Avis de Soutenance

Monsieur Nour el islam BELMOURI

Physique

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Modélisation des effets d'anisotropie et de frustration élastiques en 3D, et investigation par microscopie optique des transitions de phase du premier ordre thermo- et photo-induites dans les solides moléculaires à transition de spin

dirigés par Monsieur Kamel BOUKHEDDADEN

Soutenance prévue le **mardi 10 décembre 2024** à 9h00

Lieu : 45 avenue des États-Unis, bâtiment Fermat, 78000 Versailles

Salle : Amphithéâtre F

Composition du jury proposé

M. Smail TRIKI	Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
M. Hung The DIEP	Cergy Paris Université	Rapporteur
Mme Valérie MARVAUD	Sorbonne Université	Examinatrice
M. Yann GARCIA	Université catholique de Louvain	Examineur
M. Ahmed SLIMANI	Sorbonne University Abu Dhabi	Examineur
M. Jorge LINARES	Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	Invité

Mots- Transition de spin, Modélisation et simulation, Microscopie optique, Dynamique

clés : Spatiotemporelle, Interactions élastiques, Commutation photo-induite

Résumé :

Ce manuscrit de thèse présente une étude hybride, théorique et expérimentale, des matériaux moléculaires à transition de spin (TS). Dans la partie théorique, des simulations 3D basées sur un modèle électro-élastique, résolu par la méthode de Monte Carlo Metropolis et une approche analytique, apportent des éclairages sur les propriétés spatio-temporelles des monocristaux TS. Ce modèle a été étendu pour tenir compte de l'anisotropie élastique et de la frustration, des phénomènes observés dans plusieurs matériaux TS. L'anisotropie a conduit à des processus de relaxation multi-étapes à basse température, entraînant des configurations auto-organisées transitoires des états de spin, tandis que la frustration les a stabilisés. Parmi ces auto-organisations spatiales, des configurations alternant des couches haut spin (HS) et bas spin (BS), semblables à des données expérimentales de la littérature, et qui restaient un défi théorique ouvert, ont été reproduites avec succès. De plus, une auto-organisation en bandes HS-BS le long de deux directions spatiales et une organisation antiferro le long de la troisième direction ont été prédites. Du côté expérimental, une étude approfondie en microscopie optique (MO) des monocristaux TS a été réalisée, avec une attention particulière apportée aux effets de la lumière, notamment : l'effet photo-thermiques et le piégeage d'états de spin excités par la lumière (LIESST). Deux composés ont été étudiés : (i) un polymère de coordination de type Hofmann 2D, $\text{Fe}(\text{Fpz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (Fpz = 2-fluoropyrazine), et (ii) un complexe tétranucléaire (Fe_2Co_2) à pont cyanuré, $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2[\text{Co}(\text{vbik})_2]_2\} \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Dans le cas du premier composé, l'huile de

vaseline s'est avérée très efficace pour préserver ces cristaux fragiles des pertes de solvant lors de la transition en conditions cryogéniques. Cela a permis (i) d'étudier la transition induite thermiquement, (ii) de déterminer le point de nucléation, (iii) de suivre l'interface HS/BS, permettant ainsi de calculer sa vitesse, et plus important encore (iv) la possibilité d'études répétées. La nucléation du domaine BS dans un cristal HS a été contrôlée avec succès lors du refroidissement grâce à un effet photo-thermique. En focalisant un faisceau laser et en chauffant sélectivement une région du cristal, sa transition a été retardée. Les effets de l'huile de vaseline ont été examinés en détail, en particulier lors du chauffage, où des transitions homogènes avec une nucléation multi-gouttes ont été attribuées à l'absence de surface effective causée par la présence de l'huile. Dans le cas du deuxième composé, les cristaux ont montré une transition de spin couplée à un transfert d'électron réversible (ETCST). Les changements de propriétés structurales et optiques lors de la transition thermo-induite ont été caractérisés par MO et spectroscopie UV-Vis. La réponse du cristal à l'effet photo-thermique a été analysée pour différents signaux lumineux d'excitation. Des signaux triangulaires à basse fréquence ont induit une réponse hystérétique de la fraction HS (nhs), tandis qu'un signal carré à des fréquences plus élevées a produit une réponse linéaire. Dans des conditions très spécifiques, une réponse non linéaire correspondant à une oscillation amortie de nhs en réponse à l'excitation photo-thermique a été observée — un phénomène prédit théoriquement mais jamais observé expérimentalement auparavant. Le phénomène LIESST a été observé à 110 K, avec une relaxation thermique exponentielle, tandis qu'à des températures plus basses, un comportement de relaxation sigmoïdal a été noté. L'hystérésis thermique photo-induite a été démontrée, avec une transition du cristal de HS à BS puis à HS lors des phases de chauffage et de refroidissement. Enfin, la capacité d'écrire sur les cristaux en piégeant des domaines HS dans un système BS a été réalisée, une inscription qui peut être effacée en augmentant l'intensité lumineuse, utilisant ainsi l'effet photo-thermique.