapping*), s'accompagne de changements drastiques des propriétés physiques (couleur, volume, magnétisme).

Le défi de la non-linéarité

Le caractère coopératif des interactions élastiques au sein du cristal induit des comportements bistables et des dynamiques de relaxation complexes. L'enjeu actuel réside dans l'étude des **phénomènes hors-équilibre** sous excitation lumineuse continue ou impulsionnelle, où la compétition entre l'excitation photo-induite et la relaxation thermique peut générer :

- * Des structures spatiales autoorganisées (instabilités de Turing).
- * Des fronts élastiques de commutation/transformation propagatifs.
- * Des oscillations spatio-temporelles de la fraction HS.

Objectifs de la Thèse

L'objectif central de cette thèse est d'explorer et de contrôler l'émergence de structures spatiales non-linéaires sous lumière. Le travail se déclinera en trois axes majeurs :

1. **Caractérisation Spatio-temporelle** : Visualiser en temps réel la formation de domaines et la propagation de phases lors de la transition photo-induite.
2. **Étude de la Dynamique Collective** : Analyser comment les interactions élastiques à longue portée influencent la vitesse des fronts de transformation.
3. **Modélisation Théorique** : Développer un cadre mathématique basé sur des équations de réaction-diffusion pour prédire les diagrammes de phase hors-équilibre.

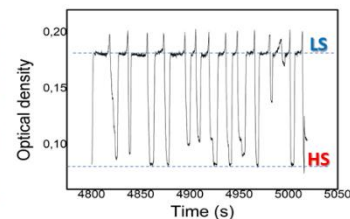
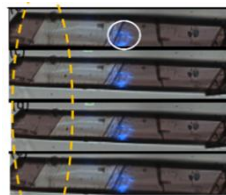
Méthodologie Expérimentale

Microscopie Optique Cryogénique

Le cœur expérimental de la thèse reposera sur la mise en œuvre d'un dispositif de **microscopie optique à haute résolution** couplé à un cryostat à flux d'azote/hélium (gamme 10 K - 350 K).

- **Mesures en réflectance/transmittance** : Suivi de la fraction de molécules HS (γ_{HS}) par changement de couleur du cristal.
- **Mesures de fluorescence sur monocristal** : mesures du couplage fluorescence/transition de spin dans des matériaux à ligands photochromes et accès direct à la température du cristal.
- **Excitation sélective** : Utilisation de sources laser ou LED focalisées pour induire des transitions locales et observer la réponse du système environnant.
- **Analyse d'image** : Traitement de données pour extraire les profils de concentration et les vitesses de front ($v \approx \mu\text{m/s}$ à mm/s).
- **Quelques résultats expérimentaux préliminaires**

Ci-contre les premiers exemples d'une réponse non-linéaire d'un cristal à transition de spin soumis à un flux de lumière continu (spot bleu de la figure de gauche), dans sa zone de bistabilité thermique.



Les deux interfaces qui séparent les phases de haut spin (zone claire) et bas spin (zone foncée) oscillent spontanément pour une intensité et une température fixes. La figure de droite présentant l'évolution de l'intensité transmise à travers l'échantillon, permet de parfaitement caractériser le comportement non-linéaire (autocatalytique) du cristal. Ce dernier donne aussi lieu à des structurations spatiotemporelles de type structures autoorganisées de Turing (non montrées ici). Ces résultats préliminaires ouvrent un pan nouveau de recherches et d'investigations des propriétés non-linéaires hors équilibre de matériaux commutables. Signalons enfin que ces oscillations sont caractéristiques à chaque matériau, ce qui permet d'envisager des applications dans le domaine du *traitement de l'information*.

Modélisation et Simulation

Pour interpréter les résultats, un modèle de **champ moyen** sera utilisé, étendu aux aspects spatiaux par des équations de type **réaction-diffusion**.

L'équation de base d'un modèle macroscopique simplifié

L'évolution de la fraction de molécules HS, $n(r, t)$, sous lumière, à basse température, peut être décrite par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I \sigma (1 - n) - k_{HL}(T, n) \times n + D \nabla^2 n$$

Où :

- $I\sigma(1 - n)$ représente le terme de photo-excitation (Source).
- $k_{HL}(T, n)$ est la constante de relaxation, qui dépend de manière non-linéaire de n à cause des interactions entre molécules.
- $D\nabla^2 n$ est le terme de diffusion effective (souvent d'origine élastique dans ces solides).

Le candidat explorera comment la courbure des fronts et les inhomogénéités de l'échantillon brisent la symétrie et mènent à des motifs complexes. Des modèles plus élaborés seront aussi utilisés.

Programme de Travail (Échéancier)

Année	Phase	Activités Principales
An 1	Apprentissage & État de l'art	Prise en main du microscope, synthèse de monocristaux de référence, premières mesures thermiques.
An 2	Expérimentation intensive	Mesures sous lumière (LIESST), étude de la bistabilité optique, suivi de la dynamique des fronts à basse température.
An 3	Modélisation & Rédaction	Simulations numériques (Python/Matlab), comparaison expérience/modèle, rédaction du manuscrit de thèse.

Profil Recherché et Compétences

Le candidat doit posséder un Master 2 en **Physique, Physico-chimie des matériaux** ou **Science des Matériaux / physique des solides, physique théorique**, avec un goût prononcé pour :

- L'instrumentation et l'optique.
- La physique du solide et la thermodynamique statistique.
- La programmation (Matlab, C++, Python) pour le traitement d'images et la résolution numérique d'équations différentielles.
- **Impact Attendu**
- Ce travail permettra de franchir une étape cruciale dans la compréhension de la **matière active moléculaire**. Les applications potentielles touchent au domaine

du stockage de l'information ultra-rapide et de l'affichage photonique, où le contrôle spatial d'un état logique par la lumière est essentiel.

- **Note sur la sécurité :** Les manipulations cryogéniques et l'utilisation de lasers de classe 3B/4 feront l'objet d'une formation spécifique en début de thèse.

Approfondissement de la Modélisation : Formalisme de Réaction-Diffusion

La dynamique de la fraction de haut spin n est régie par une compétition entre l'excitation lumineuse et la relaxation thermique, couplées à la coopérativité élastique.

L'Equation de Transition de Phase Hors-Équilibre

Dans un cristal, les molécules interagissent via le réseau (contraintes mécaniques). On utilise souvent un terme de potentiel de type **Bragg-Williams** pour modéliser cette coopérativité. L'équation de vitesse devient :

$$\frac{dn}{dt} = \Phi_{up}(1 - n) - k_{HL}(T) \cdot n \cdot e^{[\alpha(T)(1-2n)]}$$

Où :

- Φ_{up} est le flux de photons (proportionnel à l'intensité lumineuse, I).
- $\alpha(T)$ est le paramètre d'interaction : si $\alpha > 2$, le système présente une **bistabilité thermique**.
- Le terme exponentiel traduit l'accélération de la relaxation à mesure que la concentration de molécules BS augmente (effets coopératifs).

Extension Spatiale et Instabilités

En introduisant la dimension spatiale x , on passe à une EDP (Équation aux Dérivées Partielles) :

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\partial F(n, I, T)}{\partial n} + D_{\text{eff}} \Delta n$$

Où $F(n, I, T)$ est le potentiel dynamique du système : l'équivalent d'une fonction de Lyapounov, qui se réduit à l'énergie libre du système à l'équilibre thermodynamique.

Cette équation permet d'étudier :

La vitesse de front : En cherchant des solutions de type "onde propagative" $n(x - vt)$, on peut déterminer la vitesse v à laquelle une phase "grignote" l'autre sous l'effet de la lumière.

La sélection de motif : Si le système est soumis à un gradient de température ou d'éclairement, des structures de domaines stables peuvent apparaître, simulant des "mémoires" spatiales.

Bibliographie

Le candidat pourra s'appuyer sur ces travaux séminaux pour construire son état de l'art :

Sur la photo-commutation :

A. Hauser, *Chemical Physics Letters*, 1986. (L'article fondateur sur l'effet LIESST).

Sur la propagation de fronts et microscopie :

A. Slimani et al. *Phys. Rev. Lett.* 110,087208 (2013); M. Sy et al. *Angew. Chem. Int. Edt* (2016), 55, 1755 –1759; Fourati et al. *Phys. Rev. B* 105, 174436 (2022), Bento et al. *Inorg. Chem. Front.*, (2026), 13, 1660. Thèse Nour Belmouri Université Paris-Saclay (2025).

Sur la modélisation théorique :

M. Paez Espejo et al., *J. Amer. Chem. Soc.* (2016), 138 (9), 3202 ; M. Paez et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 140, 11954 (2018) ; Y. Singh et al., *Materials Today Physics* 27, 100842 (2022) ; N. di Scala et al. *Phys. Rev. B.* 106, 014422 (2022)

Sur la synthèse et les matériaux à transition de spin :

Buqin Xu et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 31, 27506; Nour E.I. Belmouri et al. *Appl. Mater. Today* 44, (2025),102748; N. Pittala et al., *Inorg. Chem. Front.* 9, 6468 (2022).

Livrables Scientifiques de la Thèse

À l'issue des trois ans, les résultats attendus sont (liste très succincte)

Publication 1 : Cartographie expérimentale de la bistabilité optique en fonction de la taille des cristaux (Effets d'échelle).

Publication 2 : Mise en évidence de comportements oscillatoires ou de fronts de réaction-diffusion sous flux lumineux constant.

Code de calcul : Un simulateur Python capable de reproduire les cinétiques de commutation pour différentes géométries d'échantillons.

Partenariats et Collaborations

- **Synthèse Chimique** : Collaboration avec des laboratoires de chimie de coordination (Belgique, Brest, Sorbonne Paris) pour l'obtention de monocristaux de haute qualité (ex: $[\text{Fe}(\text{bbp})_2](\text{ClO}_4)_2$ ou dérivés de triazole).
- **Calcul Intensif** : Accès à des clusters de calcul pour les simulations de réaction-diffusion 3D et celles incluant des couplages élastiques explicites (Modèles électro-élastiques ou réaction diffusion incluant les effets élastiques).
- **Synthèse visuelle du projet (Récapitulatif)**

Pilier	Outils / Méthodes	Résultat Attendu
Expérimental	Microscopie Optique + Cryostat + fluorescence	Vidéos de propagation de phase et diagrammes de phase, Oscillations autocatalytiques, Structures de Turing.
Théorique	Équations différentielles non-linéaires	Prédiction des seuils de basculement et des vitesses de front ; fréquence des oscillations spontanées et leur relation avec les propriétés intrinsèques des matériaux.
Numérique	Résolution par éléments finis / Monte Carlo / Dynamique moléculaire / Runge-Kutta	Cartographies spatiales et temporelles de la fraction haut spin théoriques comparables aux images réelles, dynamique des domaines de spin.