



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

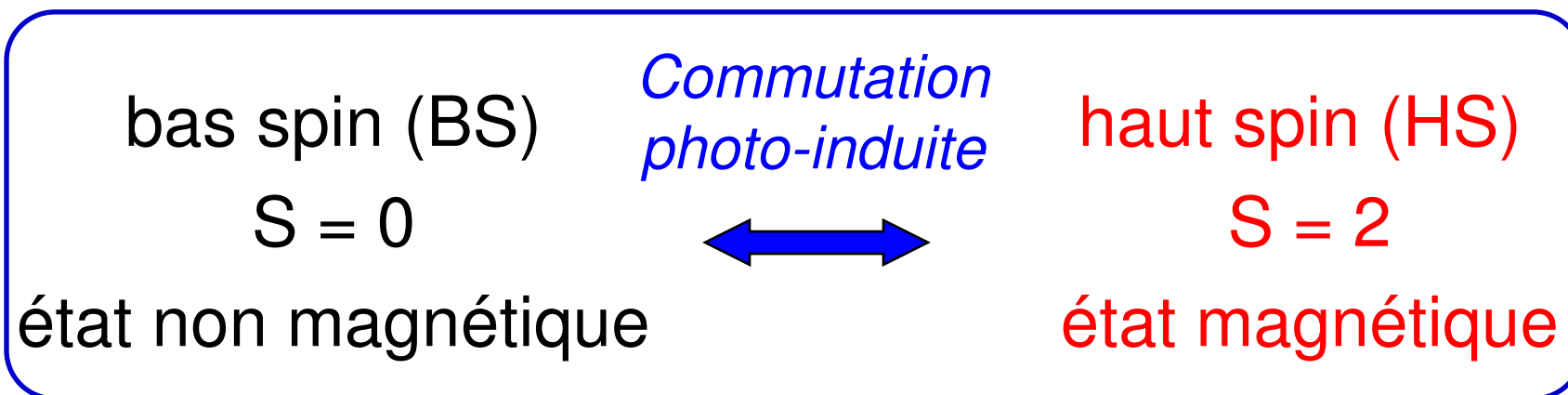


# Conversion optique continue d'un monocristal de composés à transition de spin mis en évidence par diffraction Laue neutron

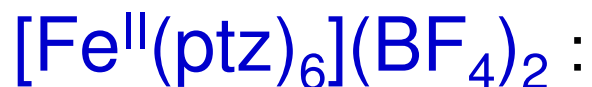
Antoine Goujon,

B. Gillon, A. Cousson, F. Varret and G M<sup>c</sup> Intyre

Dans les complexes moléculaires à transition de spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , la conversion optique a lieu à basse température

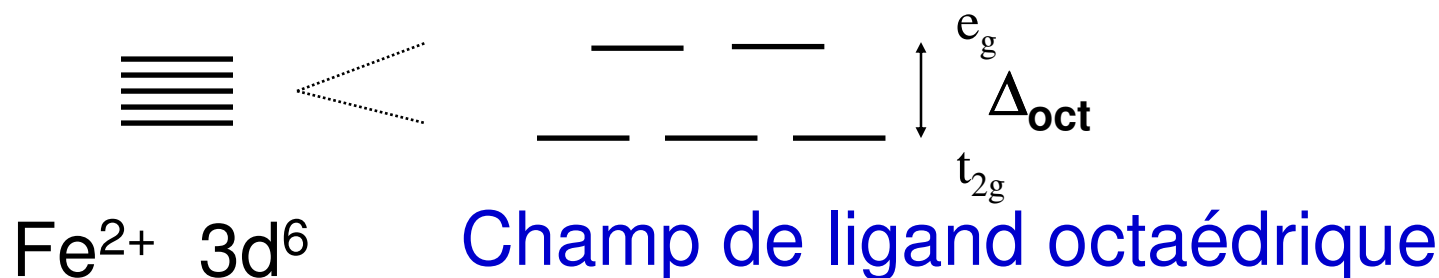


Diffraction neutron **dans l'état magnétique photo-induit** de



Détermination à 2K de la **structure** et la **densité d'aimantation**

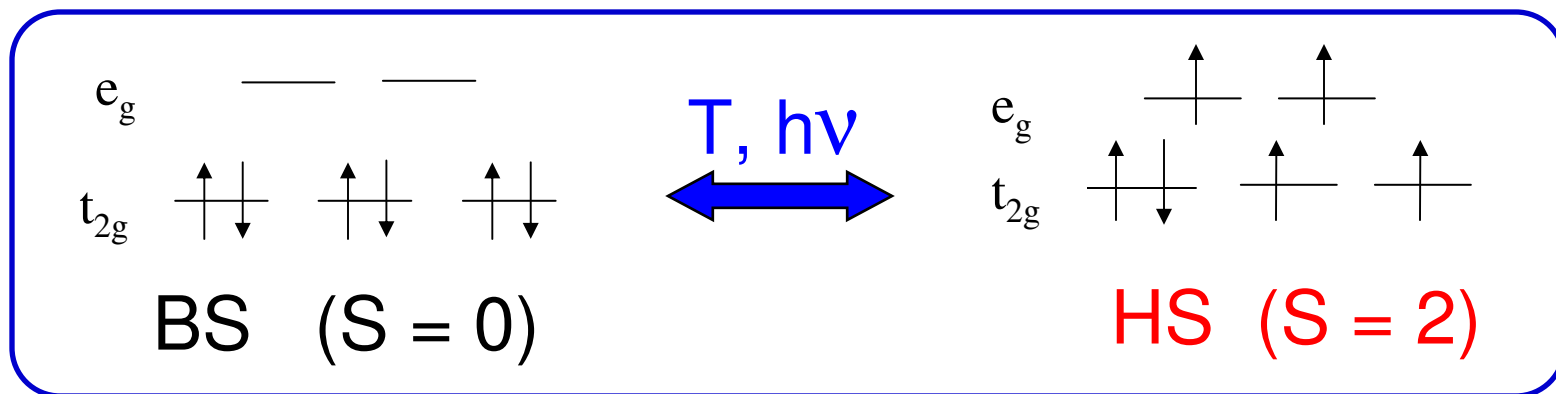
# Complexes à transition de spin du Fe(II)



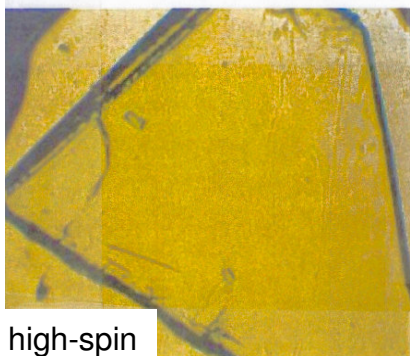
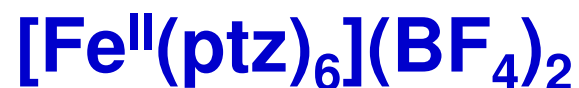
$\Delta_{\text{oct}} \gg P$  : BS état fondamental     $P$  énergie d'appariement

$\Delta_{\text{oct}} \ll P$  : HS état fondamental    (règle de Hund)

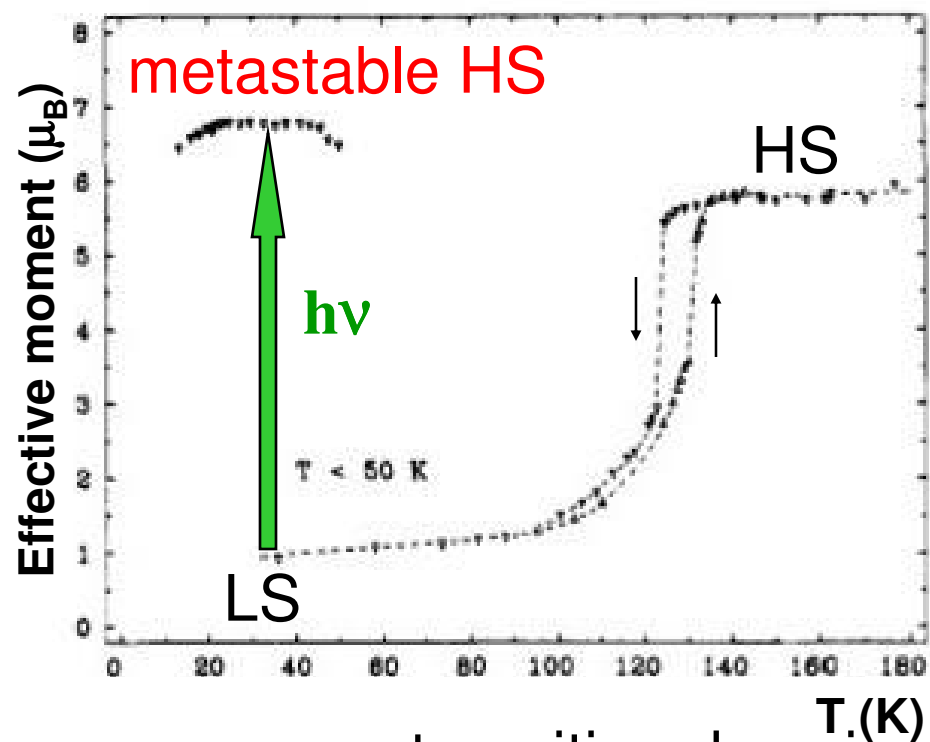
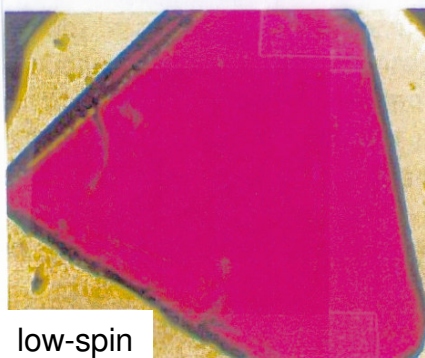
$\Delta_{\text{oct}} \cong P$  : conversion de spin HS  $\leftrightarrow$  LS possible



# Transition de spin photo-induite



éclaircissement  
lumineux

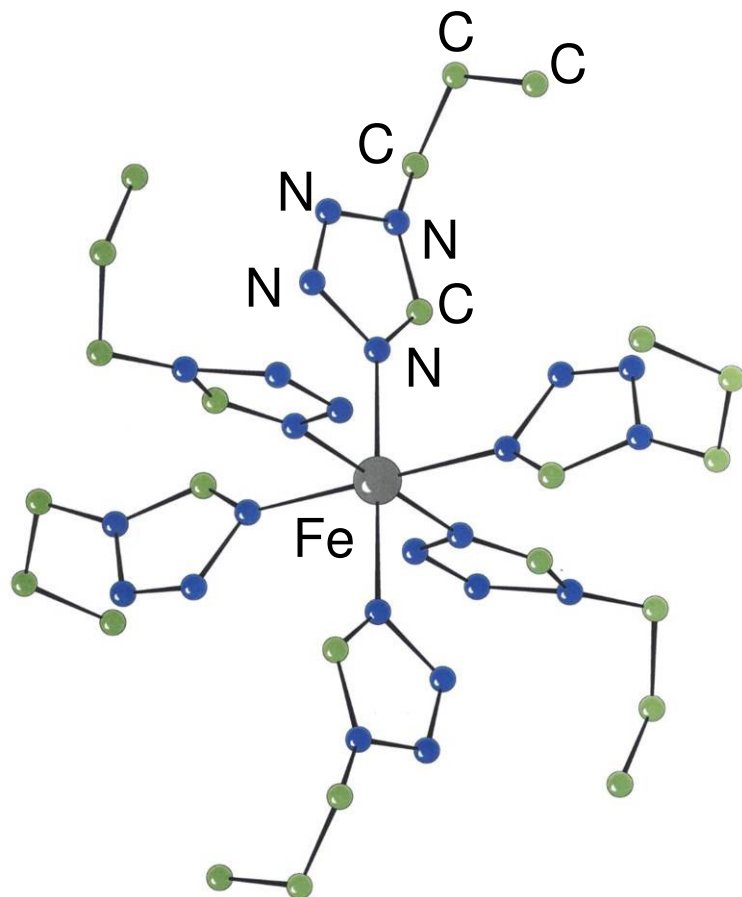


transition de spin

$$T_c^\downarrow = 128 \text{ K}$$

$$T_c^\uparrow = 135 \text{ K}$$

# [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: données structurales



*L. Wiehl et al., Appl. Cryst* **33**(2000)201

$$R\bar{3} \left| \begin{array}{l} a = b = 10.70 \text{ \AA} \\ c = 31.92 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ (195\text{K})$$

transition de phase structurale  
à 130 K

$$R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$$

trempe de phase  $R\bar{3}$

Par refroidissement rapide  
dans l'azote



# Commutation optique de systèmes à transition de spin: effet LIESST

## Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)

Processus basse température

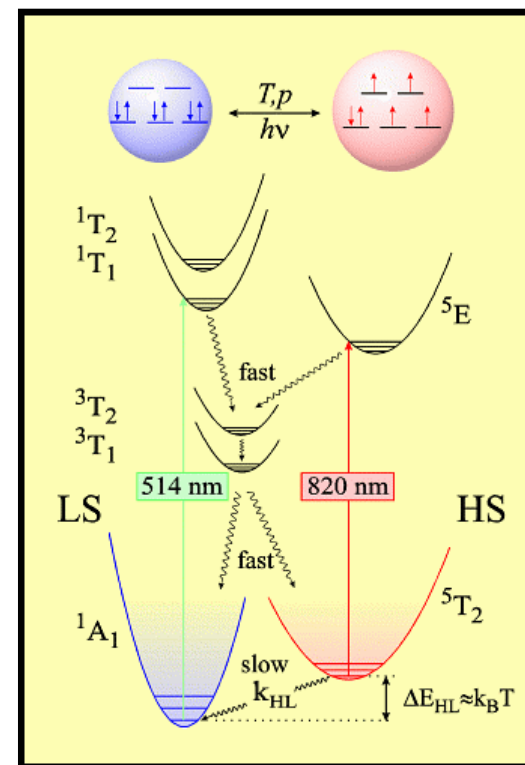
$\lambda \sim 514 \text{ nm}$       **direct**

$\lambda \sim 820 \text{ nm}$       **indirect**

*S. Decurtins et al, Inorg. Chem. 24 (1985) 2174*

*P. Gütllich et al, Angew. Chem. Engl Ed. 33 (1994) 2024;*

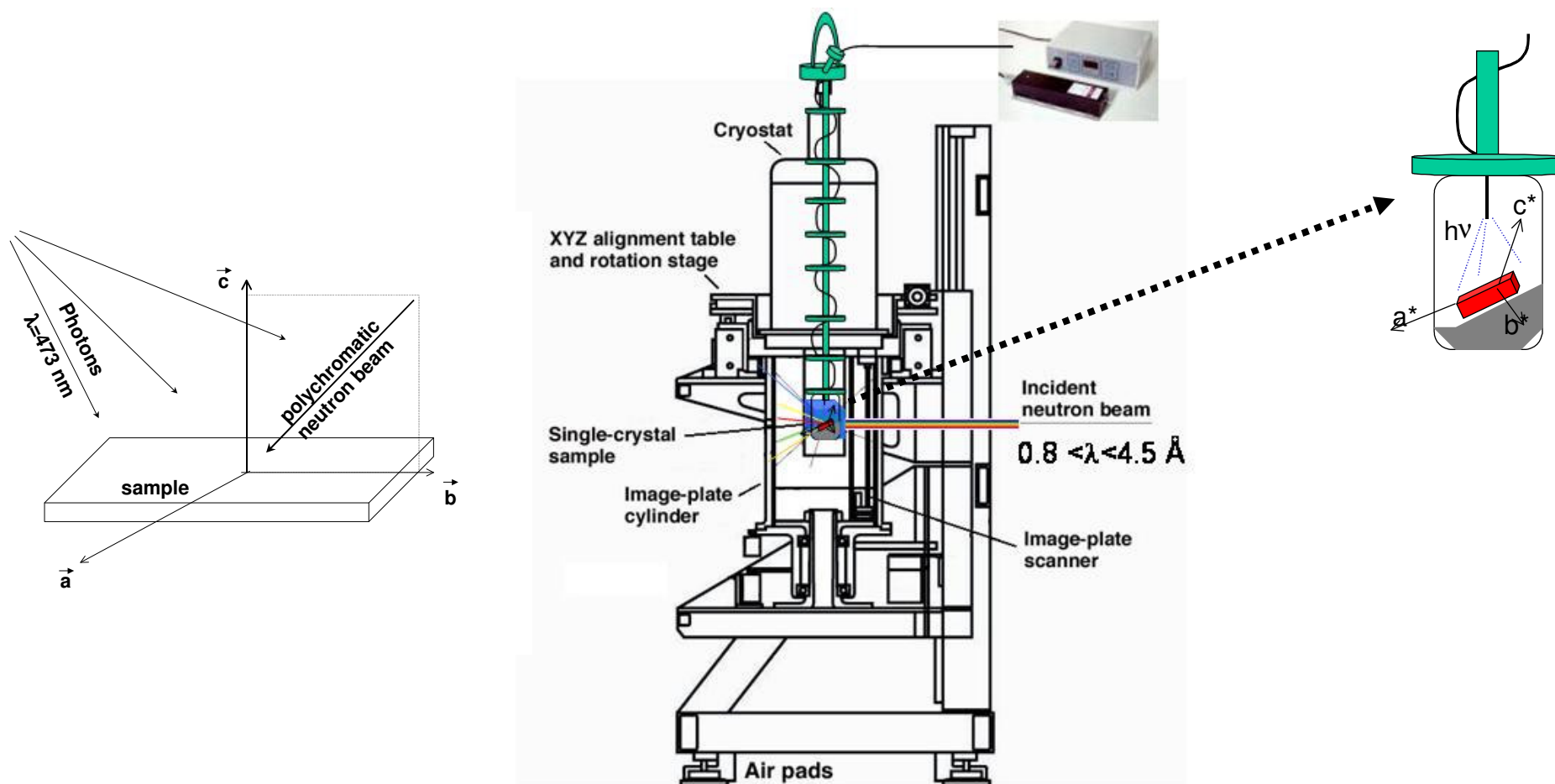
*A. Hauser, Comm.Inorg. Chem 17 (1995) 17*



Etirement  $\sim 0.20 \text{ \AA}$  ( $\text{Fe}^{II}$ ) de la distance metal-ligand au cours de la conversion de BS-HS

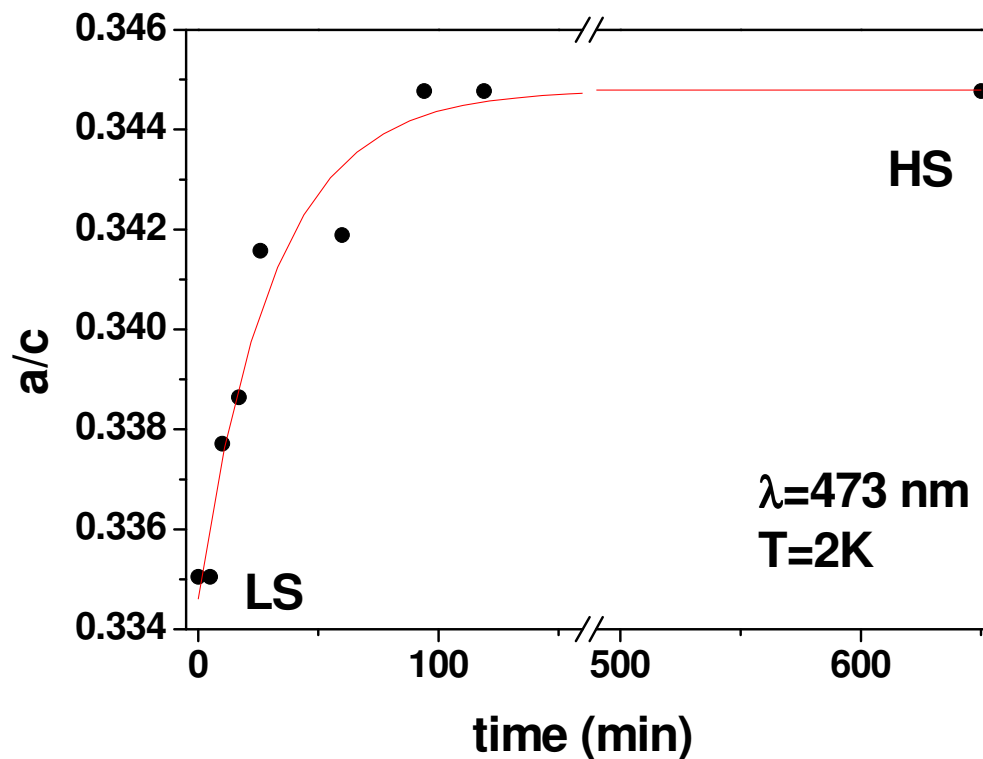
# Diffraction Laue Neutron Laue : VIVALDI

Dispositif expérimental pour la photo-excitation in-situ (LLB)

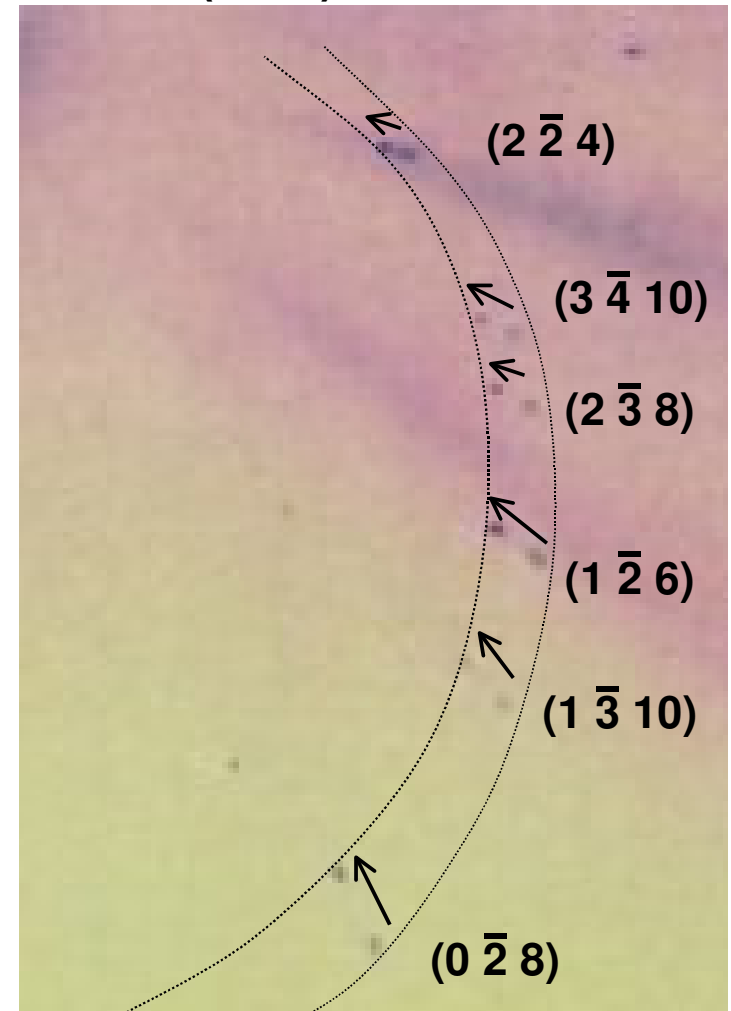


# Processus de photo-commutation

A. Goujon et al, Phys. Rev. B 73 104413 (2006)



**Photo-conversion complète du monocrystal**



**Changements structuraux importants**



**collecte:** 6 images pour chaque état électronique (rotation du cristal autour de son axe vertical)

## Etat fondamental **BS**

$$a = b = 10.70 \text{ \AA}$$
$$c = 31.92 \text{ \AA}$$

3317 raies mesurées  
769 raies uniques  
358 utiles ( $F > 1.5\sigma$ )  
74 paramètres

$$R = 12.8\%$$

$$\text{GOF} = 1.09$$

## Etat photo-excité **HS-LIESST**

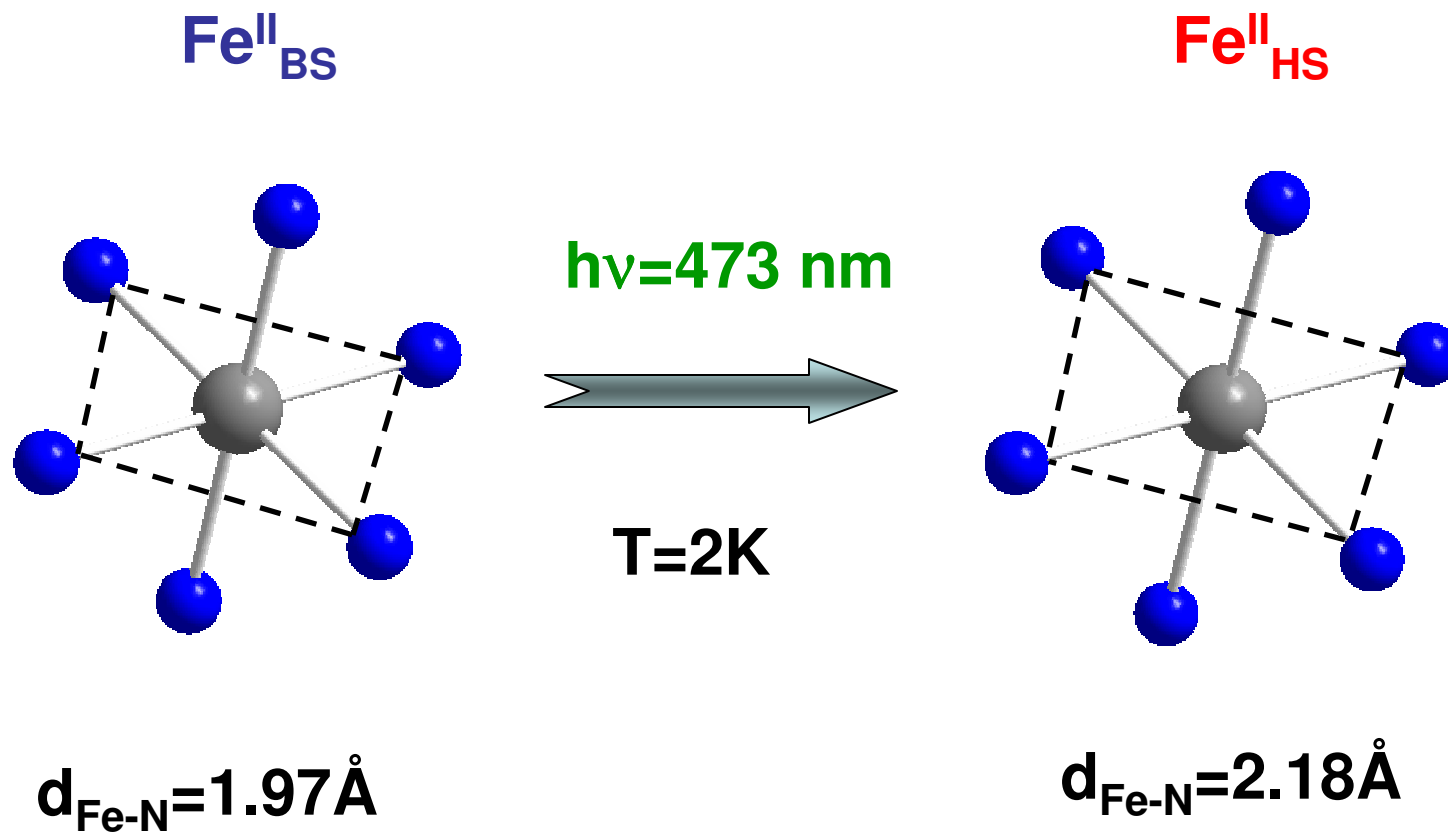
$$a = b = 10.88 \text{ \AA}$$
$$c = 31.58 \text{ \AA}$$

3083 raies mesurées  
719 raies uniques  
383 utiles ( $F > 1.5\sigma$ )  
74 paramètres

$$R = 9.9\%$$

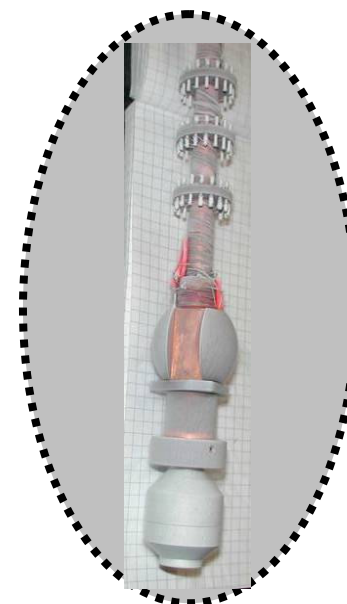
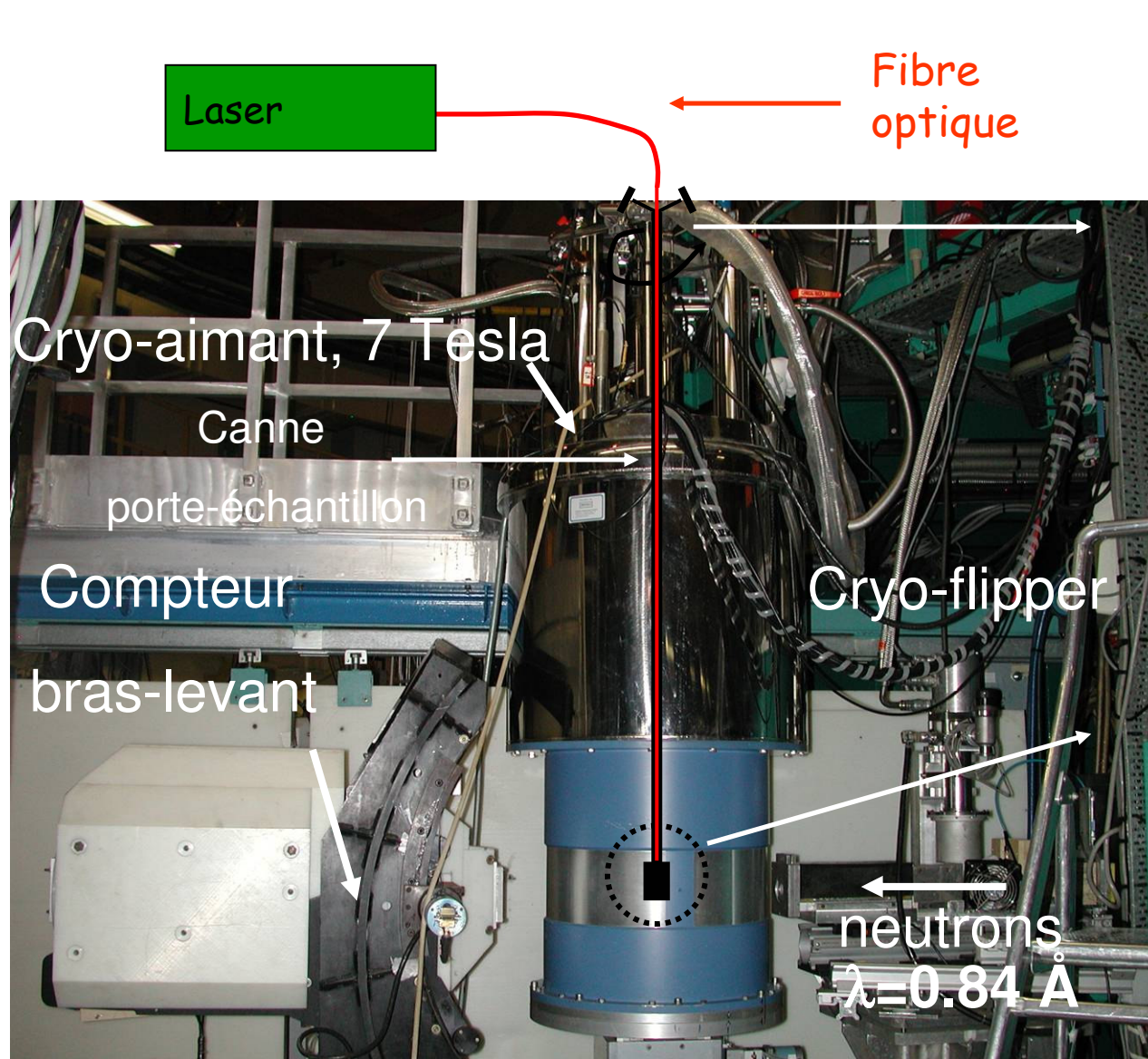
$$\text{GOF} = 1.11$$

# Changements structuraux induits par la lumière



Etirement de la distance Fe-N

# Diffractomètre à neutrons polarisés 5C1

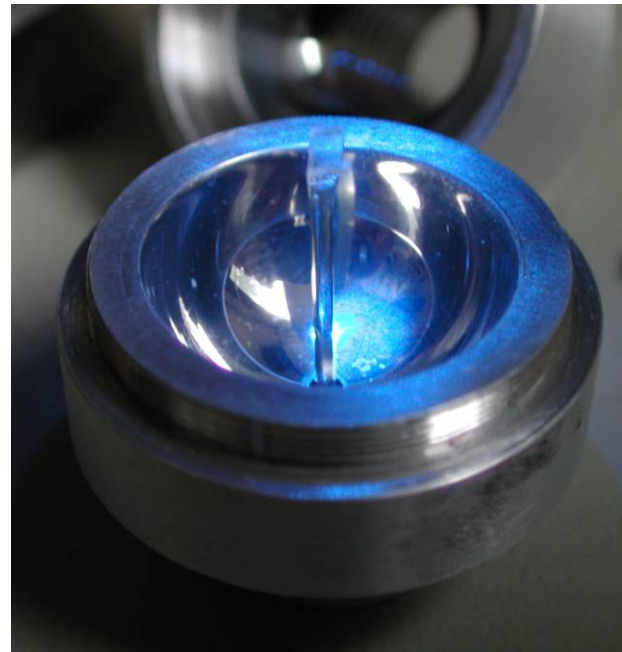


# Porte-échantillon optimisé pour la photo-excitation

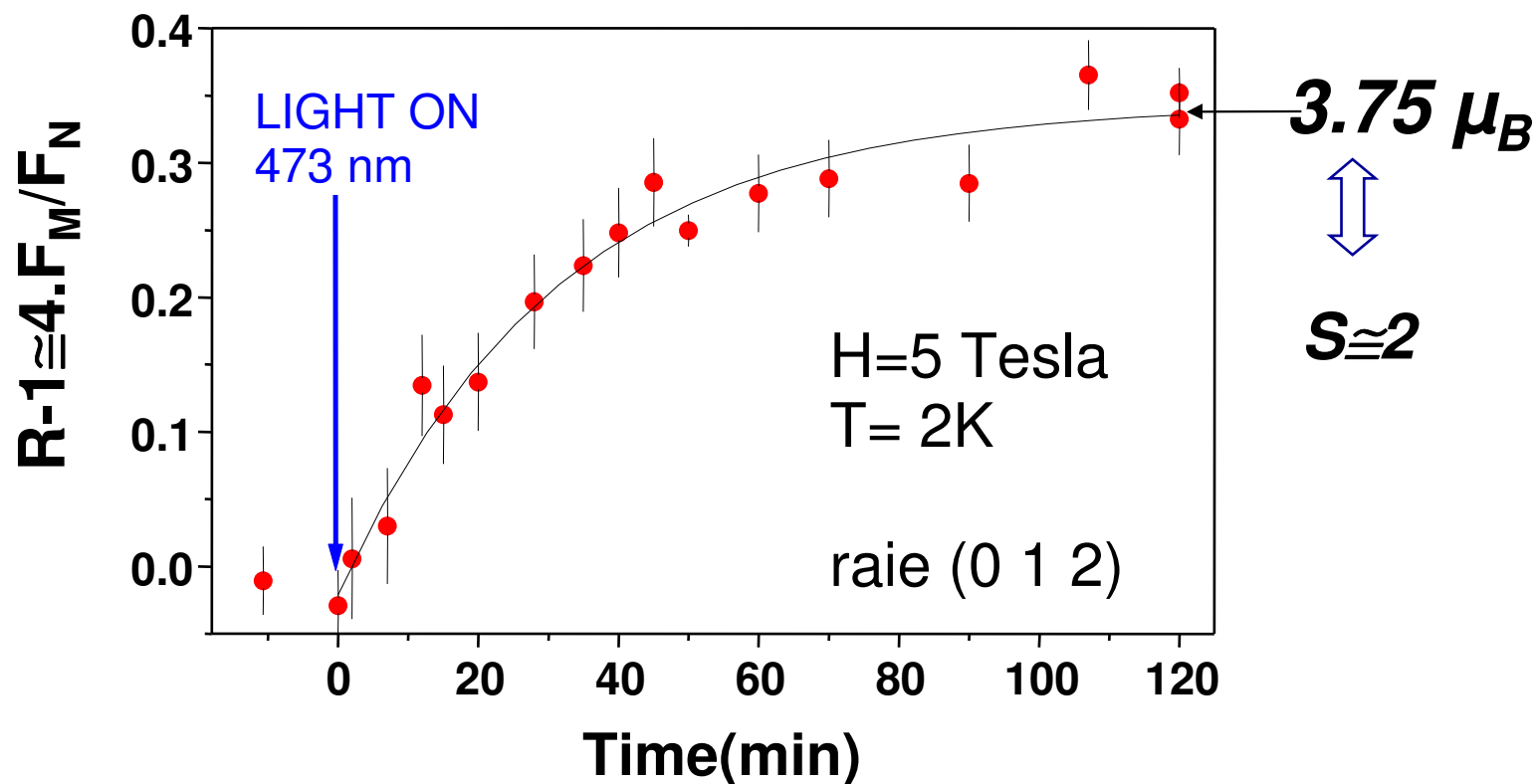
**Sphère d'intégration**

=

photo-excitation homogène+ pas de pertes de flux lumineux



# Photo-excitation de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$



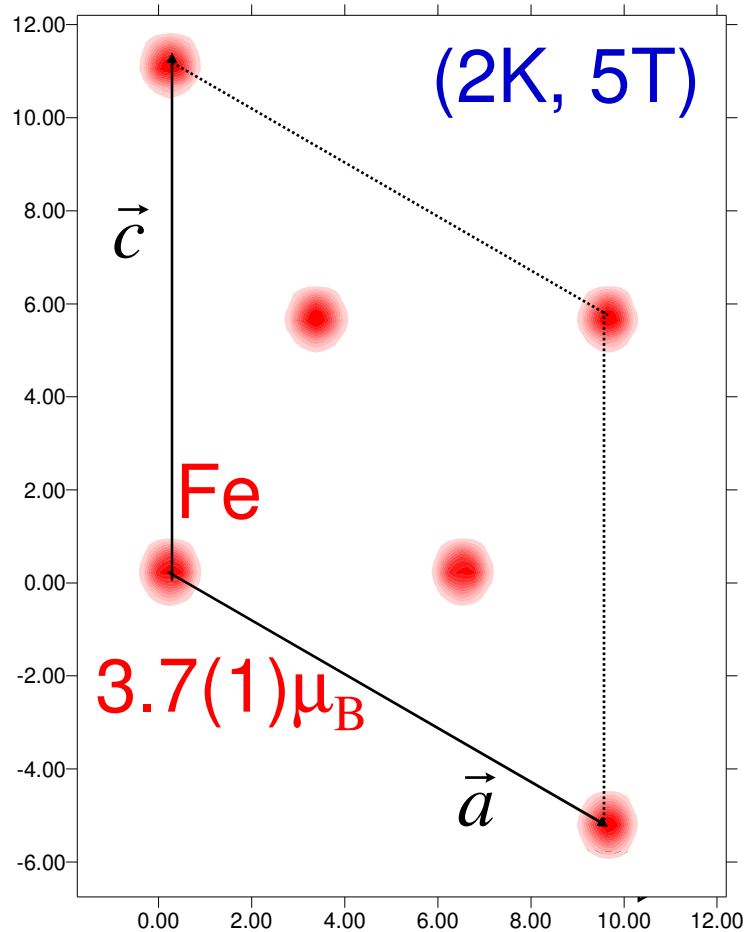
**Photo-excitation complète**

A. Goujon et al, Phys. Rev. B 67 220401(R) (2003)



# Carte de densité de spin de l'état photo-induit à 2K

projection suivant l'axe  $c$



Modèle d'affinement

sphérique

$$N_{\text{ref}} = 31 (F_M > 2\sigma)$$

$$R_w = 12.5\%$$

$$\text{GOF} = 2.47$$

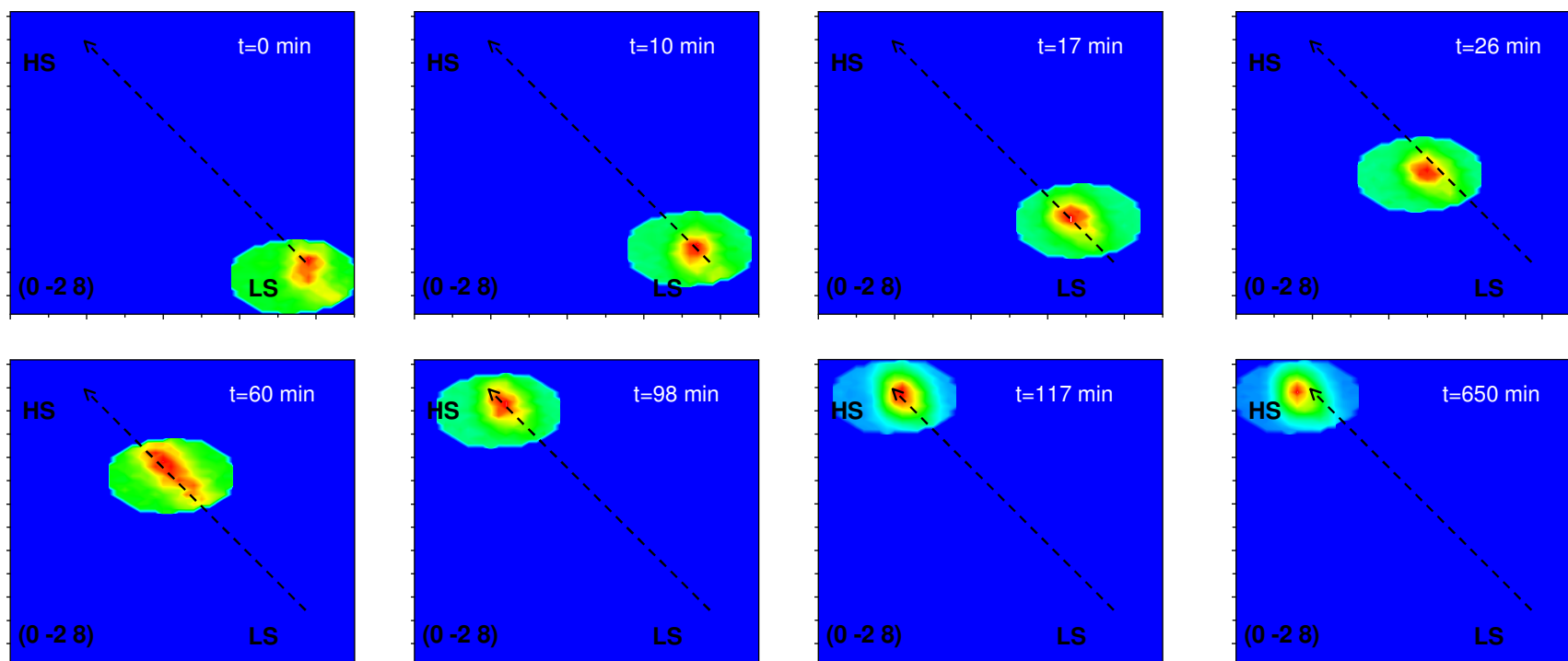
Valeur de l'aimantation (SQUID):

à  $T = 2\text{K}$ ,  $H = 5\text{T}$  ( $H \parallel \vec{c}$ )

$$3.8(1)\mu_B$$

→ 100%  
photoexcitation

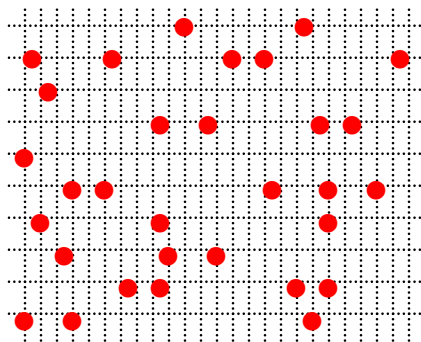
# Processus de photo-commutation continu



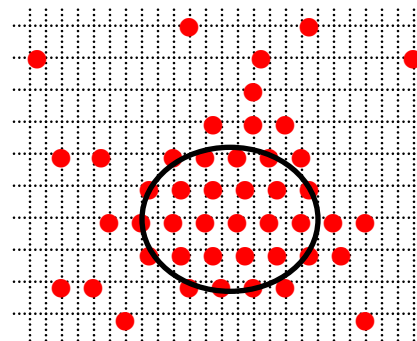
**Pas de domaines de spin (LSD)**

# Les mécanismes de la photo-commutation

2 processus possible:



homogène



nucléation

Pas d'apparition de pics

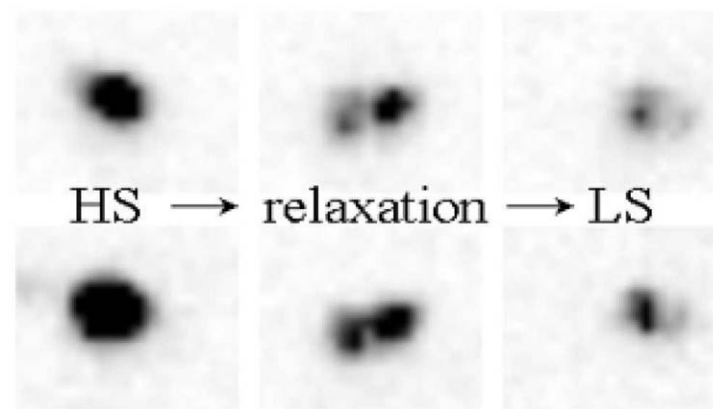
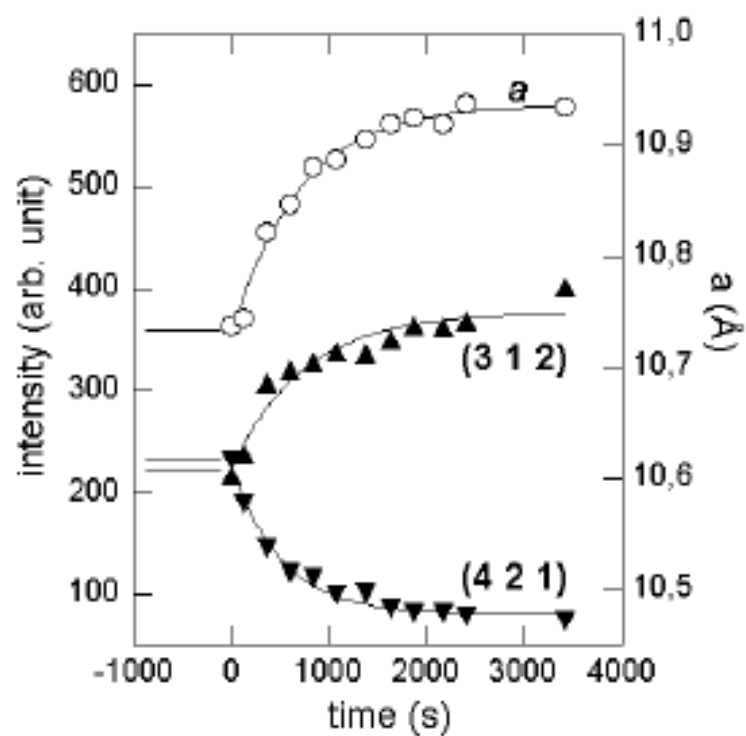


Pas de nucléation :

Pas de formation de domaines HS

# [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>

*L. Guérin, thèse de doctorat, Rennes, 2005*



Etirement de la distance Fe-N

**Croissance de domaines de spins (LSD)**

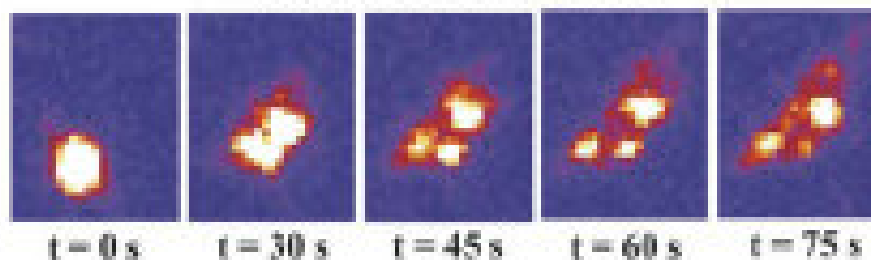


*Legrand, thèse de doctorat, Nancy, 2005*

Photo-excitation à 15K

$\lambda=488 \text{ nm}$ ,  $P=92 \text{ mW}$ .

## Transition LIESST



**Croissance de domaines de spins (LSD)**



# Conditions d'auto-organisation de domaines de spins

Equation maîtresse = équation d'évolution d'un système dynamique,  
écrite en terme de **taux de transition**

$$dn/dt = [1 - n(t)][k_{LH}^{opt} + k_{LH}^{therm}(T, n)] - n(t)[k_{HL}^{opt} + k_{HL}^{therm}(T, n)]$$

= Population × **Taux** - Population × **Taux**  
 (BS) disponible **croissants** (HS) disponible **décroissants**

$n(t)$	population d'états excités (usuellement HS)
$k_{LH}^{opt} = \eta_{LH} I_{LH} \sigma_{LH}$	taux de photo-excitation croissante
$k_{HL}^{opt} = \eta_{HL} I_{HL} \sigma_{HL}$	taux de photo-excitation décroissante
$k_{LH}^{therm}$ $k_{HL}^{therm}$	taux de relaxation f(T,n)

# Conditions d'auto-organisation de domaines de spins

Equation maîtresse = équation d'évolution d'un système dynamique,  
écrite en terme de **taux de transition**

$$dn/dt = [1-n(t)][k_{LH}^{opt} + k_{LH}^{therm}(T, n)] - n(t)[k_{HL}^{opt} + k_{HL}^{therm}(T, n)]$$

$$= \text{Population} \times \text{Taux} - \text{Population} \times \text{Taux}$$

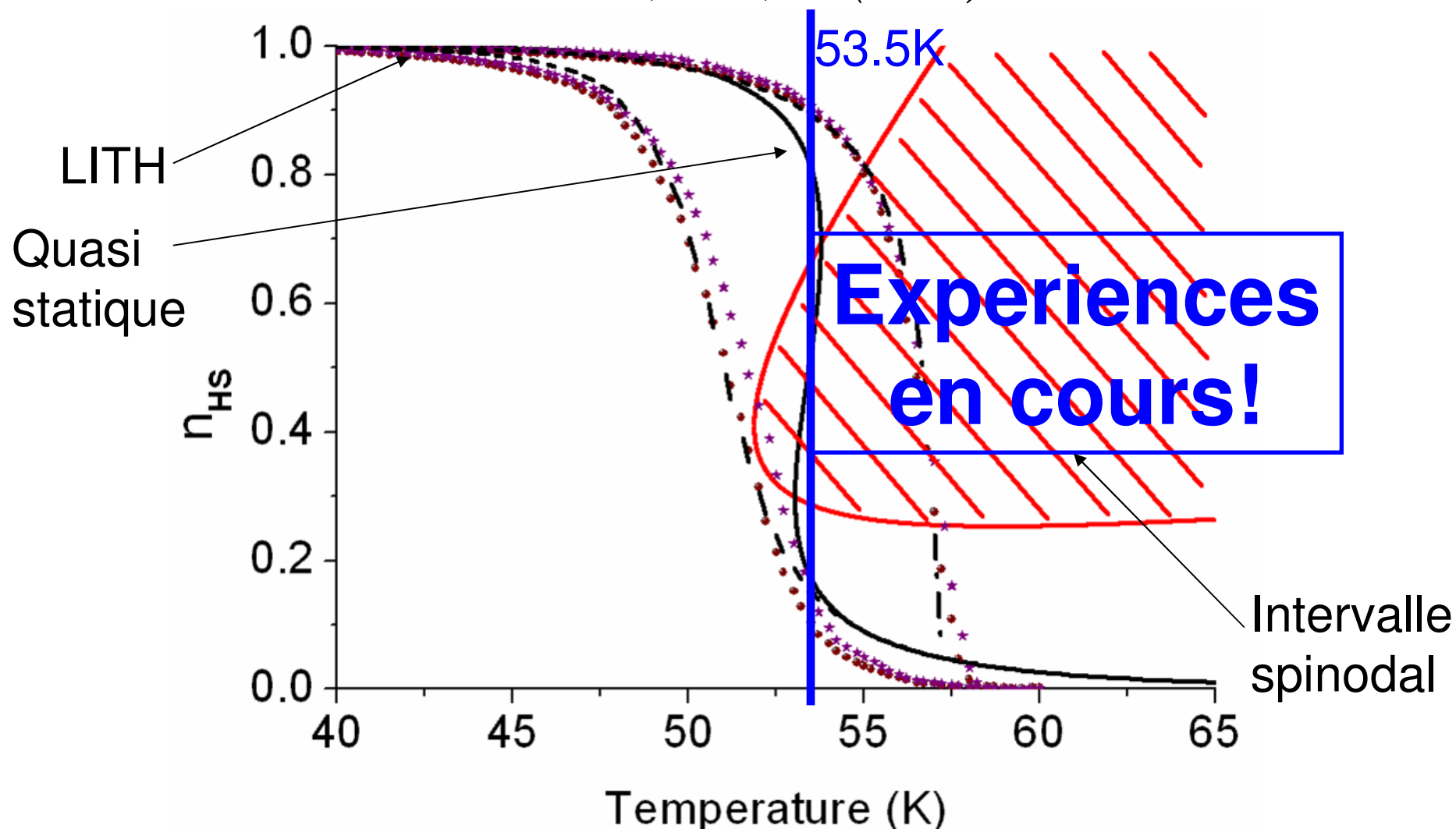
(BS) disponible **croissants** (HS) disponible **décroissants**

+

Potentiel dynamique = direction et vitesse de l'évolution hors équilibre

$$dn / dt = -dU / dn$$

*F. Varret et al, EPL, 77 (2007) 30007*



## En résumé,

---

Les structures nucléaires de l'état fondamental et photo-induit (LIESST) à 2 K de  $\text{Fe}(\text{ptz})_6][\text{BF}_4)_2$  ont été déterminées

Principalement une expansion du noyau  $\text{Fe-N}_6$   
La distance Fe-N a augmenté de 0.21 Å et le volume de la maille élémentaire de 2%

Pour la première fois dans les composés à transition de spin, un caractère progressif du processus de photo-excitation a été mis en évidence.

Un modèle pour déterminer les conditions d'auto-organisation a été développé et les vérifications expérimentales sont en cours

# Collaborations

**Gary McIntyre**

ILL

**Epiphane Codjovi**

**Kamel Boukheddaden**

Gemac – ex LMOV

**C. Hubert**

société ERROL

**Jelena Jestic**

ENSCR