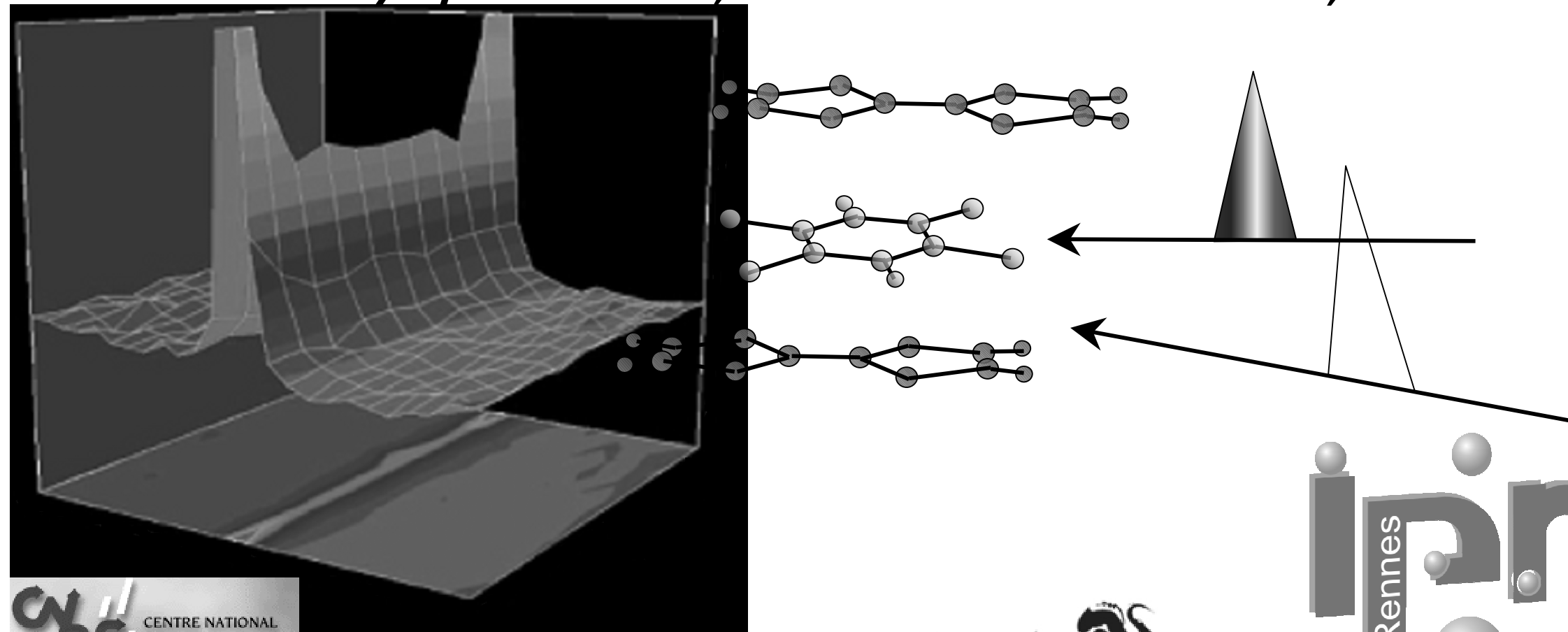


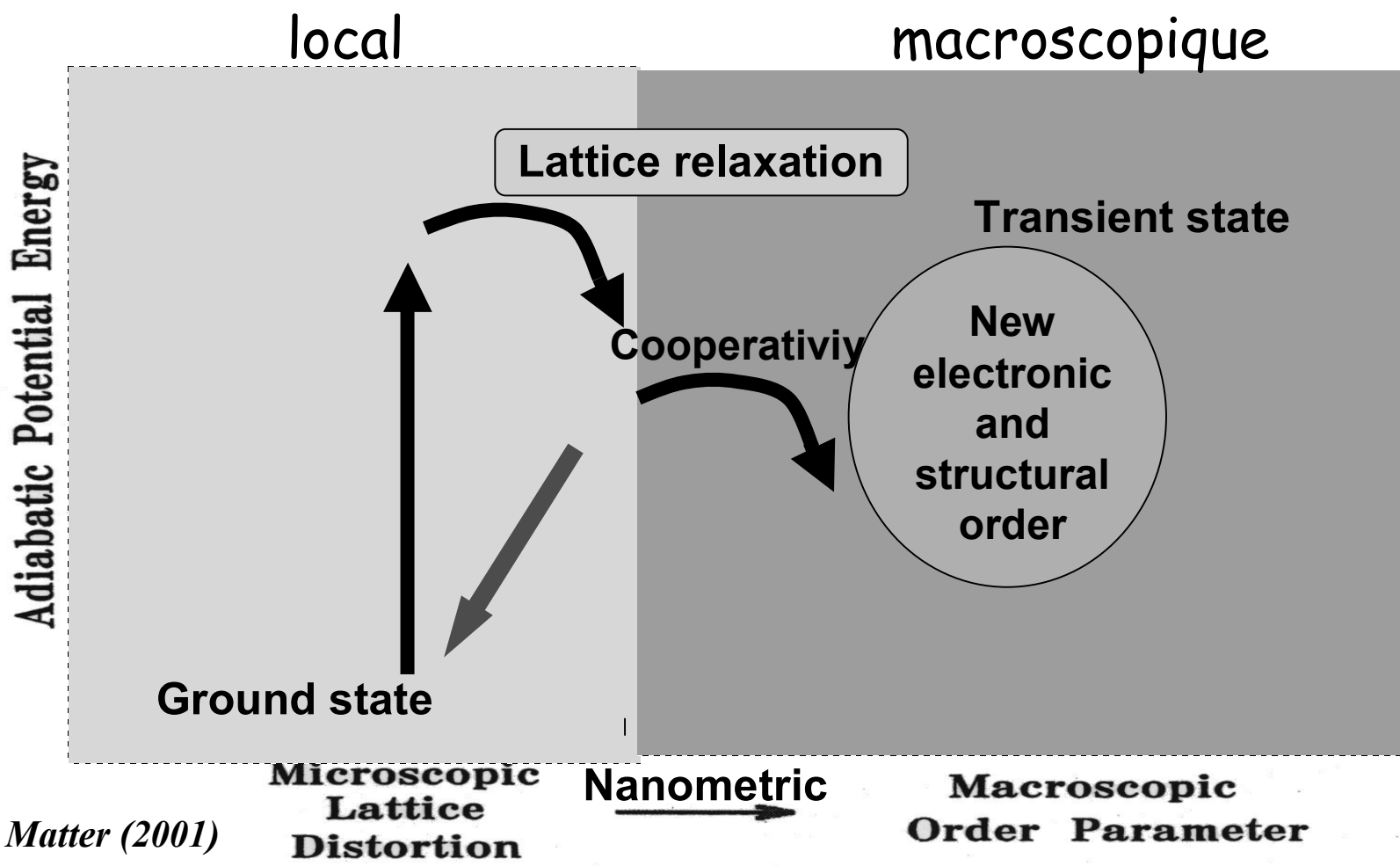
**Transitions de phase à l'équilibre thermodynamique et commutations photoinduites ultrarapides hors-équilibre:
apports de la diffraction de neutron, du rayonnement synchrotron et de la
diffraction X ultra-rapide.**

Eric Collet,

GMCM, UMR-CNRS 6626

Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes 1- CNRS, France





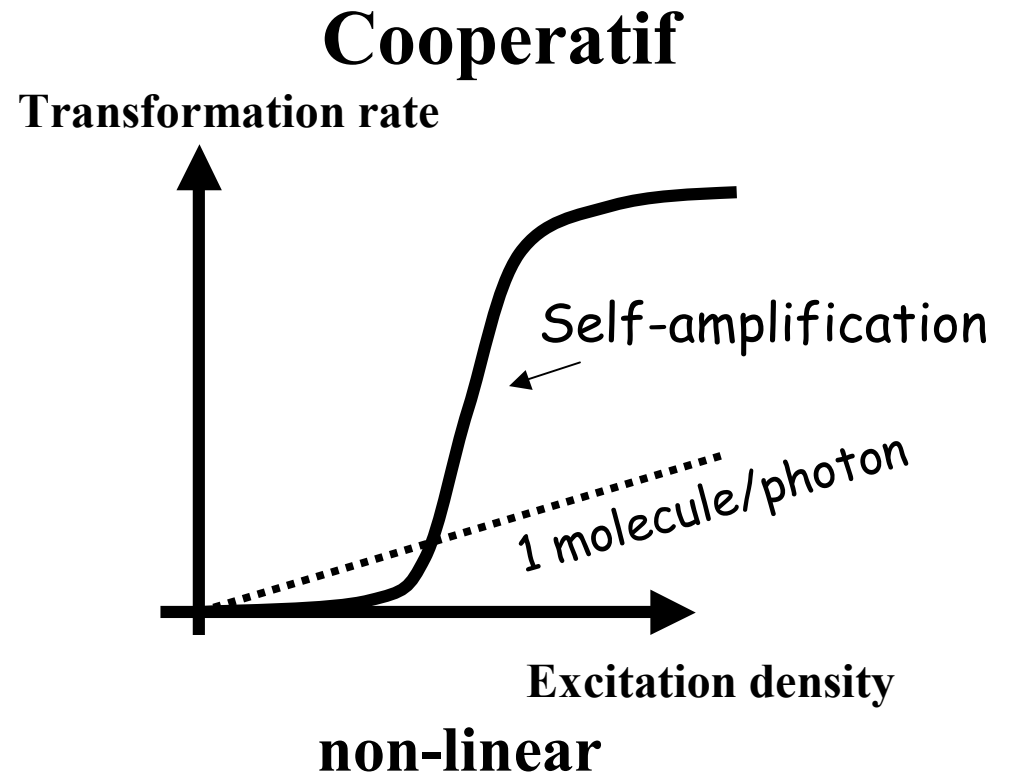
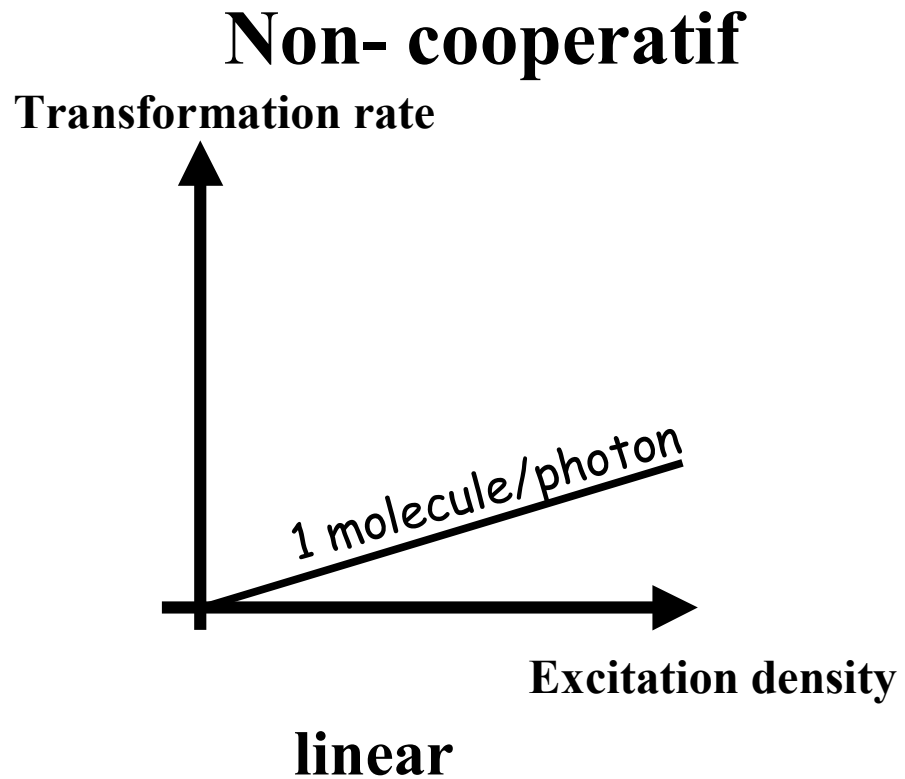
*Masu K. and al,
phys : Condens. Matter (2001)*

Implique différentes échelles: temps/espace

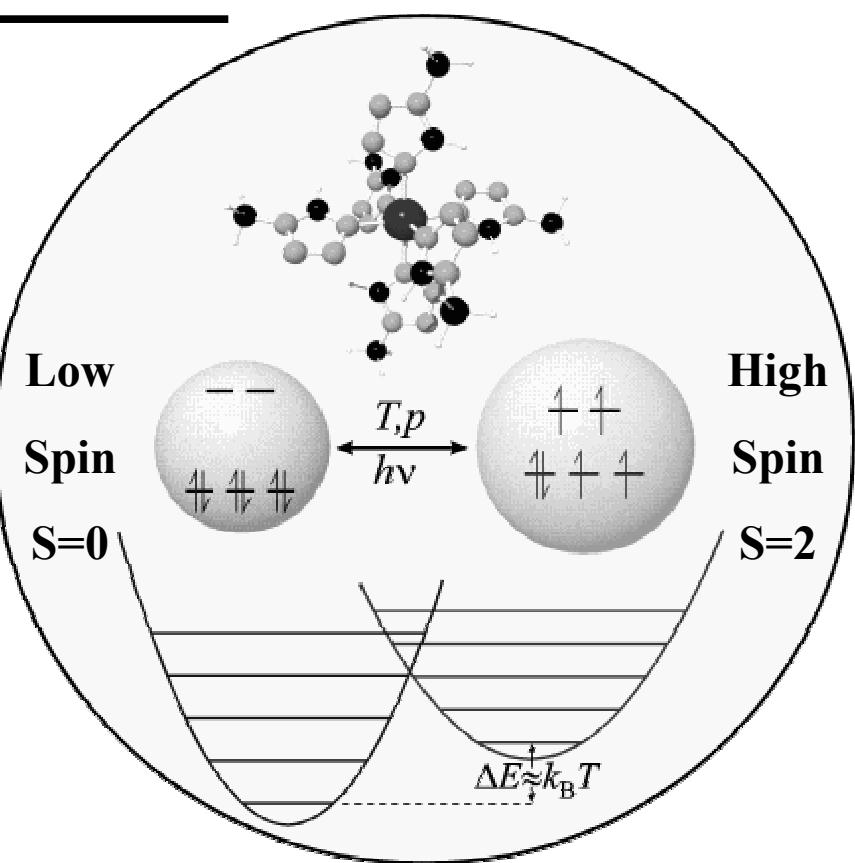
Tirer avantage des effets coopératifs entre molécules à l'état solide pour générer des effets hautement efficaces

IMPORTANCE DES EFFETS COOPÉRATIFS

La réponse du système à une excitation dépend des effets coopératifs



Pour les systèmes coopératifs le solide joue le rôle de milieu actif



● LIESST Effect : Light Induced Excited Spin State Trapping

Gütlich et al., Angew. Chem. 33, 2024 (1994).

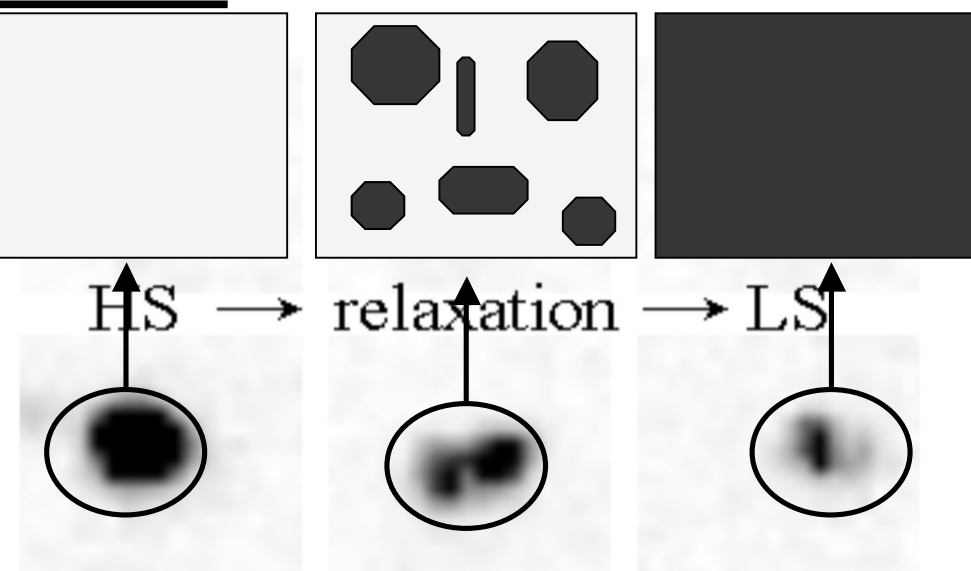


Dans certains matériaux moléculaires, les effets coopératifs peuvent stabiliser l'état photoinduit

Nature de la phase photoinduits HS de $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$

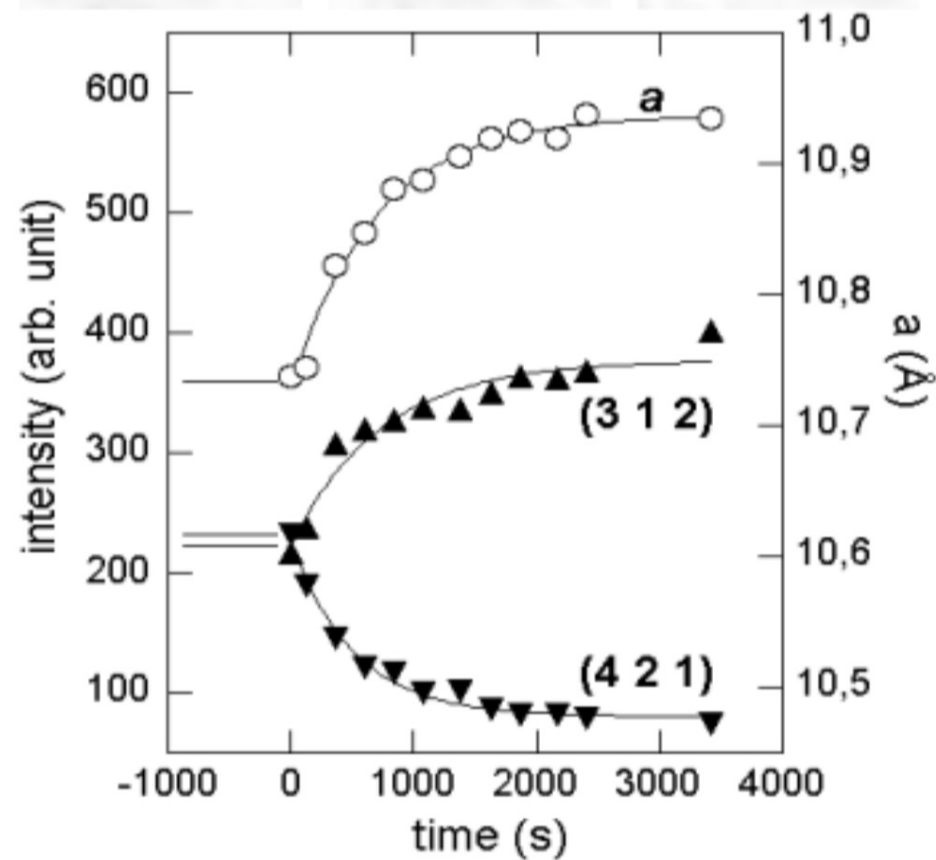
Et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ similaire à celle à l'équilibre thermique

Mécanisme pilotant la commutation macroscopique



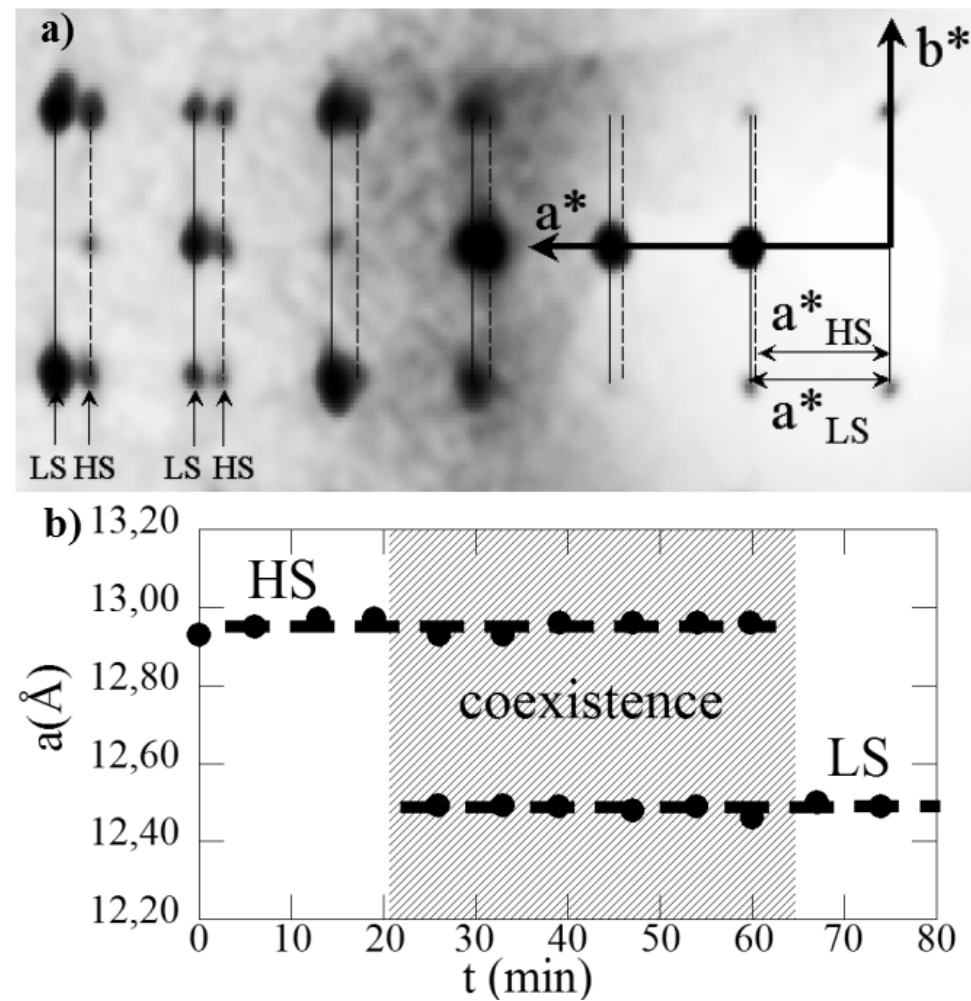
La transition photoinduite se fait par
nucléation de domaine:

Coexistence des pics de Bragg
des phases HS et LS



Huby N. et al. Phys. Rev. B 69, 020101(R) (2004)

Ichiyonagi K. et al. Phys. Rev. B 73, 060408(R) (2006)

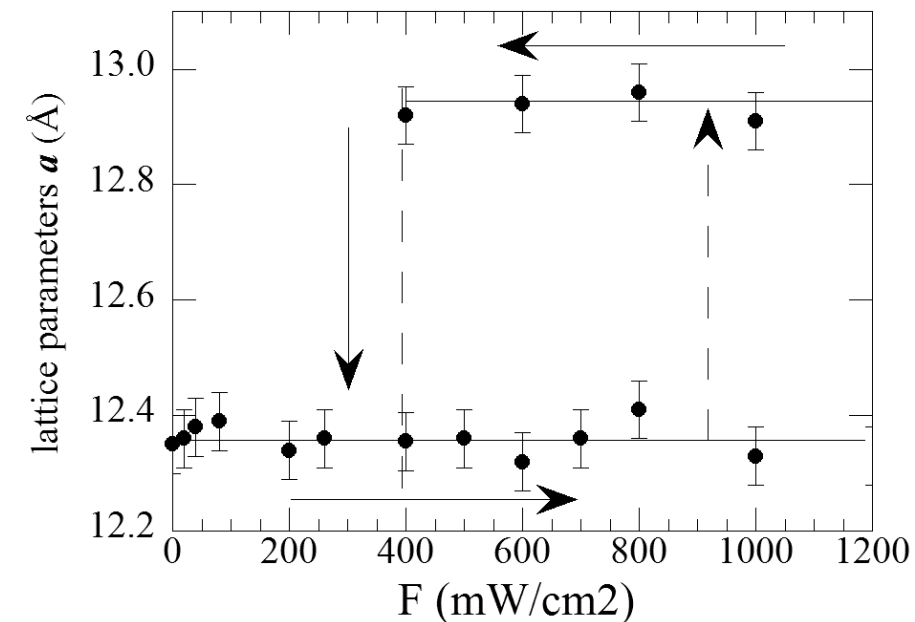


La transition photoinduite se fait par

nucléation de domaine:

Coexistence des pics de Bragg

des phases HS et LS



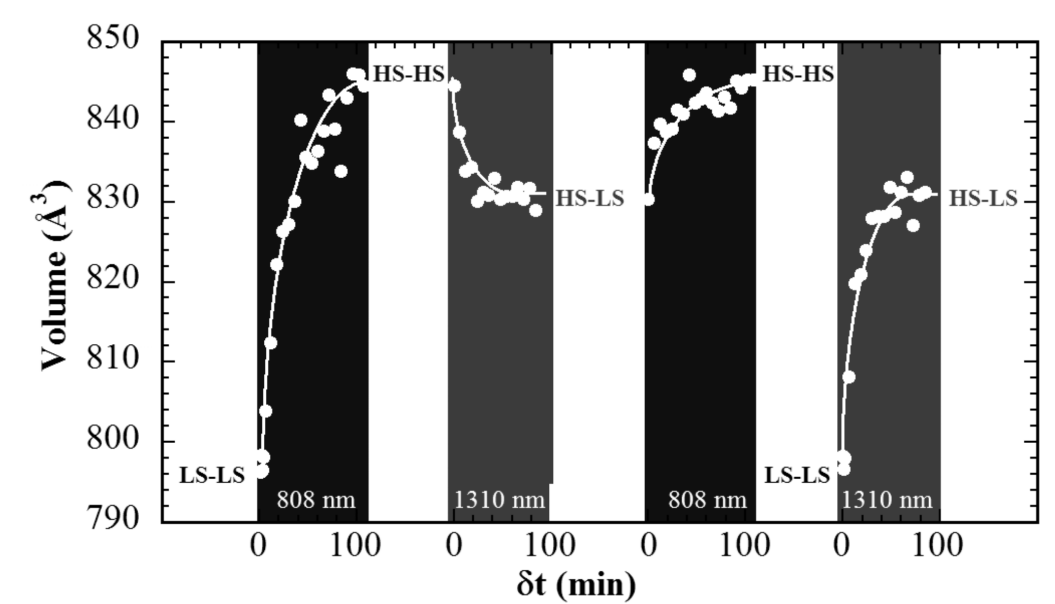
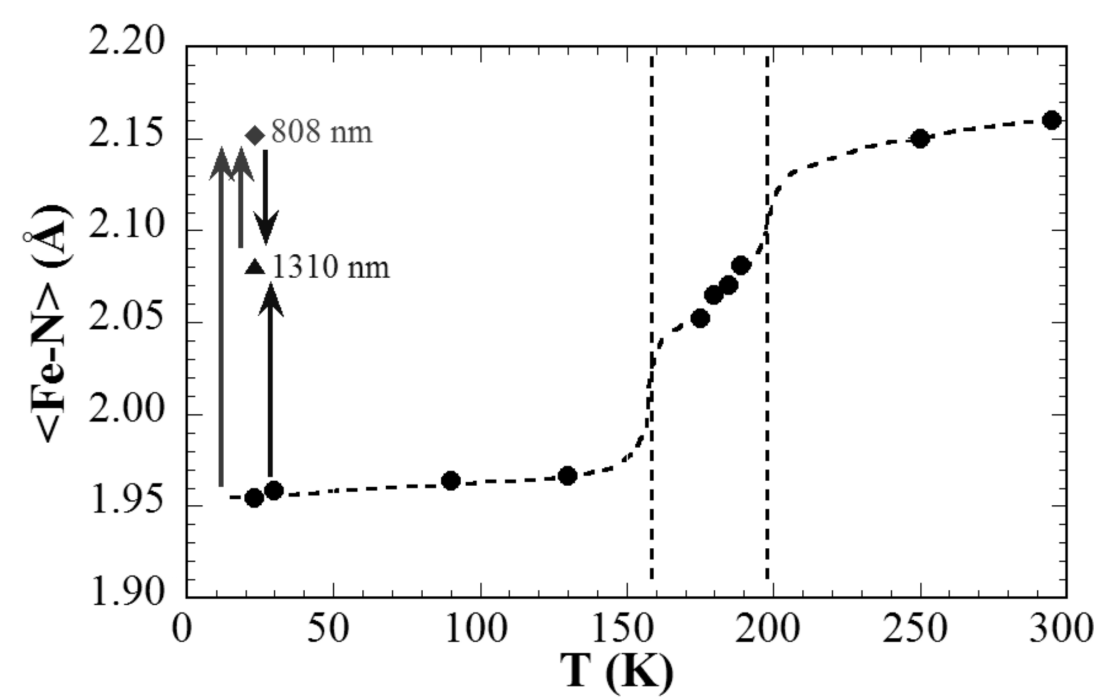
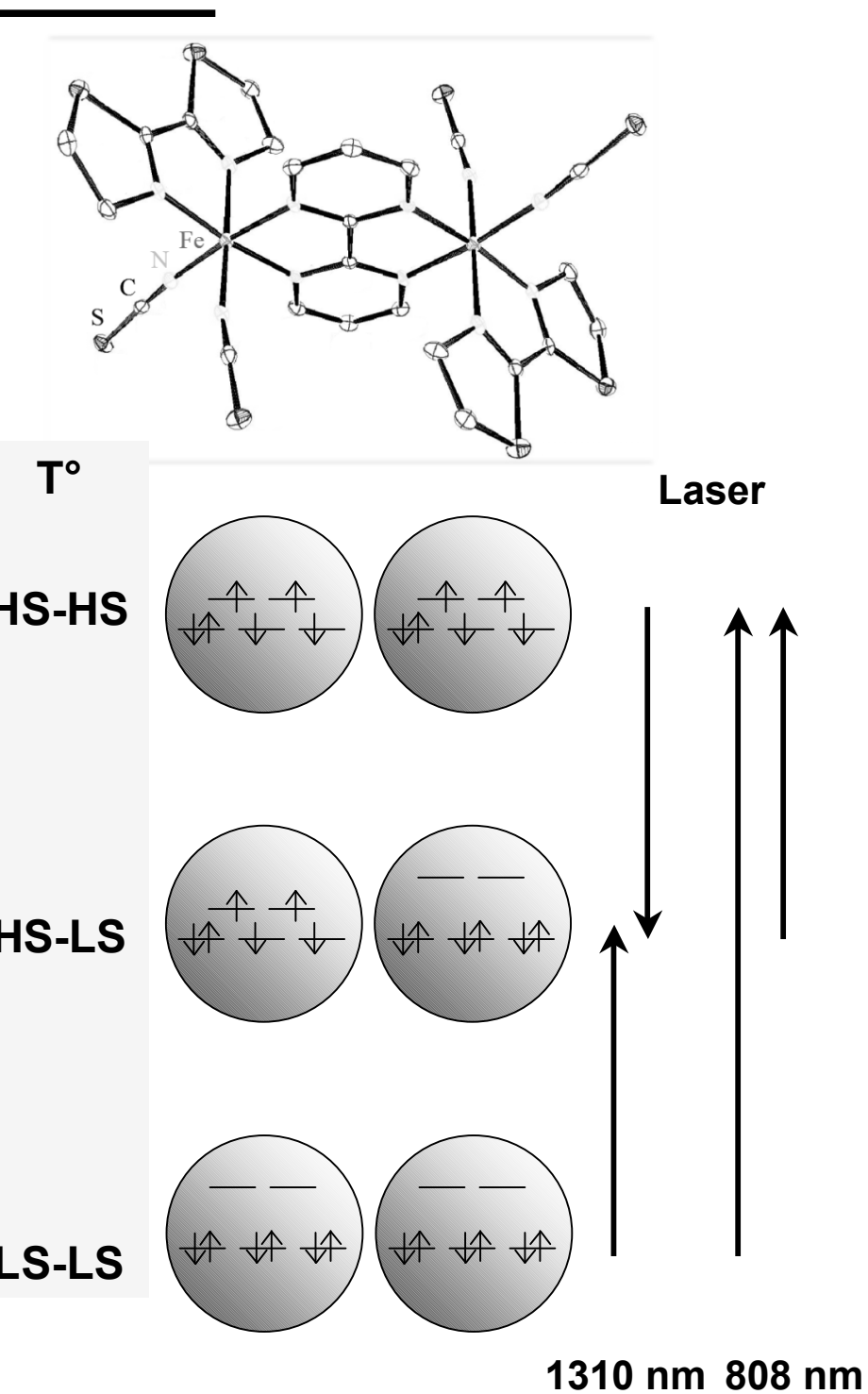
Effet non-linéaire: hystéresis sous excitation laser

LIOH (light-induced Optical hysteresis)

Introduit par *A. Desaix et al, Eur. Phys. J B6 (1998)*

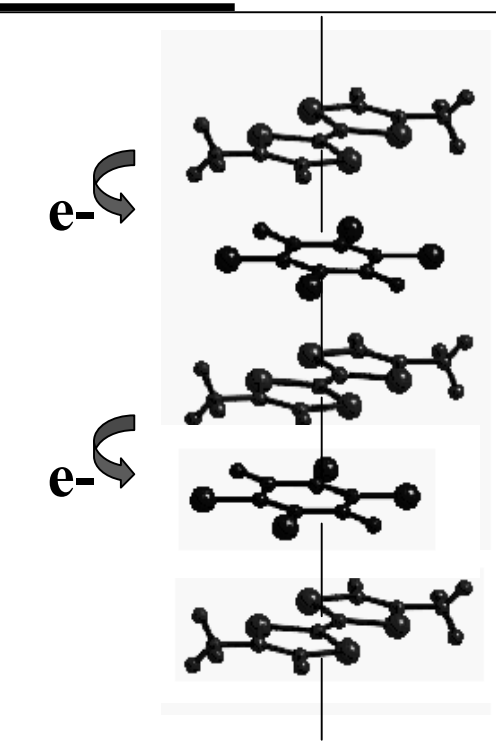
Observé dans $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btz})_x(\text{NCS})_2]$

Système bi-nucléaire à 3 états: LIESST photo-sélectif et réversible



E. Trzop et al, J. App. Cryst (2007)
N. Ould Moussa et al, Phys Rev B (2007)

TRANSITION NEUTRE-IONIQUE: COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE

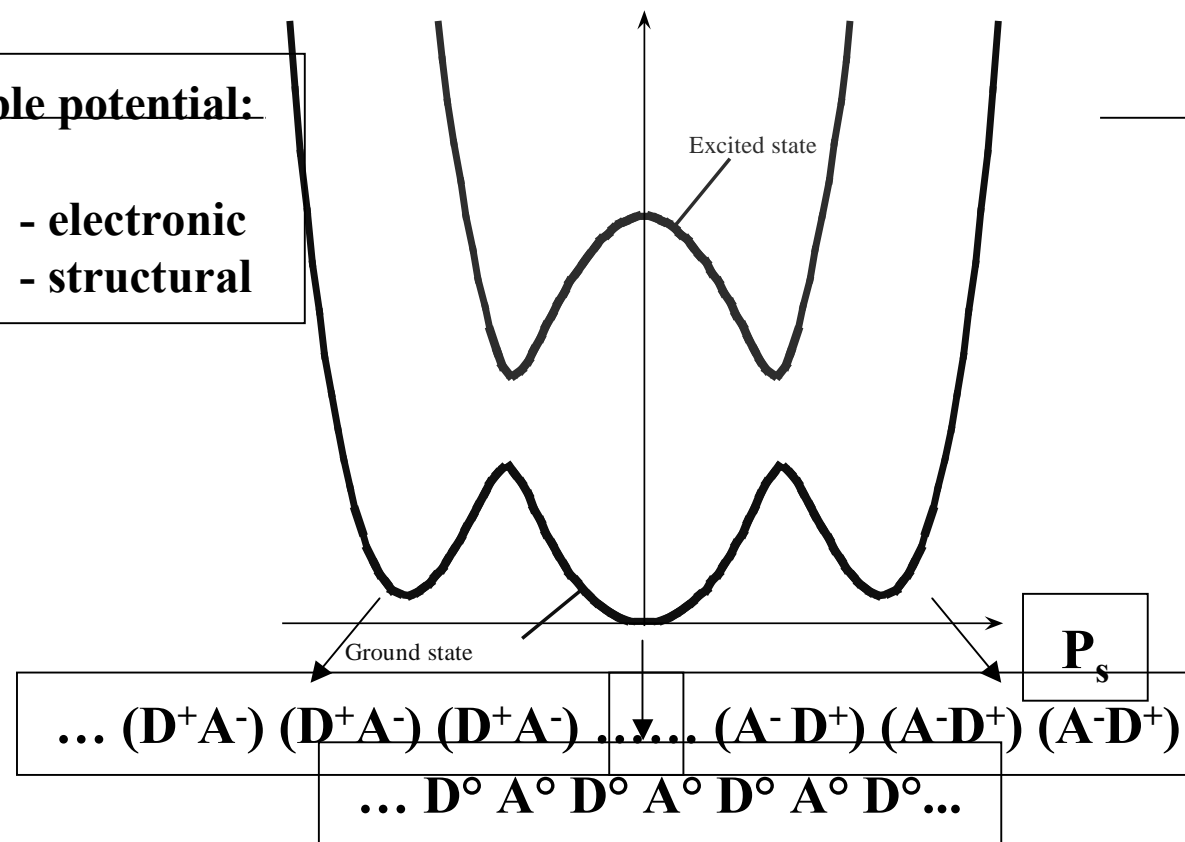


Acceptor (A)

Donor (D)

Torrance et al Phys. Rev. Lett. 1981

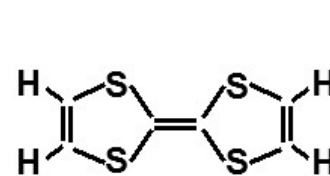
multistable potential:
changes - electronic
- structural



Le matériau peut commuter de l'état N à I sous l'effet de T°, P, Laser, ...

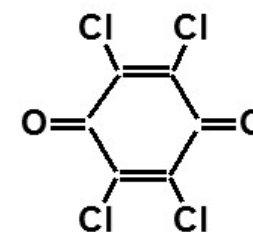
Différents composés :

- TTF-CA
- DMTTF-CA
- (BEDT-TTF)-(ClMeTCNQ)



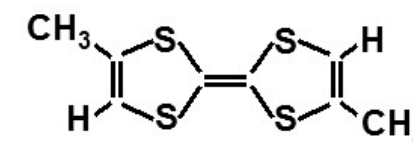
TTF

tetrathiafulvalene



CA

chloranil



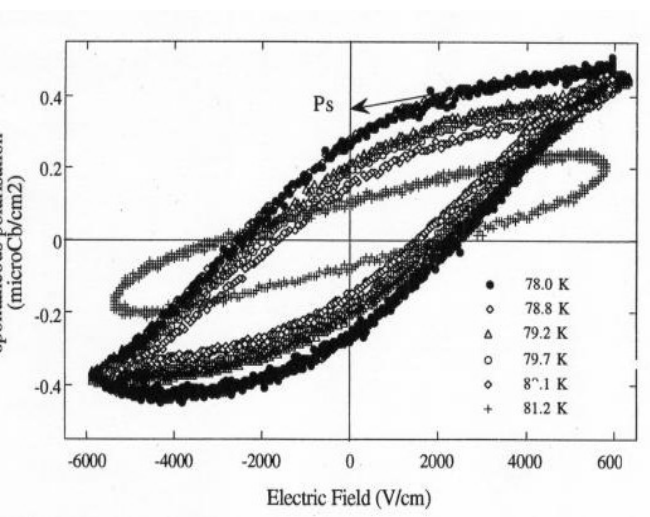
DMTTF

dimethyltetrathiafulvalene

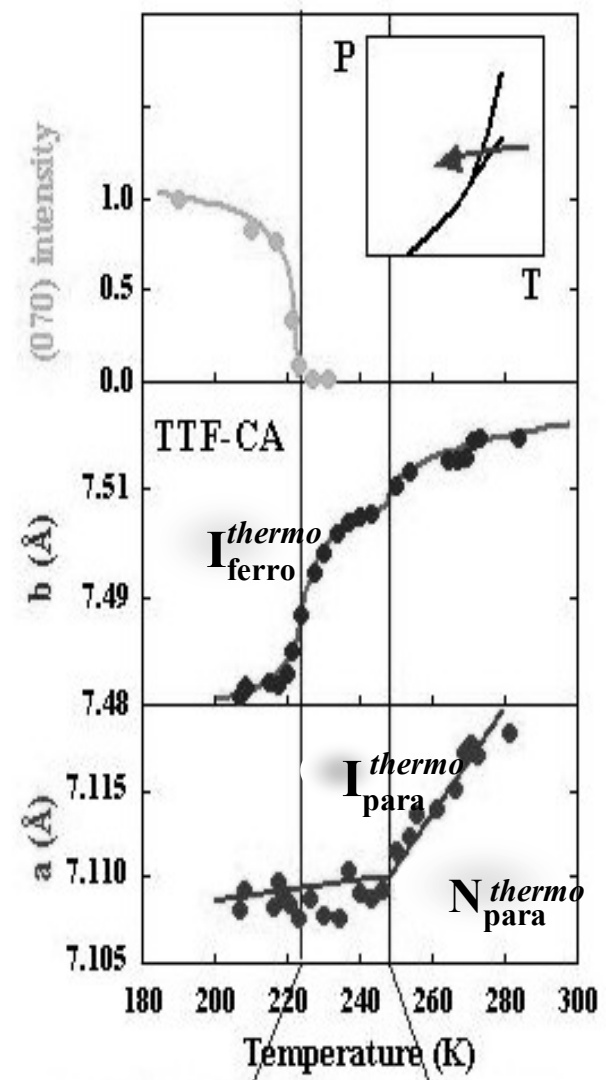
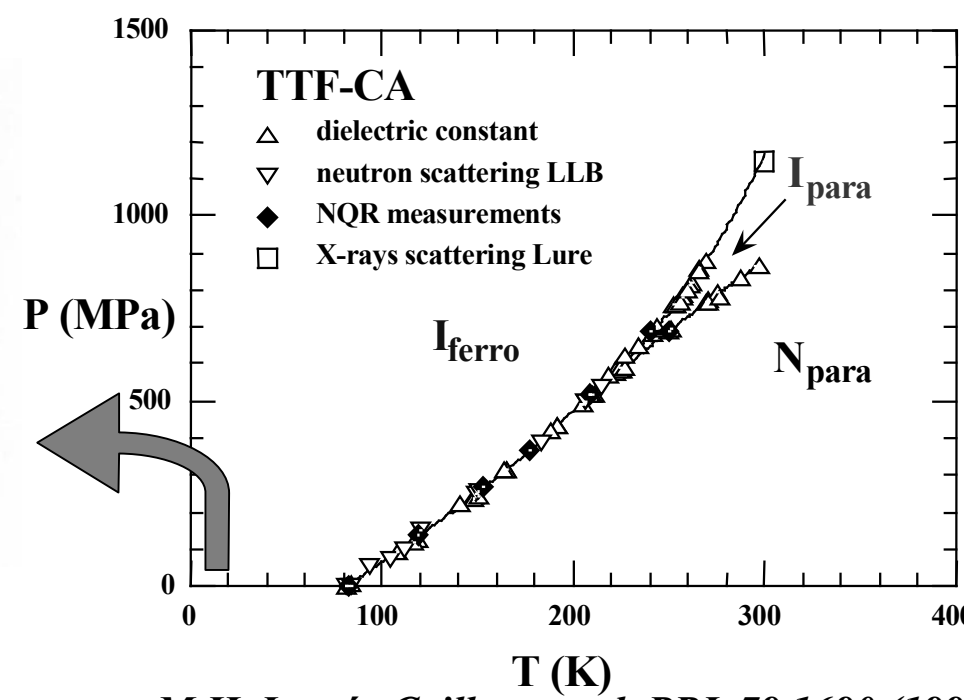
ORIENTATION DES MOSES EN ORDRE D'EXCITON-STRINGS



Diagramme de phase du TTF-CA
 Neutron, RX, NQR, Dielectrique...



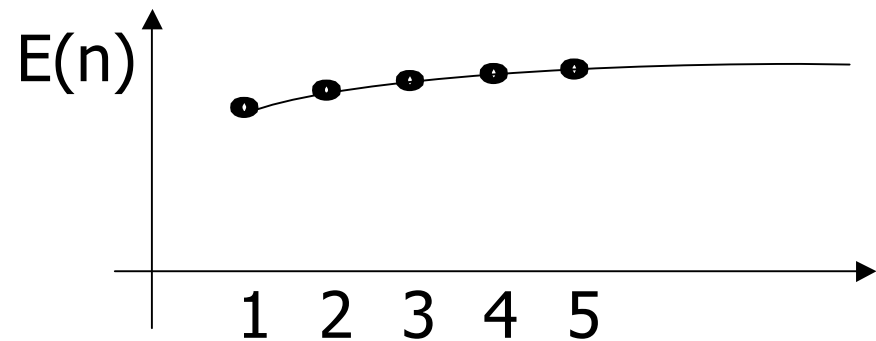
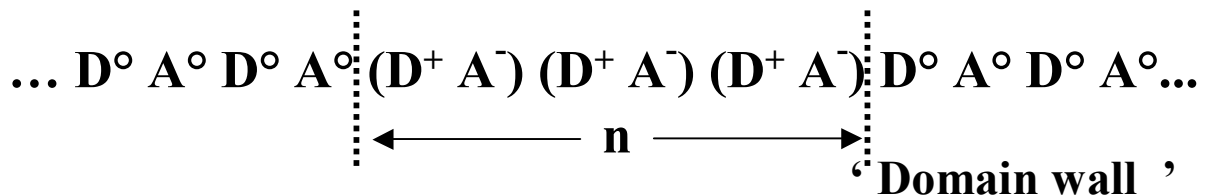
Ferroelectric Hysteresis loop



T. Luty et al, Europhys. Lett. 59, 619 (2002)

M. Le Cointe et al, PRB (1999)
E. Collet et al, PRB 63, (2001)

Propriétés physique inhabituelle associées à une nouvelle classe d'excitation



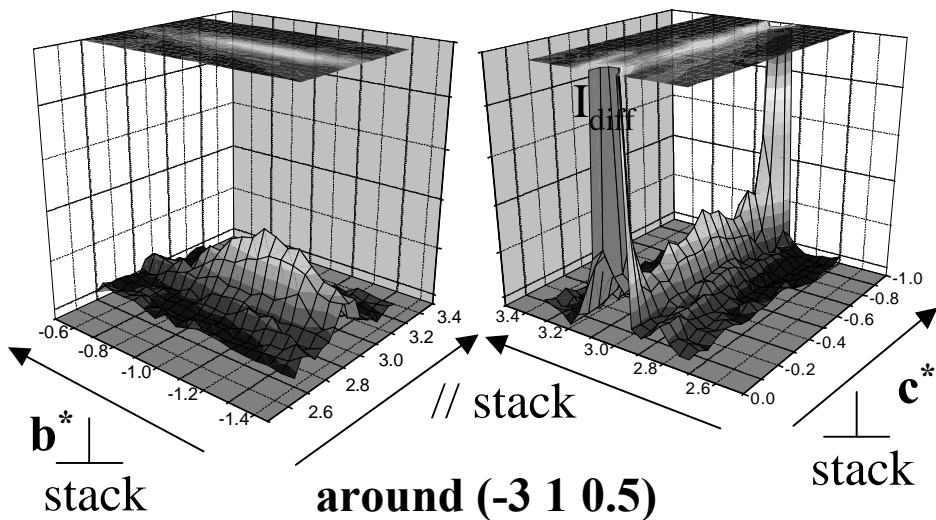
Effets coopératifs : $E(n) < n E(1)$

mise en évidence directe par diffusion diffuse

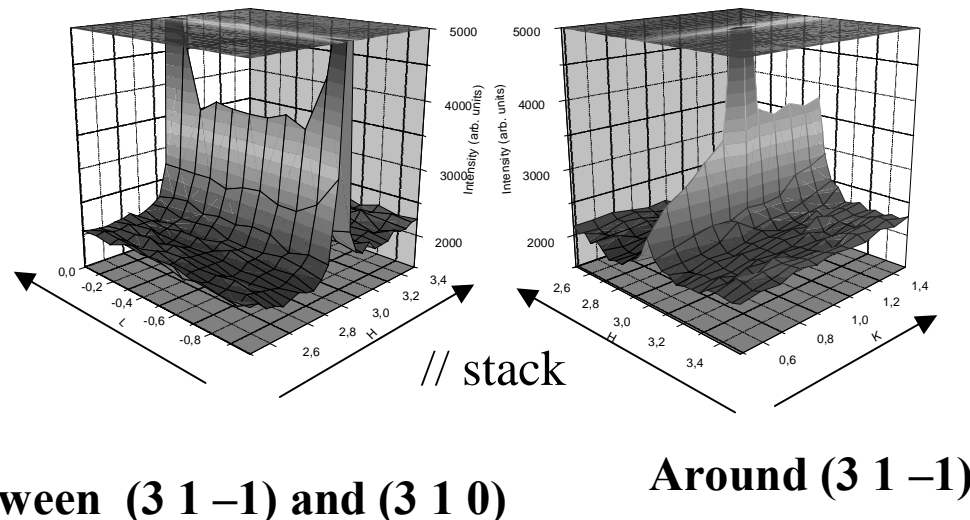
actuation ΔF du facteur de structure: corrélation 1D

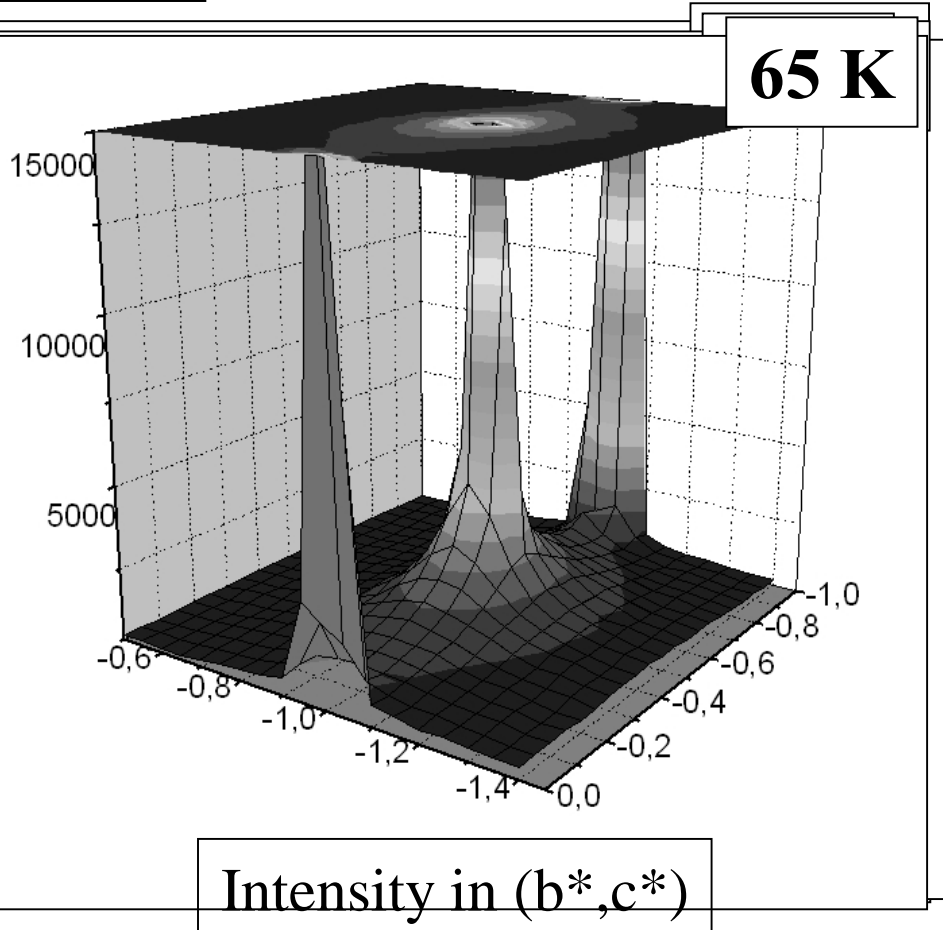
→ plan diffus

MTTF-CA

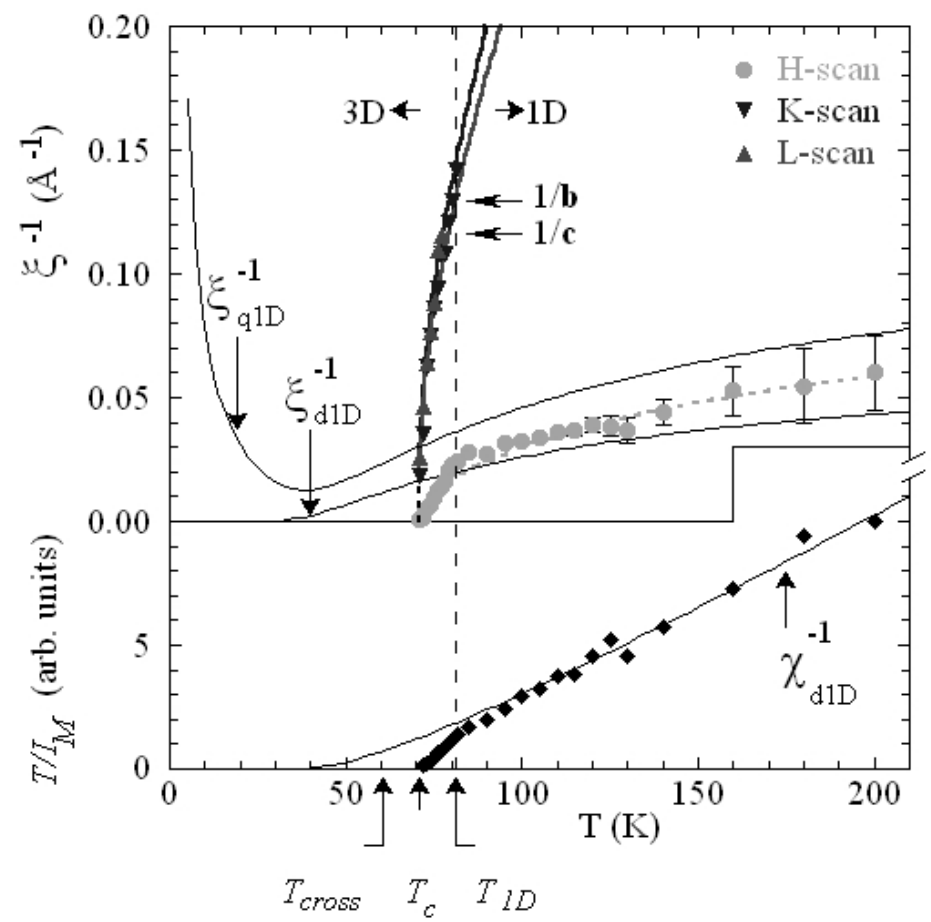


TTF-CA

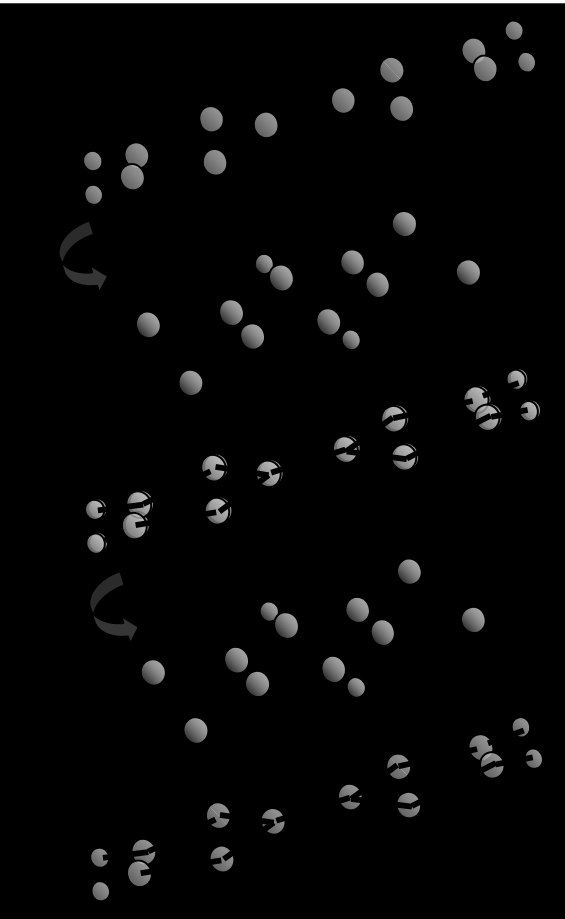




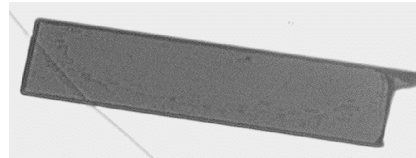
Bien au-dessus de la transition, les fluctuations sont 1D. A l'approche de la transition les corrélations inter-chainnes apparaissent



TRANSITION DE PHASE PHOTOINDUITE ULTRA-RAPIDE DANS DES COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE

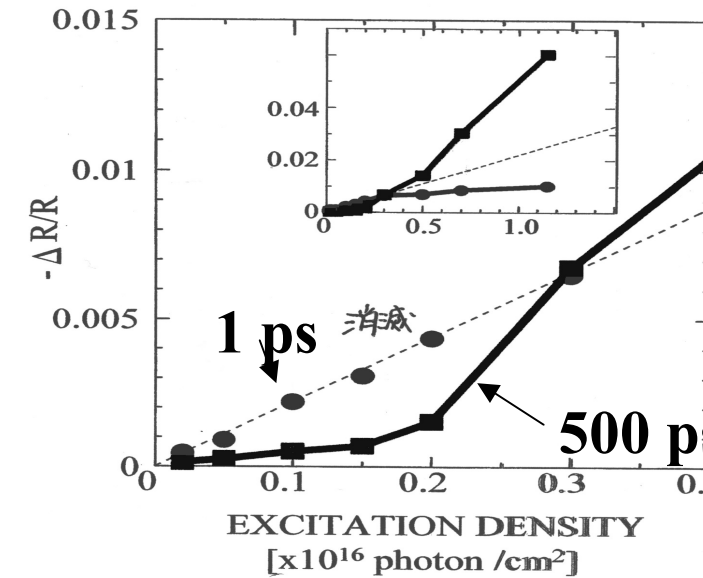
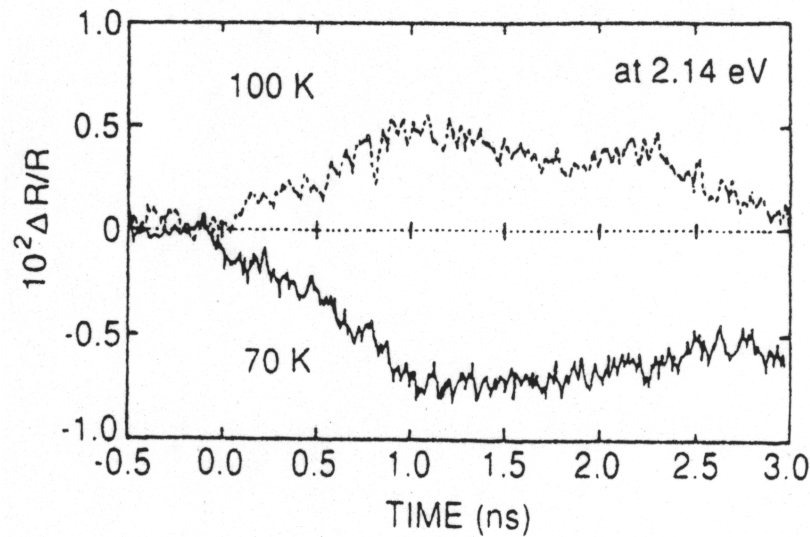
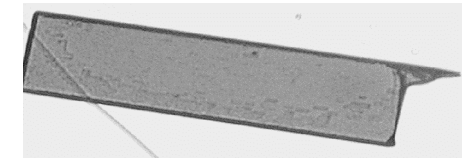


Phase ionique basse T°



81 K

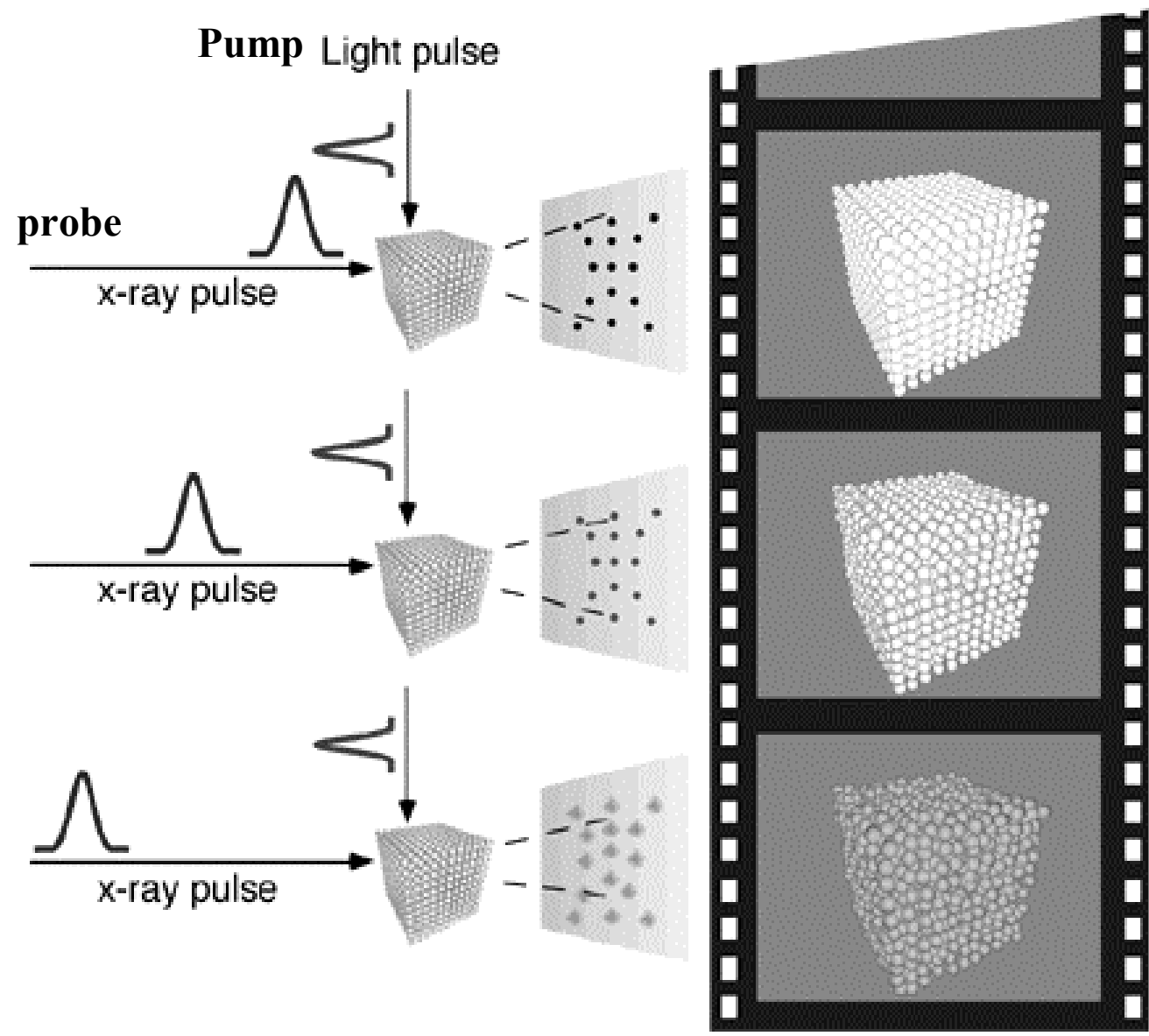
Phase neutre haute T°



S. Koshihara et al, J. Phys. Chem. B103, 2592 (1999)

Iwai, Okamoto et al, PRL(2002)

- ▷ effets coopératifs importants : quelques 100 molécules transformées / photon
- ▷ très rapide: quelques 100 ps
- ▷ fortement non-linéaire: effet de seuil



Sources R-X :

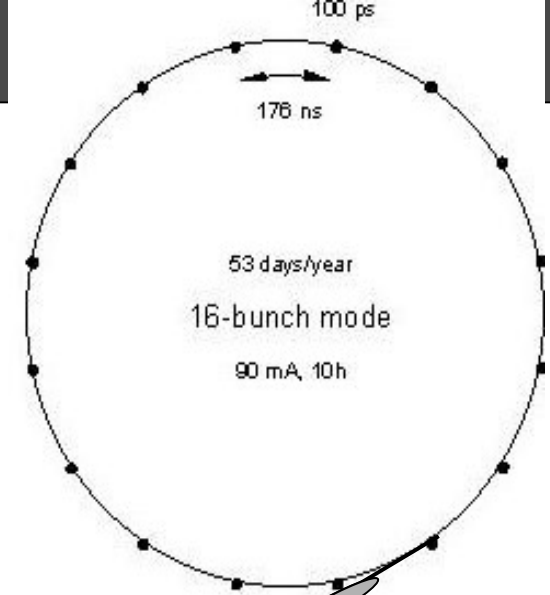
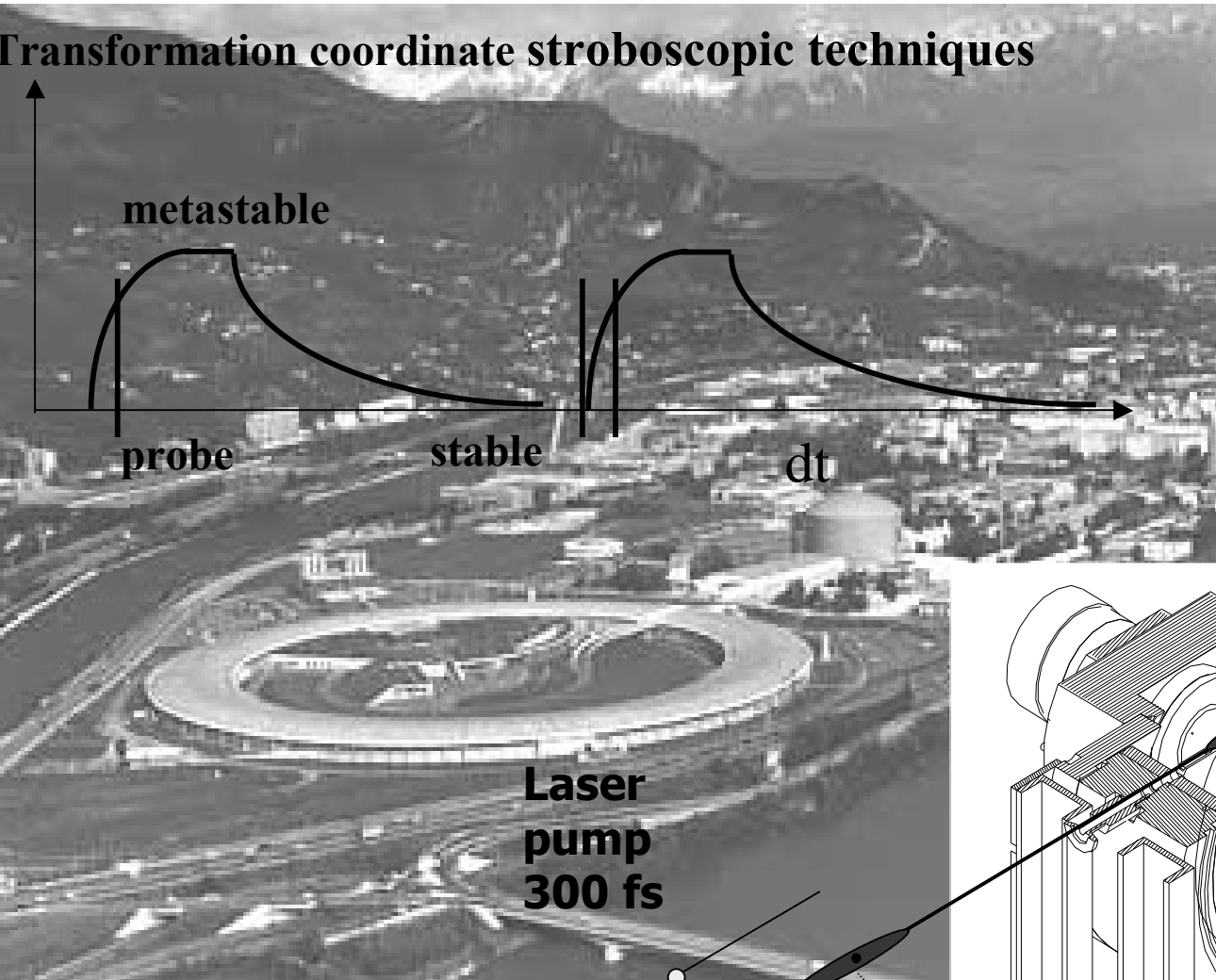
- **synchrotron ESRF, KEK**
-> **50-150 ps**

+ **slicing Berkeley, SLS**
-> **50-150 fs**

- **Lasers plasmas LOA...**
-> **100 fs**

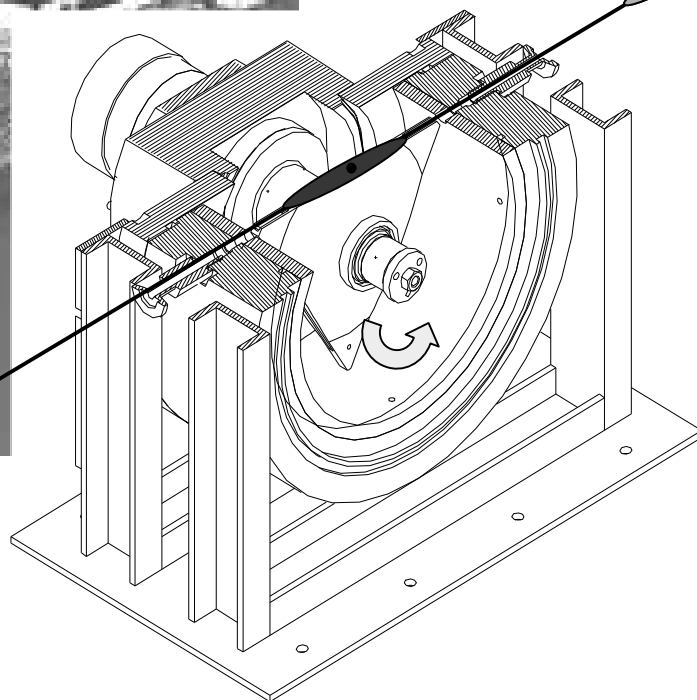
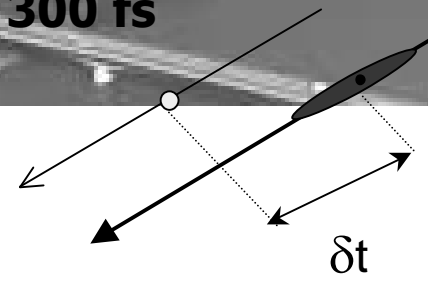
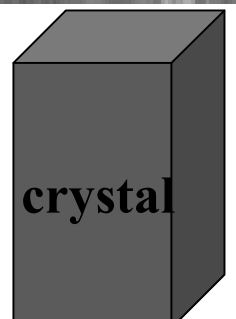
- **X-FEL**
Stanford, Hamburg, Spring
-> **100 fs**

. Structure temporelle du rayonnement synchrotron :



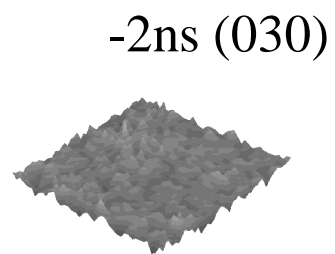
**Pulse
100 ps**

**pulse width : 100 ps
repetition rate : 1kHz
select 1 pulse over 6400 !**

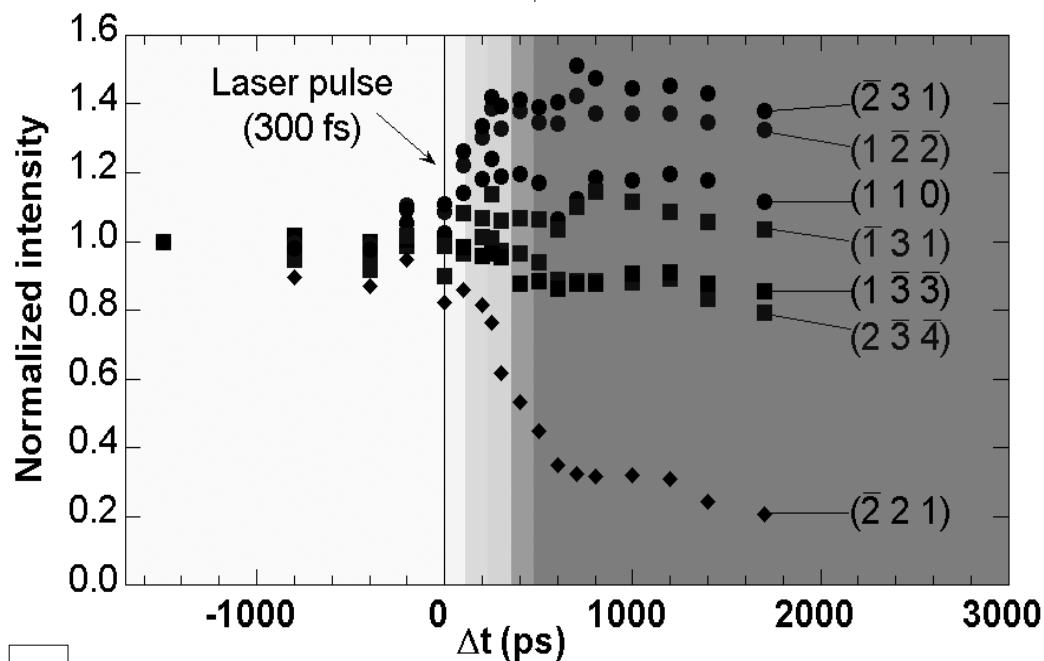


. Synchronization chopper/Laser

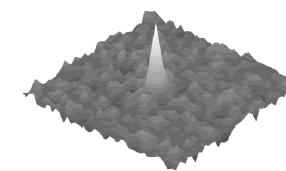
Transition neutre-ionique photoinduite: réorganisation structurale



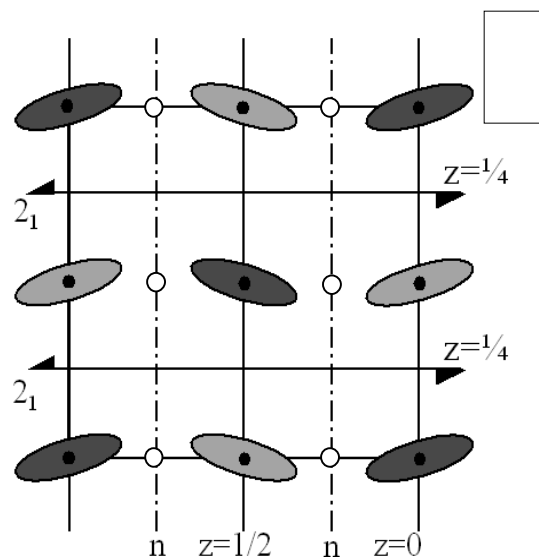
$P2_1/n$



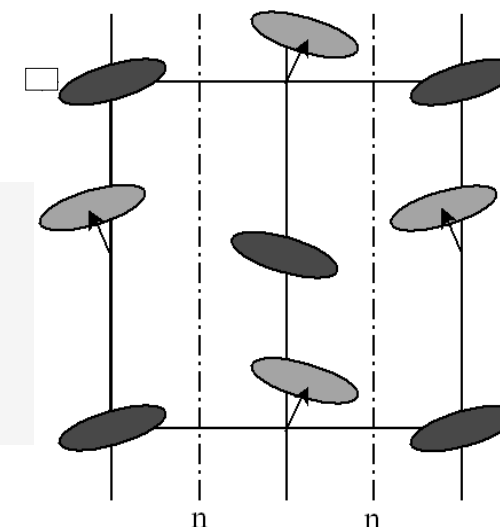
+1ns (030)



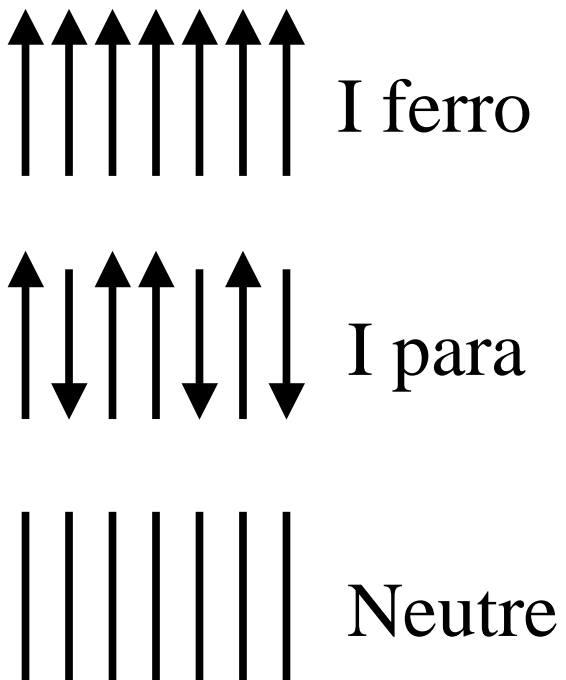
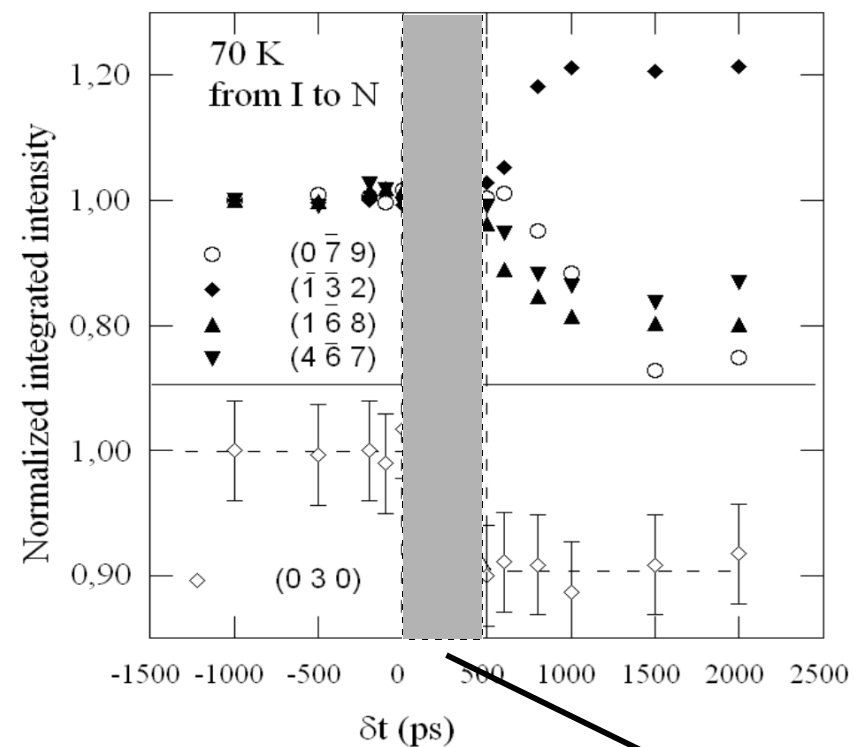
Pn



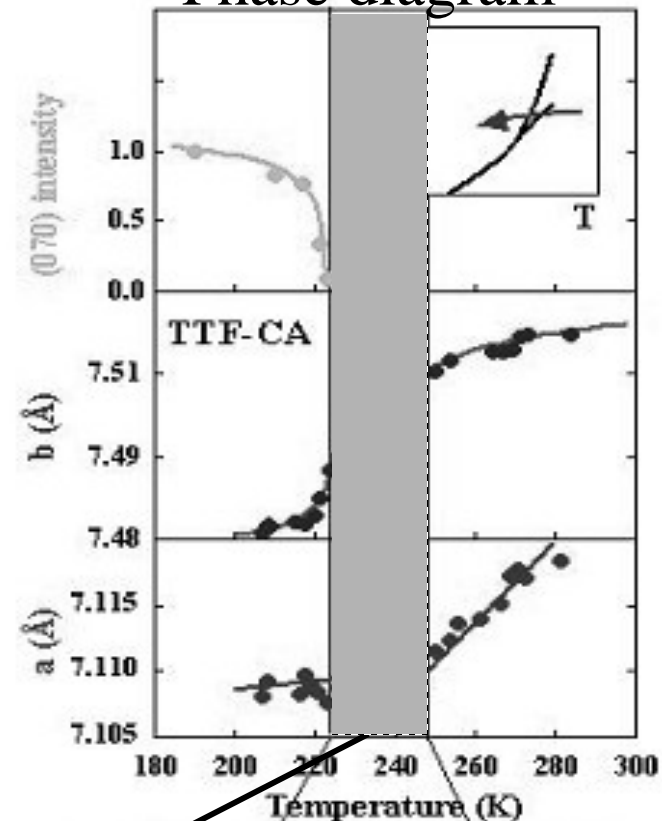
- Réorganisation structurale intra- et inter-moléculaire
- Mise en ordre de paraélectrique a Ferroélectrique induite par la lumière



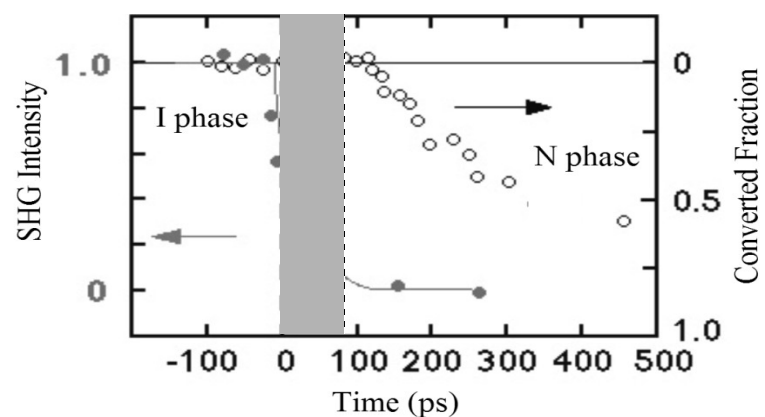
X-ray diffraction



Phase diagram



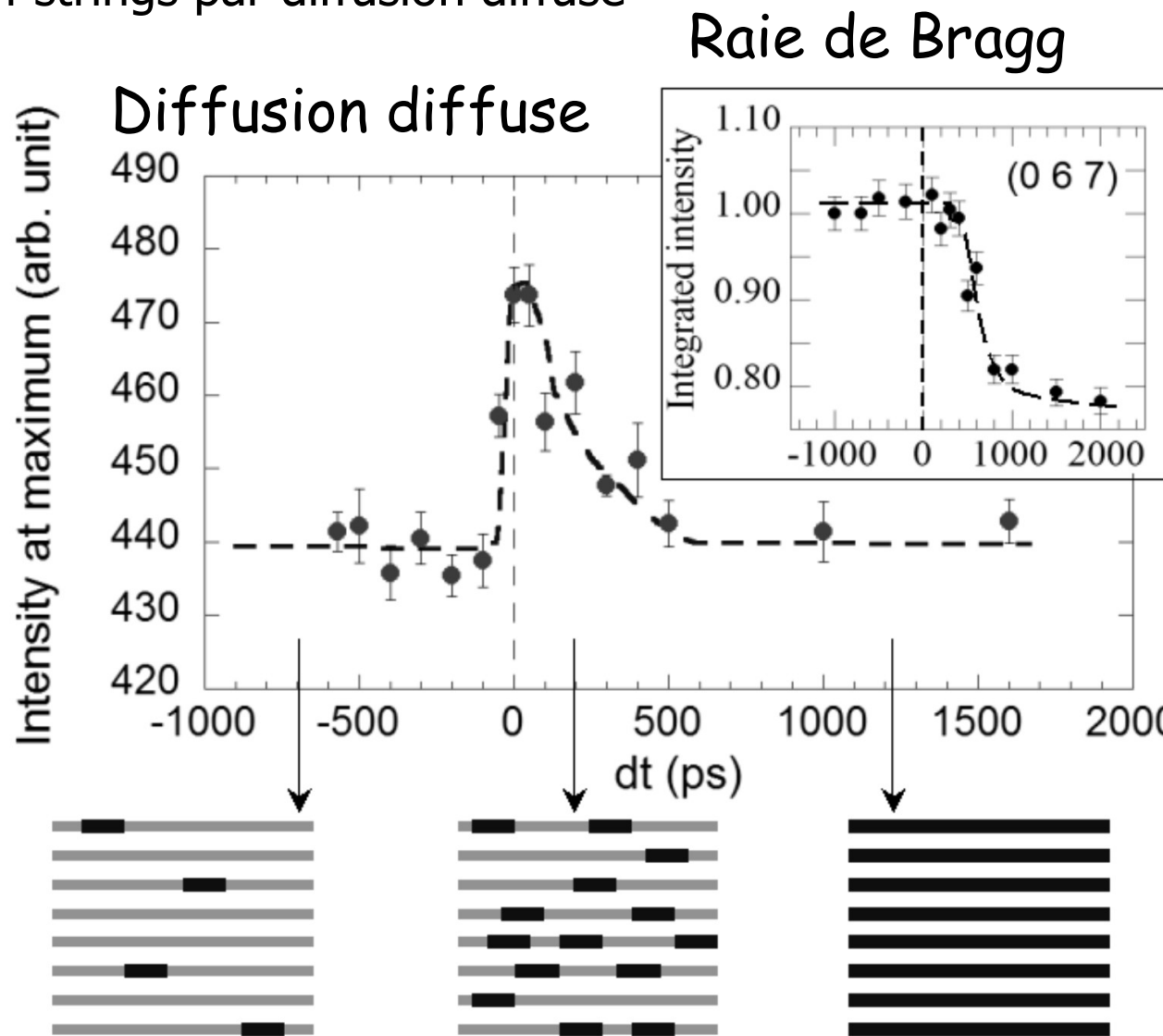
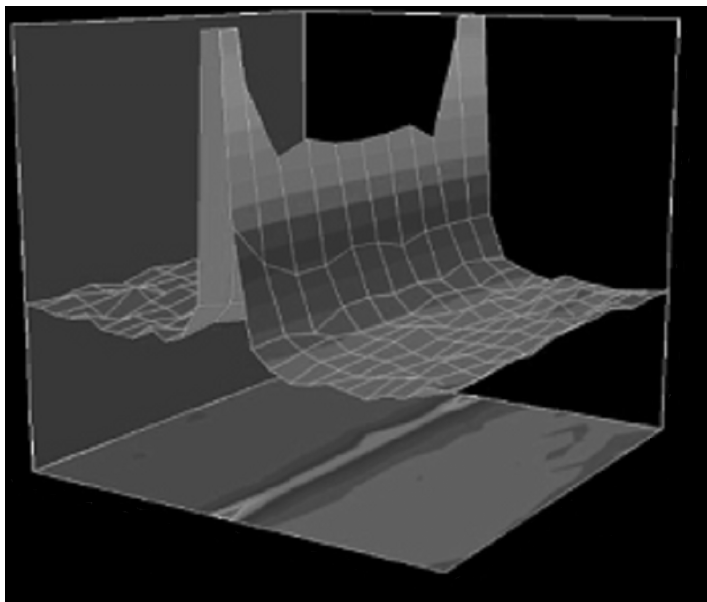
Optical pump-probe techniques



Etat intermédiaire I désordonné.
Similarité diagramme de phase/
Dynamique hors équilibre



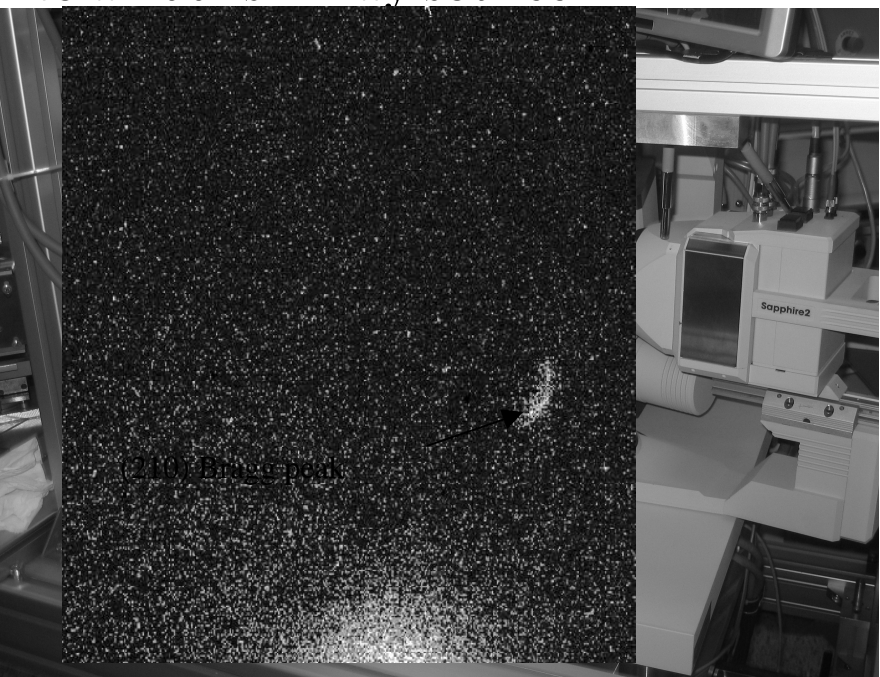
Détection de la photo-génération d'exciton-strings par diffusion diffuse
Mesurée en (3 1 -0.8)



Mécanisme: combinaison des résultats
de diffraction et diffusion diffuse:
ESRF et KEK

Formation d'exciton-strings puis couplage entre chaîne et mise en ordre 3D

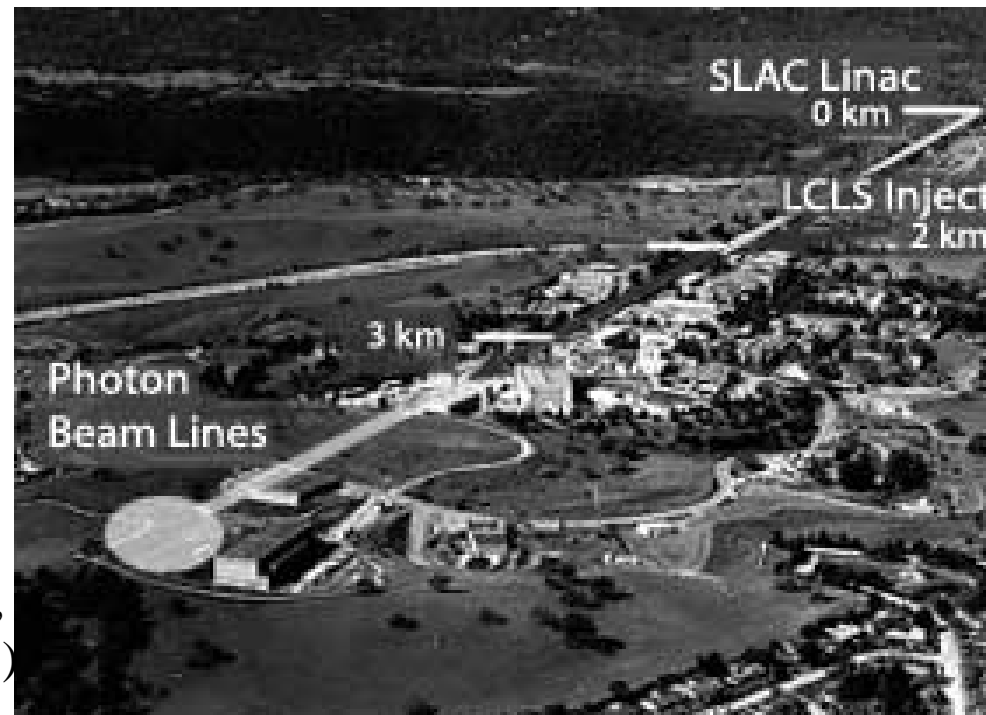
- Laser plasma LOA:
coupling a 4 circles diffractometer
to a 100 fs X-ray source



Rousse et al,
Nature (2001)
Sokolowski et al,
Nature (2003)

Cavalleri et al,
Science (2007)

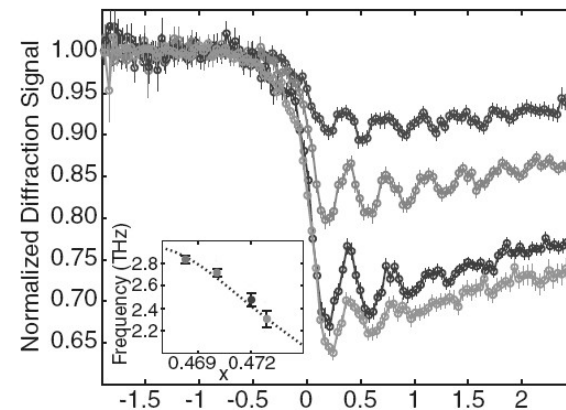
- X-ray Free Electron Lasers
California, Germany, Japan



- sources synchrotron: application aux matériaux moléculaires
generation of 500 fs X-ray pulses using CRAB cavities



Cavalleri et al, Nature (2006)
Chergui et al (préliminaire)



quipe et collaborations

GCMC University of Rennes 1

Marylise Buron
Hervé Cailleau
Maciej Lorenc

David Glijer
Johan Hebert
Nicolas Moisan
Elzbieta Trzop

ILL : Marie-Hélène Lemée-Cailleau

TITech/ KEK Japan

Shin-ya Koshihara
Shin-ichi Adachi
Laurent Guérin

Soleil

Sylvain Ravy
Erik Elkaim

ESRF,

Michael Wulff, ID09
J. Francois Bézar BM2

LLB

Fernande Moussa



ICMCB Bordeaux

Jean-François Létard
Philippe Guionneau

LCC CNRS Toulouse

Azzedine Bousseksou
Gabor Molnar

