N° ORDRE :
de la thèse

THESE

présentée

DEVANT L'ECOLE POLYTECHNIQUE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Mention : PHYSIQUE

par

David GLIJER

Equipes d'accueil : Laboratoire d'Optique Appliquée, ENSTA-Ecole Polytechnique, Palaiseau.
Groupe Matière Condensée et Matériaux, Campus de Beaulieu, Rennes.

Effets photo-induits coopératifs: du photo-magnétisme sous irradiation continue aux phénomènes ultrarapides - étude par spectroscopie optique et diffraction X.

SOUTENUE le 7 décembre 2006 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

MM.	A. FONTAINE	Professeur, Laboratoire L. Néel, Grenoble	Président
	M. CHERGUI	Professeur, Ecole Polytechnique de Lausanne	Rapporteur
	J-F. LETARD	Chargé de recherche, ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
	A. HAUSER	Professeur, Université de Genève	
	A. ROUSSE	Chargé de recherche, Palaiseau	Directeur
	H. CAILLEAU	Professeur, Université de Rennes 1	Co-directeur



La baie de Cavalière (1906-1907), Henri-Edmond Cross.
Musée de l'Annonciade, Saint-Tropez. France.

« La liberté d'aimer n'est pas moins sacrée que la liberté de penser ».
Victor Hugo.

« L'amitié, c'est ce qui vient au cœur quand on fait ensemble des choses belles et difficiles »
Abbé Pierre.

A mes chers parents,
A ma grand-mère adorée,
A mes amis et amies fidèles et sincères.

Remerciements

Un travail de thèse, au-delà des heures de travail cumulées et de l'angoisse d'obtenir des résultats, constitue bien plus qu'une simple insertion professionnelle dans le monde de la recherche et relève plutôt d'une aventure humaine riche d'apprentissage et de rencontres qui marqueront à jamais pour le reste de la carrière et de la vie. Ainsi au fil des mois, des années, la liste des collègues et amis ayant contribué à ce travail s'est étoffée et j'espère n'oublier personne au passage.

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement l'ensemble des membres du jury, Alain Fontaine, son président, Andréas Hauser, membre du jury et mes rapporteurs Jean-François Létard et Majed Chergui pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'apporter leur expertise.
Je tiens également à remercier, au sein du jury, mon directeur Antoine Rousse pour la confiance qu'il m'a accordée, sa sympathie de chaque instant doublée d'un grand professionnalisme. Je lui suis reconnaissant pour la liberté qu'il m'a laissée dans mon travail ainsi que pour les conseils qu'il a pu me donner. Je tiens vivement à remercier mon co-directeur Hervé Cailleau pour son encadrement au cours de mes trois années de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde au scientifique et à l'homme au contact duquel j'ai énormément appris et aurai aimé en apprendre encore plus. Je lui suis extrêmement reconnaissant concernant son aide dans la rédaction.

Un grand merci à Eric, un homme exceptionnel à la fois sur le plan scientifique et sur le plan humain qui a toujours su trouver les bons mots pour soutenir, encourager et faire sourire. J'ai énormément appris à ces côtés ; je te remercie de l'aura de générosité et d'amitié qui t'entoure et t'honore et j'espère suivre dans la suite de ma carrière ton exemple de réussite familiale (avec ton épouse extraordinaire et tes trois mignonnes petites filles) et professionnelle. Merci aussi pour m'avoir enseigné les rudiments du jeu de fléchettes et du billard au cours des quelques moments de décompression ensemble même si je ne fus pas un élève doué. Cela a toujours été un plaisir de travailler avec toi et espère avoir l'opportunité de continuer dans l'avenir.
Un autre grand merci est réservé à Marylise, une excellente scientifique doublée d'une maman attentionnée qui m'a toujours soutenu et témoigné son aide même lorsque les résultats faisaient défauts. Je te remercie d'avoir toujours su me consacrer le temps nécessaire lors des expériences et apporter des conseils utiles. Ton professionnalisme, ta gentillesse et ta sympathie ont contribué à rendre mes séjours rennais toujours agréables.
Les heures passées ensemble avec les Rennais resteront gravées dans ma mémoire et je vous remercie du plus profond de mon cœur.
Un vif merci à mes collègues et amis, Davide et Nikolay pour les agréables et des fois longs moments passés nocturnement ensemble à essayer d'observer un cliché de diffraction.
Je me souviendrai longtemps de l'émotion provoquée lors de l'observation de nos premières oscillations sur le bismuth après tant d'échecs et d'heures de travail. Que de souvenirs gastronomiques en commun grâce à notre fournisseur officiel de pizzas nocturnes.
Un grand merci au polonais laseriste de l'équipe de Rennes, Maciej pour sa sympathie depuis les expériences à l'ESRF jusqu'à la montée de la chaîne laser à Rennes. Je te souhaite beaucoup de résultats avec ce nouveau laser et aussi beaucoup de bonheur sur le plan personnel.

Je tiens à remercier vivement les directeurs respectifs du Laboratoire d'Optique Appliquée et du GMCM, à savoir successivement Danièle Hulin, Philippe Balcou et Gérard Mourou pour le LOA et Anne Renault pour le Groupe Matière Condensée et Matériaux pour m'accueilli au sein de leurs laboratoires et donné les moyens de mener à bien mes expériences.

Un vif remerciement à mes collègues de couloir et de déjeuner du LOA pour tous nos moments agréables de discussion et de rire passés ensemble : Jo, à qui je souhaite une bonne retraite bien riche et active après une belle carrière scientifique, merci pour tout et ravi de t'avoir connu, Olivier un ami si sympathique et toujours plein de bons conseils, Karsten si sympathique et compétent. Merci à Thierry pour son aide toujours précieuse en électronique et sa sympathie. Merci à Gilles et Laura pour leur travail effectué en salle rouge pour toujours me donner au mieux un faisceau de qualité. Beaucoup de disponibilité et de professionnalisme. Et de sympathie ce qui n'enlève rien. Un grand merci à Fatima, Alain du LOA pour leur amitié et sympathie à chaque instant qui ont toujours contribué à rendre les problèmes informatiques agréables. Vous me manquerez. Je remercie beaucoup Charly et Michaël pour toutes les pièces mécaniques réalisées et ceci toujours dans la sympathie et la bonne humeur. Au combien leur aide fut importante et je leur dois beaucoup. Merci pour votre soutien.

Une bonne continuation au reste des membres du groupe PXF et beaucoup de beaux résultats dans la bonne humeur. Une mention spéciale à Thomas avec qui j'ai partagé des moments agréables de complicité et merci d'avoir pris soin du bureau lors de mes nombreuses absences. Je te souhaite de beaux résultats et beaucoup de bonheur.

Je tiens à remercier vivement Philippe Rabiller, Bertrand Toudic, Brice Arnaud, Denis Morineau pour leur accueil et leur sympathie de chaque instant et à travers eux l'ensemble des membres de l'équipe moléculaire du GMCM. J'adresse un grand merci à Jean-Claude Ammeline et Loic Toupet pour leur aide constante dans le cadre de mes expériences et leur sympathie.

Que dire aussi du secrétariat du LOA avec Dolorès, toujours là pour moi et qui m'a tant soutenu, Cathy toujours gentille, Patricia toujours souriante et efficace, Sandrine toujours prête, Régis toujours disponible et un bisou à Octavie même si elle n'est plus membre du LOA…Je vous embrasse toutes et vous allez me manquer.
Je remercie chaleureusement Michèle et Christèle pour leur sympathie et les moments agréables passés lors de mes visites au secrétariat du GMCM. Merci pour votre efficacité et votre bonne humeur. Bonne et dynamique retraite pour toi Michèle et tous mes vœux de bonheur.

Un grand merci à Johann, Nicolas, Yvelin mes amis thésards de Rennes pour leur soutien, leur complicité, leur joie de vivre. Mention spéciale à Ela, mon homonyme en date de naissance qui m'a toujours soutenu et aidé même dans les moments les plus difficiles. Soyez assurés de mon amitié et bonne continuation à tous.
J'adresse tous mes voeux de réussite aux thésards du LOA : Valéria toujours sympathique et souriante, Félicie et un vif merci pour ses bons gâteaux, Guillaume à qui je souhaite de beaux clichés de diffraction d'électrons.
Un grand merci à mes amis du LOA pour leur soutien et les petits moments passés ensemble malgré nos emplois du temps chargés : Amandine, à qui je souhaite tout le meilleur du monde,

Grégoire, un ami et un vrai qui m'a toujours soutenu, Aurélie une fille formidable, Laura, une amie au grand cœur et adorable, Olga toujours souriante et sympathique, Constance pour sa sympathie….

Merci à l'ensemble des personnels du LOA en particulier à Yann-Antoine Gauduel et du GMCM.

Je tiens à remercier Michaël Wulff et tous les membres de la ligne ID09B pour leur chaleureux accueil et leur concours de chaque instant lors de nos séjours à Grenoble.

J'adresse un vif remerciement à Shin-Ya Koshihara pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions au Japon pour réaliser des expériences. Cela a été un grand honneur de collaborer avec lui. Je remercie également Shin-Ichi Adachi et à travers lui l'ensemble de l'équipe du KEK pour leur accueil et collaboration lors des expériences. Mention spéciale à Laurent Guérin et Matthieu Chollet que je remercie et à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leur vie professionnelle et privée au Japon.

Je remercie Michael Meyer et Denis Cubaynes pour leur confiance et leur sympathie.

Mais l'équilibre n'aurait pas été complet sans le soutien indéfectible de mes amis de longue date et que j'ai négligé pour certains tout au long de ces mois, Sébastien, un ami fidèle et extraordinaire, Akim mon mentor qui m'a apporté un complément littéraire, musical indispensable et dont les pointes d'humour ont su agrémenter mes longues nuits de travail …(merci mon ami), Patrick un soutien indispensable, Hervé, Gaëtan, Christophe, Laure, Mélanie, Valérie, Vanessa, Nathalie, Patrice, Alexandre, Misha, Stéphane, Cédric, Sylvie, Anna, Alexandra pour leur amitié et les bons moments partagés.
Une mention spéciale à mon ami et colocataire Vincent pour son amitié et son soutien de chaque instant. Merci pour tout ce que tu m'as apporté et sois assuré de mon indéfectible amitié. Je te dois aussi beaucoup dans cette réussite.
Un grand merci à mes amis Débora et Bruno pour leur gentillesse et leur soutien et à qui je souhaite tout le bonheur du monde.
Merci à Nelly et André pour leur amitié et leur soutien depuis de nombreuses années, vous qui avez suivi les différentes étapes de mon parcours. Je n'oublierai jamais ce que vous avez pu faire pour moi.
Merci à Marie-Christine, François, Michèle, Jean pour leur amitié et leur soutien.
Merci à Virginie et Stéphanie pour avoir supporté l'éloignement les voyages la distance et pour votre amour.

Mais tout ce chemin n'aurait pas été possible sans l'amour de ma famille, de ma grand-mère adorée qui m'a toujours soutenue depuis le berceau et que j'aime tant, de mon grand-père qui, même s'il n'est plus là restera à jamais dans mon cœur, de mon parrain et de ma marraine, de mes cousins, cousines, proches mais surtout des deux êtres à qui je dois beaucoup dans cette réussite : mes parents. Les mots me manquent pour décrire au combien je vous suis reconnaissant de m'avoir toujours épaulé, aimé, aidé dans toutes les situations par lesquelles nous avons pu passer. Je saisis donc l'occasion pour vous dire au combien je vous aime et suis fier de vous et que sans vous je ne serai pas l'homme que je suis aujourd'hui. Encore merci du plus profond de mon cœur et je vous dédie ce manuscrit.

Merci à tous ceux qui ont suivi de près ou de loin cette aventure.

Table des Matières

Introduction Générale 1

Introduction : transitions de phase et diffraction X ultrarapide 7

1. **Transitions de phase à l'équilibre thermodynamique** 9
   1.1. Point de vue thermodynamique 11
   1.2. Théorie de Landau 13
   1.3. Mécanisme des transitions de phase structurales 18
   1.4. Modèle d'Ising : approche physique de la transition de spin 19
2. **Transitions de phase photo-induites** 22
   2.1. Présentation générale 22
   2.2. Transitions de phase photo-stationnaires 24
   2.3. Transitions de phase induites par un pulse laser ultra-court 27
3. **Comment avoir des informations sur ces dynamiques :quand l'ultrarapide rencontre les X** 31
4. **Sources X pulsées ultrarapides** 34
   4.1. Les sources plasma générées par laser 34
      4.1.1. Principe 34
      4.1.2. Avantages et inconvénients des sources laser plasma 36
   4.2. Les sources X générées par le rayonnement synchrotron 37
      4.2.1. Principe du découpage de paquets d'électrons 37
      4.2.2. Les sources de diffusion Thomson 39
   4.3. Comparaison entre les propriétés des différentes voies de génération X 40
   4.4. La source idéale 42

Commutation de spin thermo- et photo-induite dans le système [Fe(DPEA)(NCS)$_2$] :études optique, magnétique et structurale 45

1. **La transition de spin** 48
   1.1. Théorie du champ de ligand 48
   1.2. Transition de spin et perturbation extérieure 51
   1.3. Influence de l'excitation laser sur la transition de spin et effet LIESST 54
2. **Commutation de spin dans le composé Fe(DPEA)(NCS)$_2$** 57
   2.1. Structure du complexe Fe(DPEA)(NCS)$_2$ 58
   2.2. Etude structurale en température du complexe Fe(DPEA)(NCS)$_2$ 61
      2.2.1. Evolution des paramètres de maille 61
      2.2.2. Analyse des structures à 18 K, 78 K, 150 K et 295 K 63

2.3. **Etude de la commutation de spin photo-induite par différentes techniques** 66
2.3.1. Etude par diffraction X sous irradiation laser à 78 K 66
2.3.2. Expérience de réflectivité à l'hélium 72
2.3.3. Mesure de photo-magnétisme 74
2.3.4. Etude cinétique de la relaxation 76
2.3.5. Etude structurale à 18 K sous irradiation laser à 808 nm 78
2.4. **Conclusions et ouvertures** 83

Mesures optiques et diffraction de rayons X ultrarapides sur un composé moléculaire à transfert de charge $(EDOTTF)_2PF_6$ 85

1. **Dispositifs expérimentaux** 87
1.1. Schéma optique 87
1.2. Détection 90
1.2.1. Détection synchrone 90
1.2.2. Validation du système de détection mis en place 93
1.3 Mise en place d'un amplificateur paramétrique au LOA 96
1.3.1. Quelques éléments théoriques-Optique non linéaire du deuxième ordre 97
1.3.2. Réalisation expérimentale de l'amplificateur paramétrique optique 100

2. **Investigations optiques et structurales résolues en temps de la transition de phase métal-isolant photo-induite ultrarapide dans une famille de composés à transfert de charge : $(EDOTTF)_2PF_6$** 103

2.1. **Présentation rapide de l'échantillon** 104
2.1.1. Molécule et structure 104
2.1.2. La transition métal-isolant 105
2.1.3. Effet photo-induit dans le composé $(EDOTTF)_2PF_6$ 106
2.2. **Etude cristallographique à l'équilibre thermodynamique** 109
2.3. **Expériences optiques résolues en temps menées sur la chaîne laser de la ligne ID09B** 112
2.3.1. Conditions expérimentales et environnement échantillon 113
2.3.2. Résultats obtenus 116
2.4. **Etude par diffraction X résolue en temps de la transition photo-induite isolant-métal** 120
2.4.1. Principe de la diffraction X résolue en temps sur la ligne ID09B 121
2.4.2. Résultats obtenus sur le composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ et discussions 123

Nouvelles voies d'expériences sur le composé à transfert de charge prototype : le TTF-CA 136

1. **Introduction au composé à transfert de charge modèle : le TTF-CA** 138
1.1. La transition neutre-ionique thermique dans le TTF-CA 138
1.2. La transition photo-induite dans le TTF-CA 142

1.2.1. Effets photo-induits et optique temporelle 142
1.2.2. Etudes antérieures réalisées en diffraction X résolue en temps sur le TTF-CA 145
2. **Nouvelles expériences menées sur le TTF-CA en diffraction à l'échelle ps** 147
2.1. Transition photo-induite de neutre à ionique étudiée sur la ligne NW2 (KEK) 148
2.2. Expérience de diffusion diffuse résolue en temps sur la nouvelle ligne NW14 153
2.2.1. Conditions expérimentales 151
2.2.2. Diffusion diffuse en statique 152
2.2.3. Diffusion diffuse en dynamique 154
2.2.4. Conclusion sur la diffusion diffuse 157
3. **Diffraction résolue en temps à l'échelle femtoseconde au LOA** 158
3.1. Description du dispositif de diffraction X femtoseconde mis en place au LOA 159
3.1.1. Le diffractomètre 4 cercles commercial Xcalibur 159
3.1.2. Le système optique et technique mis en place 161
3.1.3. Stratégie d'étude en diffraction X résolue en temps 168
3.3. Premiers résultats obtenus avec la source femtoseconde 172
3.3.1. Faisabilité des expériences 172
3.3.2. Présentation des résultats préliminaires obtenus 174
4. **Conclusions sur le chapitre** 179

Conclusion générale et perspectives 184

Annexes 190

Bibliographie et références 211

INTRODUCTION GENERALE

Pouvoir changer les propriétés physiques d'un matériau (magnétiques, diélectriques, conduction…) par l'application d'une lumière pulsée ou continue constitue un nouvel enjeu scientifique et technologique. Il s'agit en quelque sorte de forcer les molécules d'un composé à marcher et à se transformer de concert, c'est à dire de réaliser à l'échelle macroscopique du matériau ce qui est fait à l'échelle d'une molécule en femtochimie, en tirant profit des interactions coopératives entre molécules constitutives du solide. Certains complexes moléculaires présentent déjà cette caractéristique de pouvoir commuter de façon coopérative l'état des molécules (charge, spin…) par photo-irradiation. Ceci ouvre donc de nouveaux champs d'investigation dans le domaine de l'inscription ou de la lecture ultrarapide de l'information dans les matériaux, ainsi que dans le domaine des télécommunications optiques, du fait que l'absorption de photons peut induire un nouvel ordre électronique et structural auto-organisé. Les développements expérimentaux et conceptuels couplés à la synthèse de nouveaux matériaux permettront la conception de composés « intelligents » avec des réponses pouvant être ultra-rapides et aux propriétés utilisables dans des dispositifs adressables optiquement.

Ces transformations de phase photo-induites conduisent à un changement des propriétés physiques du matériau sur des échelles de temps qui peuvent être ultra-courtes. La durée de vie de l'état physique métastable photo-induit est très variable, allant de quelques centaines de femtosecondes à plusieurs mois. Les phénomènes à dynamique lente sont observés typiquement dans les systèmes à transition de spin. Dans ces composés photo-actifs prototypes, il est possible de commuter entre un état bas spin et un état haut spin à l'aide d'une excitation lumineuse continue en générant des états métastables photo-induits de longue durée de vie à basse température. Les changements d'état électronique sont piégés par une relaxation structurale importante qui peut être étudiée par diffraction de rayons X sur un diffractomètre conventionnel et ceci sera illustré par un exemple dans le chapitre II de ce manuscrit.

La physique est très différente lorsque les processus sont induits par un pulse laser ultra-court (de quelques dizaines de femtosecondes). En effet, cette durée est plus petite que l'échelle de temps typique des mouvements atomiques et des processus non thermiques se produisent alors. Deux cas limites sont aujourd'hui discutés pour expliquer la photo-commutation ultrarapide :

• une excitation de l'état électronique délocalisée sur tout le volume irradié (fonction de la longueur de pénétration de la longueur d'onde excitatrice). Le changement d'état électronique modifie la position d'équilibre des atomes dans le réseau, ce qui conduit à un

mouvement collectif cohérent des atomes, pouvant faire basculer le système en quelques picosecondes typiquement (cas du composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ abordé dans le chapitre III).
• une excitation plus localisée pouvant conduire à la formation de clusters pour s'étendre ensuite macroscopiquement. L'échelle de temps de ce second cas limite est typiquement de quelques dizaines ou centaines de picosecondes car un mouvement de parois de domaines est impliqué (cas du TTF-CA abordé dans le chapitre IV).

Les expériences de diffraction de rayons X ont largement contribué à la compréhension des phénomènes physiques intervenant lors des transitions de phase structurales à l'équilibre thermique et offrent une image globale des changements structuraux. Les sources continues de rayons X (tube X, anode tournante, synchrotrons..) permettent d'apporter des réponses fondamentales lors d'études de dynamique lente. Les possibilités nouvelles offertes par la diffraction des rayons X résolue en temps à des échelles allant de 100 picosecondes (sources synchrotrons de troisième génération : ESRF (Grenoble), KEK (Tsukuba)) à la centaine de femtoseconde (sources laser plasma telles que celle développée au Laboratoire d'Optique Appliquée et utilisée dans le cadre de ce travail) ouvrent une ère nouvelle pour sonder les propriétés dynamiques de la matière et observer des états transitoires sur ces échelles de temps (l'échelle de temps des mouvements atomiques étant atteinte). Outre la détermination de la nature de la phase photo-induite dans l'état métastable, l'étude des effets précurseurs est aussi possible (formation et propagation de nanodomaines, excitations de phonons cohérents exposées dans les chapitres III et IV).

Le travail effectué dans le cadre de ma thèse sur les transformations ultra-rapides a été multiple : d'une part, il a consisté en une partie technique de mise en place de dispositifs expérimentaux (spectroscopie optique pompe sonde, amplificateur paramétrique optique, montage de diffraction X femtoseconde…) et, d'autre part, il a porté sur l'étude des effets photo-induits coopératifs observés dans différents composés par mesures optiques et de diffraction de rayons X résolues en temps (LOA, ESRF, KEK) et par utilisation de source X conventionnelle (GMCM, Rennes).

Le premier chapitre de ma thèse est divisé en deux partie : la première partie introduit le concept de transition de phase photo-induite (générée par irradiation laser) après un bref rappel de notions concernant les transitions de phase à l'équilibre thermodynamique. Compte tenu des différentes méthodes de diffraction X résolue en temps utilisées dans le cadre de ma

thèse, la deuxième partie dresse un état de l'art en matière de diffraction X ultrarapide développée sur les sources laser plasma et autour du rayonnement synchrotron.

Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux. Le chapitre II est consacré à l'étude structurale de la transition de spin dans le composé $Fe(DPEA)(NCS)_2$ induite en température ainsi qu'aux effets photo-induits mis en évidence dans ce complexe. Mon étude du photo-magnétisme dans ce nouveau matériau a été menée en couplant différentes techniques.

Le chapitre III rassemble toutes les études que j'ai pu réaliser sur le composé $(EDOTTF)_2PF_6$ par spectroscopie optique ultrarapide et par diffraction de rayons X résolue en temps. Enfin, les résultats expérimentaux concernant le complexe à transfert de charge prototype TTF-CA sont développées au chapitre IV. Les améliorations récentes en terme de diffraction résolue en temps, en particulier au KEK à Tsukuba, permettent l'investigation des effets locaux qui sont des effets précurseurs différents des effets cohérents. Ces transformations locales avec un ordre à courte distance ont été mises en évidence par diffusion diffuse résolue en temps dans le TTF-CA. Ces études de diffusion diffuse ont montré que les mécanismes dans le domaine temporel sont tout à fait similaires aux mécanismes associés à la transition de phase en température (formation d'excitations locales puis mise en ordre ferroélectrique).

L'étude de la commutation ultra-rapide de matériaux moléculaires ouvre de nouvelles perspectives fascinantes. Le couplage entre expériences optiques et X ajoute un rôle fondamental et les développements des expériences X aux temps courts vont connaître des études nouvelles dans un futur proche dans le cadre de projets de grande ampleur (synchrotron SOLEIL, nouvelles sources FEL (laser à électrons libres),…). Ces expériences se développeront autour de techniques mises en place aujourd'hui.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE : TRANSITIONS DE PHASE ET DIFFRACTION X ULTRARAPIDE

La plupart des matériaux peuvent exister sous différentes phases qui possèdent des propriétés macroscopiques différentes. Une transition de phase est une transformation du système entre deux phases provoquée par la variation d'un paramètre extérieur tel que la température, la pression, l'intensité d'un champ magnétique (à l'équilibre) ou même désormais la lumière (hors équilibre). Elle correspond à un changement des propriétés du système telle que:

- la transformation d'un composé comme la fusion, sublimation…
- le changement de comportement magnétique d'un composé : de ferromagnétique à paramagnétique au point de Curie, de non magnétique à magnétique pour une transition de spin, …
- un réarrangement structural du réseau cristallin
- la condensation quantique de fluides bosoniques en condensat de Bose-Einstein,
- …

Cette première partie va permettre de présenter les éléments essentiels de la physique des transitions de phase à l'équilibre thermique puis d'introduire les transitions de phase photo-induites qui ouvrent de nouvelles perspectives. Enfin, le contexte actuel du développement de la diffraction X ultrarapide, qui offre des opportunités exceptionnelles pour observer de façon directe une transformation structurale induite par un pulse laser, sera discuté.

1. Transitions de phase à l'équilibre thermodynamique.

1.1. Point de vue thermodynamique.

Thermodynamiquement, si deux phases d'un matériau coexistent à une température T et à une pression P, leurs potentiels chimiques sont égaux, $\mu_1(T,P)= \mu_2(T,P)$, ce qui représente la condition générale d'équilibre pour deux phases d'un matériau qui échangent des particules.

L'enthalpie libre de Gibbs pour un matériau qui coexiste dans des phases multiples, chacune identifiée par l'indice j s'écrit :

$$G = \sum_j \mu_j n_j$$

où n_j est le nombre de moles de phase j et μ_j est le potentiel chimique par mole de phase j avec

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}}$$

La condition de coexistence, ou d'équilibre, entre deux phases i et j $\mu_i=\mu_j$ s'exprime donc comme :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Au cours d'une transition de phase, l'enthalpie libre d'un solide G reste continue mais des quantités thermodynamiques telles que l'entropie, le volume, la chaleur spécifique peuvent présenter des changements discontinus. L'ordre d'une transition de phase fut décrit pour la première fois par Ehrenfest (Ehrenfest (**1933**)) : « Dans une transition d'ordre n, les dérivées nième et de niveau supérieur de l'enthalpie libre en fonction des variables thermodynamiques P et T présentent des discontinuités. », en se basant sur le degré de non-analyticité. Les transitions de phases ont lieu lorsque l'enthalpie libre G d'un système n'est pas une fonction analytique (par exemple non-dérivable) pour certaines variables thermodynamiques. Cette non-analyticité provient du fait qu'un nombre extrêmement grand de particules interagissent (limite thermodynamique); ceci n'apparaît pas lorsque les systèmes sont trop petits. La notion de coopérativité, basée sur les interactions entre atomes ou molécules est une notion clef dans l'étude des transitions de phase.

Les *transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée première selon une des variables thermodynamiques de l'enthalpie libre est discontinue (présence d'un "saut" dans cette dérivée). En utilisant une relation thermodynamique différentielle pour un système ouvert comprenant N particules $dG=-SdT+VdP+\mu dN$, il est possible d'écrire, dans le cadre d'une transition de phase de premier ordre entre une phase I et une phase II, les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)^{I}_{T,n_I,n_{II}} - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)^{II}_{T,n_I,n_{II}} = V^I - V^{II} = \Delta V$$

et

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^{I}_{P,n_I,n_{II}} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^{II}_{P,n_I,n_{II}} = S^I - S^{II} = \Delta S$$

Ainsi, dans le cas des transitions du premier ordre, des discontinuités interviennent donc sur le volume (dérivée à l'ordre 1 de l'enthalpie libre : $V= (\partial G/\partial P)_T$) et sur l'entropie (dérivée à l'ordre 1 de l'enthalpie libre : $S=-(\partial G/\partial T)_P$,) comme le montre la figure 1.1 mais aussi sur l'enthalpie H et la fonction U.

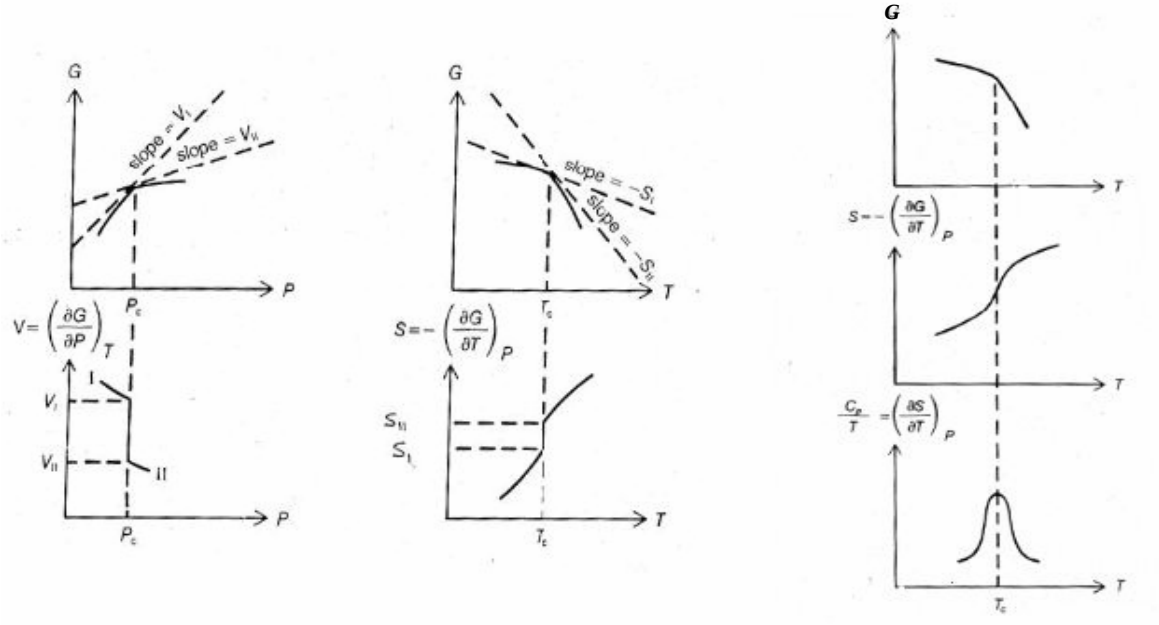


Figure 1.1 : Comportement typique de l'enthalpie libre de Gibbs lors d'une transition de phase du premier ordre(discontinue)(gauche) et d'une transition de phase du second ordre (continue)(droite).

Les *transitions du deuxième ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée seconde selon une des variables thermodynamiques de l'enthalpie libre n'est pas continue. Les dérivées premières de l'enthalpie libre G sont continues. Il n'y a donc ni discontinuité du volume ni de l'entropie lors d'une telle transition ($\Delta V=\Delta S=0$). Par contre, il y a discontinuité sur les dérivées secondes de G et donc on observe des sauts à la transition sur des quantités comme la

compressibilité, $\alpha=(1/V)(\partial V/\partial T)_P=\{(1/V)[\partial/\partial T(\partial G/\partial P)_T]_P\}$et également la capacité calorifique $C_P=[T(\partial S/\partial T)_P]=[-T(\partial^2 G/\partial T^2]_P$ (figure 1.1).

Un exemple caractéristique de transition de phase du second ordre est donné par la transition ferromagnétique-paramagnétique : la dérivée première de l'énergie libre par rapport au champ magnétique est l'aimantation, la dérivée seconde est la susceptibilité magnétique.

La transition liquide/gaz est un exemple typique de transition de phase du premier ordre ne présentant pas de changement de symétrie, représentée sur la figure 1.2 dans les plans (Température, Pression) et (Volume, Pression).

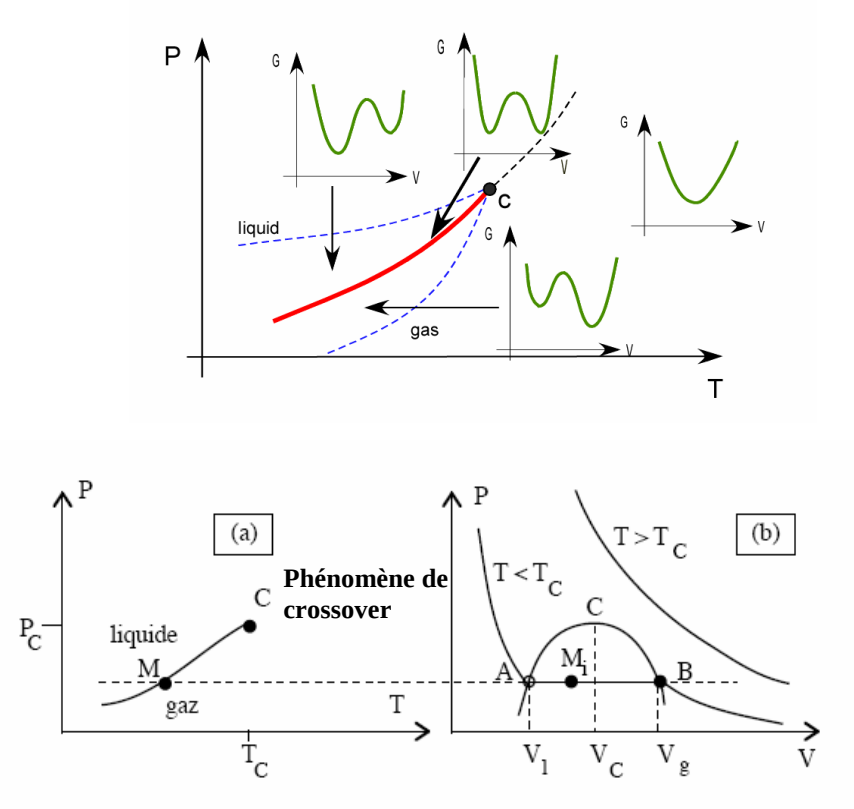


Figure 1.2 : Diagramme de phase et évolution de l'enthalpie libre dans le plan (T,P) et isothermes (b). La courbe en rouge (figure du haut) ou en noir de la figure a) représente les points (P_0,T_0) auxquels la transition liquide-gaz d'un corps pur est observée. Les courbes en pointillé bleu représentent les lignes de métastabilité. Le liquide et la vapeur coexistent, chacune des phases ayant des caractéristiques intrinsèques identiques à celles qu'elle possède en l'absence de l'autre à T_0 et P_0 considérées. Le point C représente le point critique pour la transition liquide-gaz, au-delà duquel il n'existe plus de transition de phase mais un phénomène de crossover.

Par chauffage à pression constante pour une température inférieure à la température critique Tc, le liquide voit son volume augmenter et commence à bouillir ; dès lors la température devient constante (point M) pendant que la proportion de gaz augmente et que le volume en fait autant. Quand tout le liquide s'est transformé en gaz, la température

recommence à croître. Dans tout le régime de coexistence, le mélange liquide+vapeur reste au point M : ce point unique représente le système dans toutes les étapes de coexistence, pendant que la fraction volumique de gaz augmente de 0 à 1. En un tel point M, la transition entre les phases liquide et gazeuse présente bien trois aspects caractéristiques d'une transition du premier ordre :

- il y a coexistence de deux phases distinctes, parfaitement identifiables.
- la transition s'accompagne d'une variation d'entropie et d'un échange de chaleur (chaleur latente de transformation). A température et pression constantes, il faut fournir de la chaleur à un liquide pour le transformer en gaz.
- il existe des états métastables observables à l'intérieur des limites de métastabilité : liquide surchauffé ou vapeur sur-saturée.

Ces états métastables correspondent aux minima locaux que l'on observe sur les courbes représentant l'allure du potentiel thermodynamique G en fonction du volume à pression constante (figure 1.2 en haut). Les états stables correspondent au minimum absolu du potentiel tandis que les maxima entre les différents minima correspondent à des états instables. Au-delà du point critique C, le passage liquide-gaz s'effectue continûment. Pour une telle température, il n'y a qu'un seul état de la matière (et un seul minimum du potentiel). Il ne saurait donc y avoir de transition de phase et on parle de phénomène de crossover.

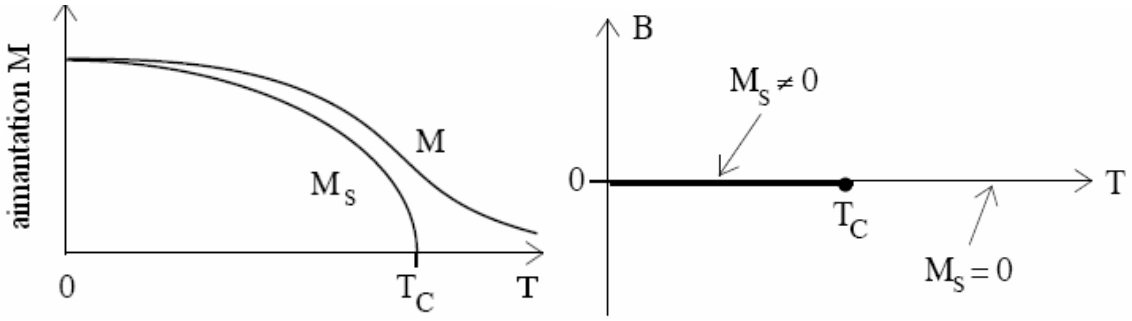


Figure 1.3 : Variation en fonction de la température de l'aimantation M (à champ fixé fini) et de l'aimantation spontanée M_S (gauche). Diagramme de phase d'un corps ferromagnétique (droite). Le segment [0, Tc] en trait gras constitue la ligne de transition.

En fait, comme la figure 1.3 l'illustre, le comportement thermodynamique de la transition liquide–gaz est analogue à celui de la transition magnétique (le champ magnétique jouant le rôle de la pression). La ligne de transition en trait gras est le domaine où, bien que le champ appliqué soit nul, l'aimantation spontanée moyenne M_S est différente de zéro. Le chemin suivi par rapport à la ligne de transition est alors important. Ainsi on retrouve une transition du premier ordre lorsque l'on franchit la ligne de transition en faisant varier le

champ magnétique pour $T < T_c$ (discontinuité de l'aimantation spontanée qui change de signe sans passer par zéro). Au-delà de T_c, l'aimantation est nulle en absence de champ (phase paramagnétique). De plus, les lois d'échelle décrivant la variation des grandeurs physiques au voisinage du point critique sont les mêmes pour des transitions de nature apparemment très différentes, c'est à dire que l'on a un comportement universel, alors que les températures de transition dépendant de la nature et de la grandeur des interactions, varient d'un système à l'autre.

1.2. Théorie de Landau.

Nous venons de voir que les phases avant et après transition peuvent présenter des symétries différentes. La présence ou l'absence d'une rupture de symétrie est important pour le comportement des transitions de phase.

Considérons par exemple la transition entre un fluide (liquide ou gaz) et un solide cristallin. Alors que la transition entre la phase liquide et la phase gazeuse s'arrête au point critique, la ligne de transition entre les phases liquide et solide est illimitée (figure 1.4).

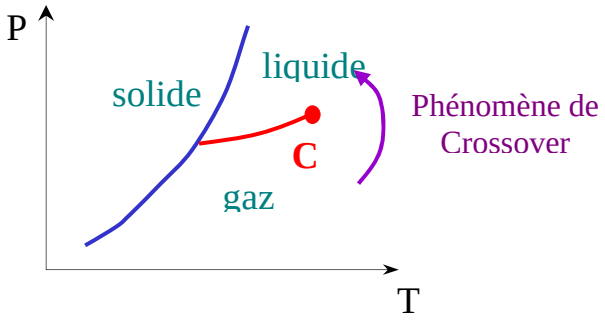


Figure 1.4 : Diagramme de phase et phénomène de crossover.

La raison profonde de cette différence tient à la notion d'ordre, au sens géométrique du terme. Le fluide est composé de molécules arrangées de manière désordonnée mais homogène et possède une symétrie continue : chaque point dans le fluide a les mêmes propriétés que n'importe quel autre point. Le solide cristallin est par contre fait d'atomes arrangés selon un réseau. Ce réseau est hétérogène et anisotrope : les propriétés varient grandement d'un point à un autre, et selon les directions considérées, mais sont périodiques. La transition ferromagnétique est un autre exemple d'une transition brisant la symétrie ; il s'agit dans ce cas de la symétrie des courants électriques et des lignes de champ magnétique. Cette symétrie est

brisée par la formation de domaines magnétiques contenant des moments magnétiques alignés. Chaque domaine a un champ magnétique pointant dans une direction fixée choisie spontanément pendant la transition de phase. On parle de « symétrie de haut et bas », ou de « symétrie d'inversion du temps » car les courants électriques inversent leur direction quand le sens du temps est inversé.

Pour décrire d'un point de vue phénoménologique la présence ou l'absence d'une brisure de symétrie, Landau développa une théorie (Landau (**1958**)) introduisant la notion de paramètre d'ordre η qui est nul dans la phase de haute symétrie (phase haute température) et qui devient non nul dans la phase de basse symétrie (phase basse température). η est une mesure de l'ordre résultant d'une transition de phase et représente de combien la densité (électronique, de spin,…) dans la phase moins symétrique (en dessous de Tc) diffère de celle de la phase de plus haute symétrie. Ainsi, la densité de probabilité ρ, décrivant la structure cristalline dans les deux phases s'exprime en fonction d'un paramètre $\Delta\rho$ proportionnel au paramètre d'ordre η :

$$\boldsymbol{\rho = \rho_0 + \Delta\rho}$$

avec ρ_0 est totalement symétrique en respect avec la phase de haute symétrie et $\Delta\rho$ traduit l'abaissement de symétrie de la phase de basse symétrie et est non nul uniquement dans la phase de basse symétrie et est proportionnel au paramètre d'ordre η associé à la brisure de symétrie ($\Delta\rho = 0$ isostructure).

Ce paramètre d'ordre η peut correspondre par exemple à une polarisation ou à une aimantation macroscopique, et au niveau microscopique au déplacement des atomes ou à une différence de concentration sur un site. En général, les transitions de phase structurales sont associées à un changement de groupe d'espace traduisant une brisure de symétrie mais sans changement drastique de ρ_0. Cependant, les paramètres d'ordre peuvent aussi être définis pour des transitions qui ne rompent pas la symétrie et qui se manifestent par un changement discontinu de ρ_0 (transition de spin, transition de Mott métal-isolant,…). Cette quantité totalement symétrique peut servir à définir un paramètre d'ordre de la même manière que la densité dans la transition de phase liquide-gaz. Aussi longtemps qu'un saut est observé sur le paramètre totalement symétrique, une transition de phase se produit. Lorsque l'on n'observe plus de saut sur ce paramètre, il ne s'agit plus alors d'une transition de phase mais d'un phénomène de crossover comme c'est le cas au-delà du point critique C entre gaz et liquide dans le diagramme de phase solide-liquide-gaz (figure 1.4).

Il est bien connu que cette théorie de Landau s'applique à des changements de phase du second ordre ou continus, mais il existe aussi des généralisations à ceux du premier ordre. On

peut alors développer le potentiel thermodynamique Φ à considérer (par exemple l'enthalpie libre G) en fonction des puissances de η. Je présente l'exemple d'un paramètre d'ordre à une dimension en supposant que Φ (η)=Φ (-η) par symétrie d'où la disparition des termes d'ordre impair :

$$\Phi(\eta) = 1/2\ A\ (T-Tc)\ \eta^2 + 1/4\ B\ \eta^4 + 1/6\ C\ \eta^6 + \ldots$$

avec η le paramètre d'ordre et Φ le potentiel thermodynamique.

Equation1 : Développement de Landau du potentiel thermodynamique.

L'enthalpie libre possède un minimum stable η_0 si la dérivée première de G par rapport à η est nulle et si la dérivée seconde de l'enthalpie libre par rapport à η est positive. On dérive Φ par rapport à η pour trouver les valeurs de η correspondant à un état d'équilibre.

Or dans la relation, A et C sont des constantes positives mais B est aussi une constante. Deux cas sont à distinguer selon le signe de la constante B :

• Premier cas : B est positif et dans ce cas le développement de la fonction Φ peut être réduit aux trois premiers termes comme suit :

$$\phi(T, P, \eta) = \phi_0(T, P) + \tfrac{1}{2}\ A(T-Tc)\eta^2 + \tfrac{1}{4}\ B\eta^4 + o(\eta^6)$$

L'évolution de η_0 est continue et les deux phases ne peuvent coexister :

$$\eta_0 = 0 \text{ si } T > Tc$$

$$\eta_0 = \pm\sqrt{(A/B \times (Tc-T))} \quad \text{si } T < Tc$$

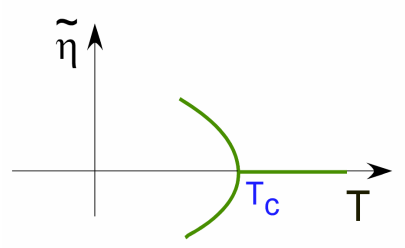


Figure 1.5 : Evolution du paramètre d'ordre en fonction de la température.

La transition de phase se produit continûment à la température Tc comme en témoigne les schémas suivants (figures 1.5et 1.6) :

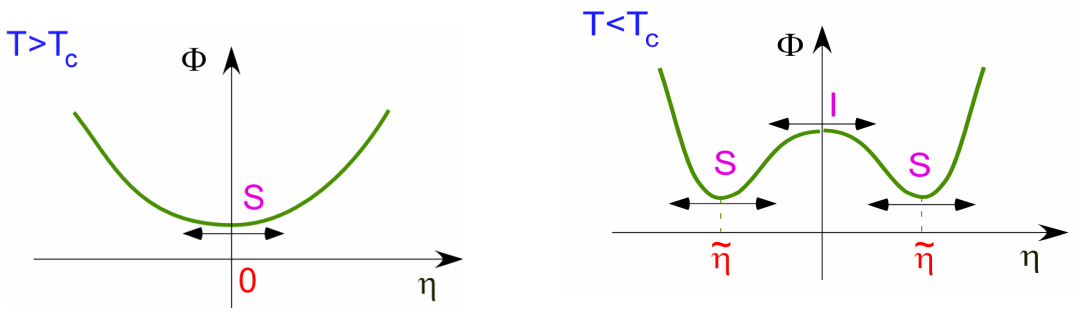


Figure 1.6: Transition structurale du second ordre.

Les fonctions réponses, c'est-à-dire les dérivées secondes de G présentent une discontinuité à Tc. Des transitions de phase continues de ce type sont appelées transitions de phase du second ordre. Suivant la valeur de T, on aboutit à deux situations différentes :

- si **T > Tc**, l'énergie libre a un seul minimum comme représenté sur la figure 1.6 gauche.
- si **T < Tc**, on observe deux minima comme le montre la figure 1.6 droite. Une telle situation décrit la phase avec brisure de symétrie. L'existence de deux états stables pour l'énergie libre résulte de la symétrie du problème.

• Deuxième cas : B est négatif et dans ce cas le développement de la fonction Φ doit aller jusqu'à l'ordre 6 du développement:

$$\phi(T, P, \eta) = \phi_0(T, P) + \tfrac{1}{2} A(T-Tc)\eta^2 + \tfrac{1}{4} B\eta^4 + 1/6\, C\eta^6 + O(\eta^8)$$

La transition de phase se produit de façon discontinue à la température T_0>Tc comme en témoigne la figure 1.7:

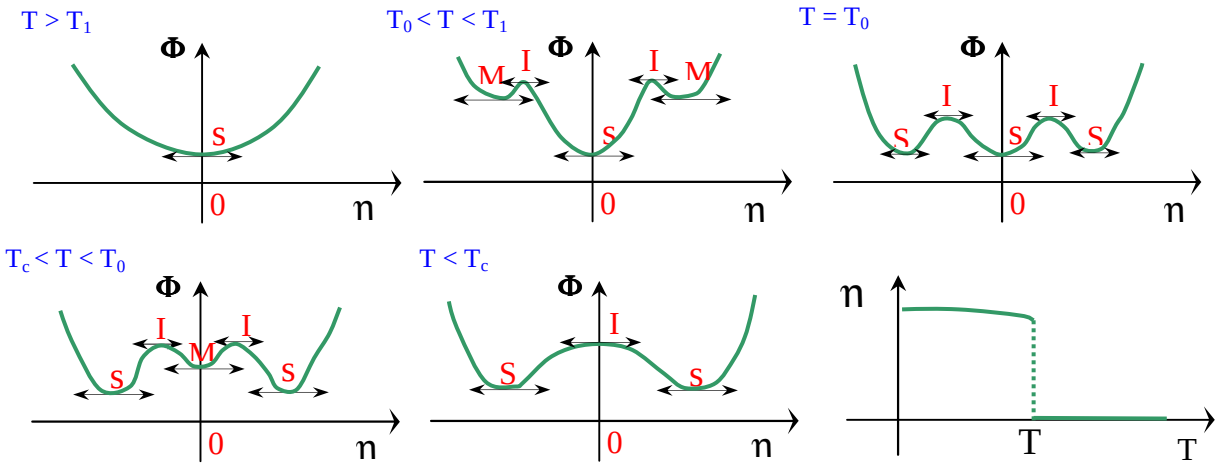


Figure 1.7 : Transition structurale du premier ordre.

Le paramètre d'ordre subit un saut à cette transition dite du premier ordre avec l'observation possible d'un phénomène d'hystérésis. On retrouve dans le cas des transitions de phase discontinues (transitions de phase du premier ordre) des états métastables notés M qui correspondent à des minima locaux du potentiel thermodynamique. Le caractère premier ordre d'une transition de phase peut être déterminé sans ambiguïté expérimentalement si une hystérésis est observée, correspondant aux limites de métastabilité du système comme en témoigne la figure 1.8.

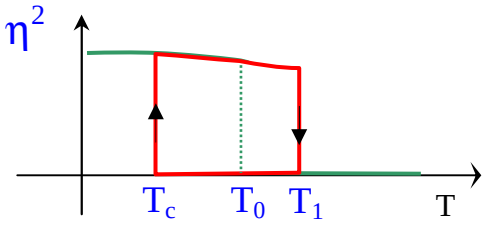


Figure 1.8 : Hystérésis suivant l'un des cas de l'équation de Landau.

En diminuant la température, la phase de haute symétrie ($\eta=0$) est observée en dessous de T_0 et en augmentant la température, la phase de basse symétrie ($\eta\neq0$) est observée au delà de T_0.

De ces définitions émergent des conséquences importantes : en effet, dans le cas des transitions de phase du premier ordre, les deux phases ont des structures différentes et la transition présente une hystérésis : le mécanisme de la transition est en général du type nucléation et croissance. Ce sont des transitions discontinues. Dans le cas des transitions du second ordre, les structures des deux phases deviennent identiques au point critique. Aucune hystérésis n'est alors observée et ce sont des transitions continues.

1.3. Mécanisme des transitions de phase structurales.

D'un point de vue dynamique, deux situations limites sont en général considérées pour les transitions de phase structurales :

1) displacive quand le paramètre d'ordre est associé à des déplacements d'atomes et il peut être décrit par une coordonnée normale de vibration Q(q,j) avec q le vecteur d'onde et j l'indice de la branche;
2) ordre-désordre quand le paramètre d'ordre est associé à des différences d'occupation entre différents états locaux (dynamique de relaxation).

Pour décrire de telles transitions, un modèle microscopique simple a été proposé en considérant une chaîne unidimensionnelle d'atomes qui résident dans un double-puits de potentiel et qui interagissent par couplage élastique avec ses plus proches voisins.

Dans le cas displacif, l'énergie de couplage est nettement supérieure à la hauteur de la barrière du double-puits de potentiel. Loin de la température de transition Tc, les atomes oscillent rapidement autour de la position d'équilibre. A l'approche de la transition, la fréquence d'oscillation diminue pour donner une valeur nulle à T_c. L'instabilité de la phase haute température lorsqu'on s'approche de la température T_c par valeurs supérieures est donc due à l'existence d'un mode mou (amollissement d'une branche d'un mode de vibration). Le changement de structure minimise l'énergie libre du cristal.

Dans le cas limite ordre-désordre, l'énergie de couplage est très faible devant la hauteur de la barrière du double-puits de potentiel. La phase de haute symétrie est désordonnée, les atomes occupent de façon aléatoire un des deux puits de potentiel. A l'approche de la transition, ils forment des régions localement ordonnées appelées clusters. Dans un cristal tridimensionnel, la taille et le temps de vie de ces clusters divergent à la transition. Le paramètre d'ordre est associé à la différence de probabilité d'occupation de ces puits. Le passage d'un site à l'autre se fait par un processus de relaxation lié à une certaine énergie d'activation.

1.4. Modèle d'Ising : application à la transition de spin.

Décrivons brièvement le phénomène de commutation moléculaire à l'état solide dans le cadre de la physique des transitions de phase. L'approche la plus souvent utilisée par les chimistes pour expliquer le phénomène de transition de spin (c'est-à-dire de type solution solide ou Bragg Williams) est bien évidemment tout à fait équivalente à celle du modèle d'Ising (avec champ) plus utilisée par les physiciens. Ce modèle d'Ising a été introduit en 1925 par Ising et Lenz et vise à décrire un ferromagnétique sur réseau.

Dans cette approche, on considère un ensemble de N sites i répartis dans un réseau cristallin. Le système est considéré comme étant à deux niveaux avec deux états σ_i (σ_i =1 ou-1) ou n_i (n_i =1 ou 0 avec $n_i = (\sigma_i+1)/2$) sur chaque site.

Ces niveaux représentent les deux états de spin du système :

-l'état dit *haut spin* (HS) correspond à $\sigma_i = +1$ (ou $n_i = 1$).

-l'état dit *bas spin* (BS) correspond à $\sigma_i = -1$ (ou $n_i = 0$).

Le paramètre d'ordre η prend la forme $\eta=1/2\times(n+1)$ où $n= \Sigma\, n_i/N = N_{HS}/ N$ (avec N_{HS} concentration de la fraction haut spin HS).

L'approximation du champ moyen est suffisante dans une première approche phénoménologique. Ce champ moyen remplace alors de façon effective toutes les interactions subies par une molécule dans le solide, celles-ci étant alors considérées dans un état moyen. La thermodynamique statistique permet alors de calculer la fonction de partition qui rend compte du taux d'occupation de ces niveaux d'énergie en fonction de la température.

Une fois l'enthalpie libre calculée, toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues. L'énergie libre est une grandeur extensive fonction de T, V et N et on admet l'existence d'une fonction intensive f, énergie de Helmotz moyenne par site telle que f= F/N tant que N est fini (l'apparition d'un point critique ne peut survenir qu'après avoir pris la limite thermodynamique $N\rightarrow\infty$ et la nature de cette limite est liée à la nature des interactions à courte ou longue portée). D'une façon générale, l'énergie libre F possède un certain nombre de propriétés analytiques, requises notamment pour satisfaire les conditions de stabilité de l'équilibre et tant que N est fini, il en va de même pour f.

D'après la thermodynamique statistique et en introduisant la différence d'énergie de site entre les deux états $2\Delta = E_{HS}-E_{BS}$ et le rapport de dégénérescence $g= g_{HS}/g_{LS}$, on a la relation suivante*:*

$$f = F/N = (2\Delta - kT \ln g)n - kT[n \ln(n)+(1-n) \ln(1-n)] + E_{int}$$

Cette relation est équivalente à la somme de l'énergie de site, qui en fait est ici une différence de potentiel chimique entre les deux phases, de l'énergie d'interaction entre sites E_{int} et du terme liée à l'entropie de configuration sur les sites du réseau (entre les molécules HS et les molécules BS).

Les effets coopératifs résultent du fait que l'énergie d'interaction a un comportement non linéaire avec n. Une proportionnalité par rapport à n impliquerait qu'une modification de l'énergie des sites (champ cristallin) et ceux-ci resteraient alors indépendants. Le plus simple consiste à introduire le terme de champ cristallin dans Δ et à écrire l'énergie d'interaction sous la forme $E_{int} = - \Gamma\, n^2$ (conformément à une interaction de type élastique) (Gütlich (**1994**), Spiering (1)).

De façon équivalente, en se limitant aux interactions entre les q premiers voisins, on peut écrire l'hamiltonien du système dans le cadre du modèle d'Ising comme la somme des

hamiltoniens de site et des termes de couplage entre sites identifiés par une énergie d'interaction J :

$$H = \underbrace{\Sigma_i (\Delta - kT \ln g_i)\, \sigma_i}_{\text{terme de champ}} \; \underbrace{-J \Sigma_{i,j}\, \sigma_i \sigma_j}_{\text{couplage}}$$

Dans le cadre de l'approximation de champ moyen, ces termes de couplage intermoléculaire peuvent s'écrire en fonction d'un champ effectif h_{eff} soit $-h_{eff} \Sigma_i \sigma_i$ avec pour q premiers voisins $h_{eff} = -\, q\, J\, \eta^2$

$$\text{D'où} \quad H = -h_{eff} \Sigma_i \sigma_i - h \Sigma_i \sigma_i$$

Le fait que le terme de champ h soit une fonction de la température h(T) peut surprendre. Ceci se justifie par le fait que le temps de résidence (HS ou BS) est suffisamment long sur un site pour explorer les différents états g_{HS} (ou g_{LS}) (Boukheddaden (**2000**)) et que l'entropie de site doit être prise en compte. Le diagramme de phase du modèle d'Ising est universel, avec une température critique Tc. La transition de spin (du premier ordre) a lieu sur l'axe horizontal h=0 à la température $T_{½}$. On a

$$\mathbf{k\, T_{½} = 2\, \Delta / \ln g}$$

$$\mathbf{k\, Tc = q\, J}$$

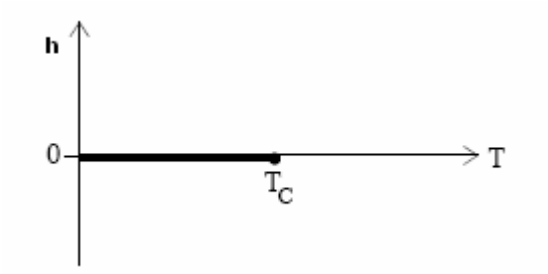


Figure 1.9 : Diagramme de phase d'Ising.

Une vraie transition de phase (coexistence de deux phases) a lieu que si $T_{½} < Tc$, sinon on retrouve le cas d'un phénomène de crossover (régime hypercritique).

En traçant l'évolution de Δ en fonction de la température (figure 1.10), on retrouve nettement une analogie dans l'allure avec la transition liquide-gaz introduite précédemment.

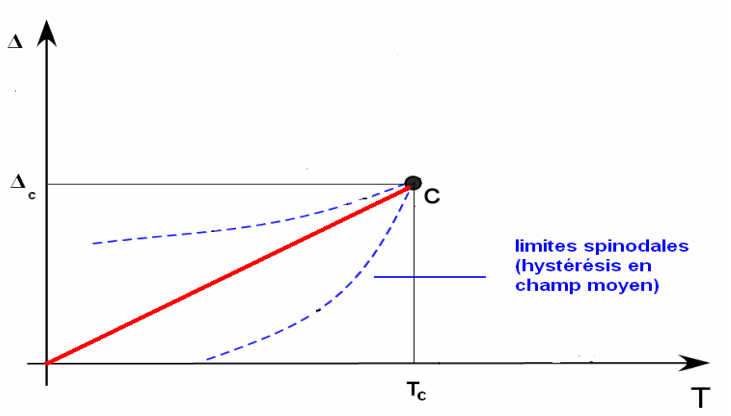


Figure 1.10 : Evolution du paramètre Δ en fonction de la température.

Si l'on souhaite tenir compte du changement de volume associé au changement d'état de spin des molécules, il faut s'intéresser à une autre fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G et on peut écrire de manière analogue à l'énergie de Helmotz : g = G/N= f + P n Δv avec Δ pouvant aussi être modifié par la pression P.

2. Transitions de phase photo-induites.

2.1. Présentation générale.

Un système présentant des transitions de phase provoquées par une stimulation externe constitue un sujet attractif en physique fondamentale et physique des matériaux. Cela ouvre la voie à de nouveaux phénomènes hors équilibre et à un contrôle des transitions de phase. L'utilisation d'irradiation lumineuse sur la matière a d'abord été étudiée autour des processus photochimiques. Dans de tels cas, la lumière peut produire une réaction chimique où les molécules se transforment indépendamment les unes des autres (systèmes dilués) (Coppens (**2005**)). Le nombre d'espèces excitées est directement proportionnel au nombre de photons. Depuis quelques années, on assiste à l'émergence d'un nouveau domaine avec les transitions de phase photo-induites, avec la photo-commutation entre deux états macroscopiques du fait de la coopérativité intrinsèque que présentent les solides. Ceci diffère des processus photo-induits indépendants comme en particulier en femtochimie. Une nouvelle approche est nécessaire pour décrire ces transitions de phase photo-induites qui sont par nature des phénomènes hors équilibre (par rapport aux transitions de phase à l'équilibre thermique) et non linéaires (par rapport aux réactions chimiques en solution). On ne peut plus faire appel à

des potentiels thermodynamiques mais à des potentiels dynamiques et les termes de densité, qu'ils soient totalement symétriques ou associées à une brisure de symétrie, deviennent temporellement dépendants. De manière générale, dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre, on décrit souvent l'évolution dynamique d'une grandeur à l'aide d'une équation cinétique simple qui peut faire appel à ce potentiel dynamique. En champ moyen, on n'a alors plus qu'une seule variable dans la situation la plus simple: $dn/dt = - dV(n)/dn$. Remarquons qu'en l'absence d'irradiation, on a V(n) variant comme F(n) à un coefficient cinétique près seulement pour des petites déviations par rapport à l'équilibre thermodynamique (équivalent à l'approximation harmonique et utilisé par exemple pour décrire les fluctuations thermiques autour de l'équilibre). Du fait des interactions coopératives, le potentiel dynamique peut ainsi présenter plusieurs minimas, c'est à dire que l'on a un potentiel multistable avec la présence de plusieurs états stationnaires stables ou métastables, ce qui n'est pas forcément le cas de l'énergie libre (par exemple pour les transitions de phase vers des états photo-stationnaires à basse température dans les composés à transition de spin). Par ailleurs, au-delà de cette approximation de champ moyen, des processus de séparations de phase peuvent se produire pendant la dynamique de la transformation. Ainsi, il est essentiel d'être prudent dans l'utilisation de concentration d'espèces transformées c(t) et de paramètre d'ordre de brisure de symétrie $\eta(t)$ temporellement dépendants. En effet, pour une séparation de phase entre une phase photo-induite et une phase stable à un délai temporel, un paramètre pertinent devient la fraction respective de chaque phase (originelle et photo-induite) à cause des processus de diffraction incohérent entre elles. En d'autres termes, de par ces processus intrinsèques hétérogènes, une description homogène uniquement en terme de c(t) et $\eta(t)$ ne peut plus être utilisée.

La notion de « transition de phase photo-induite » implique deux aspects. Tout d'abord, il s'agit d'un phénomène coopératif analogue des transitions de phase ordinaires qui a l'avantage de faire commuter le système vers une nouvelle phase électronique et structurale. Cette coopérativité résulte d'interactions entre molécules (sites), et est à l'origine d'un comportement non linéaire en fonction des stimulations externes. Cette non linéarité est à l'origine d'applications potentielles. Ainsi la *multistabilité* est une notion importante qui a déjà été discutée dans ce sens en matière de transition de spin photo-induite.

La première étape d'une transition de phase photo-induite est l'absorption d'un photon générant un état électronique excité (Franck-Condon) qui peut être piégé à l'échelle moléculaire par une relaxation structurale (changement de conformation,…) avec une

dynamique propre aux mouvements atomiques élémentaires, correspondant à la période des vibrations associées (commun aux processus photochimiques) (Nasu (**2001**)). Afin de produire une transition de phase photo-induite, la lumière doit exciter un grand nombre de molécules de manière à ce que les effets coopératifs se produisent entre molécules excitées du réseau relaxé afin de faire commuter le système vers une nouvelle phase métastable.

La nature non linéaire des transitions de phase photo-induites, qui résulte des effets coopératifs, se traduit typiquement par un ensemble de caractéristiques observées comme l'existence d'une intensité lumineuse seuil pour observer la transition et/ou l'existence d'une période d'incubation initiale lors de l'évolution temporelle de la transition.

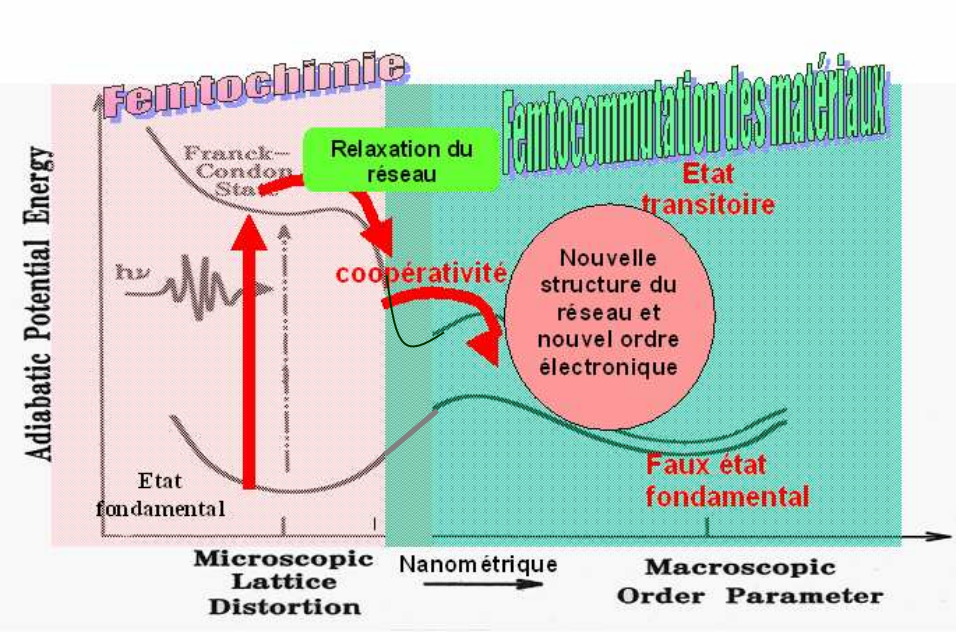


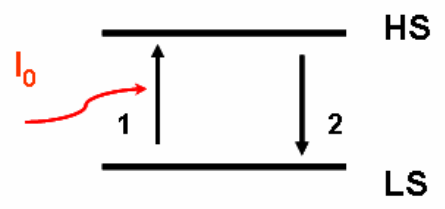
*Figure 1.11 : Représentation schématique d'une transformation de phase photo-induite (multi-stabilité et prolifération) (d'après Nasu (**2004**)).*

Dans les dynamiques habituelles des phénomènes de transition de phase photo-induite, de nombreuses échelles de temps coexistent. La compétition entre plusieurs échelles de temps résulte de dynamiques nouvelles et complexes des transitions de phase photo-induites. Des échelles d'énergie différentes et des échelles de taille coexistent également. Ceci provient de la nature même des transitions de phase photo-induites qui implique l'évolution spatiotemporelle de changements locaux microscopiques (en général à l'échelle du nanomètre) à de changements globaux macroscopiques (échelle du centimètre).

2.2. Transitions de phase photo-stationnaires.

Une transition de phase photo-induite peut avoir lieu entre des états photo-stationnaires ; la durée de vie de l'état métastable peut atteindre quelques minutes à quelques heures : c'est le genre de situation qui a déjà été bien étudié dans le cas de la transition de spin à basse température où les états moléculaires photo-induits sont piégés (la première description phénoménologique est celle d'Andreas Hauser (Hauser (**1986**)). Dans ce cas, le système est couplé à un bain thermique et la cinétique est décrite par une équation maîtresse (concept bien connu en physique statistique).

On considère ainsi l'effet d'une irradiation continue sur un composé à transition de spin dans un domaine de température où la relaxation HS→LS due au couplage au bain thermique est seule pertinente par rapport au processus inverse LS→HS (température suffisamment basse).



La probabilité d'excitation par la lumière d'intensité I_0 (en photons/s×cm²) est proportionnelle au facteur I_0 (1-n).

Les processus en jeu sont lents dans le cas de photo-irradiation continue. La coopérativité s'exprime par le fait que le comportement pour le retour à l'équilibre n'est pas linéaire. Les effets de la coopérativité sur la relaxation de l'état métastable ont été mis en évidence par A. Hauser et al. qui ont pu montrer le caractère non exponentiel (mais sigmoïdal) de la dépendance temporelle de la fraction $n_{HS}(t)$ après photo-excitation (Spiering (**1982**), Hauser (**1986**), Hauser (**1991**)).

L'équation maîtresse macroscopique de l'évolution du système à basse température s'écrit :

$$d\, n_{HS}/dt = I_0\, \sigma\, (1- n_{HS}(t)) - k_{HL}(T,n_{HS}).\, n_{HS}(t)$$

où n_{HS} est la fraction HS, $I_0\, \sigma$ l'intensité laser lié à la section efficace d'absorption, $k(T,n_{HS})$ la constante de vitesse de la relaxation de l'état HS vers l'état BS.

En première approximation, le rendement quantique est pris constant et les non-linéarités qui semblent augmenter à plus haute température (≈ 70 K) et/ou intensités

lumineuses élevées (suivant l'absorption de l'échantillon) sont écartées. La constante de vitesse de relaxation auto-accélérée peut être exprimée par la relation suivante :

$$k_{HL}(T,n_{HS}) = k_{HL}(T)exp(-\alpha\, n_{HS}(t))$$

Le facteur d'accélération est proportionnel au paramètre d'interaction et à l'inverse de la température. Dans le régime activé thermiquement,

$$k_{HL}(T) = k_{\infty}.exp\,(-E_a/kT)$$

où Ea est la barrière d'énergie entre l'état métastable HS et l'état fondamental BS.

Il peut être montré que α(T), facteur d'auto-accélération, est proportionnel au paramètre de coopérativité J dans le modèle d'Ising (Boukheddaden (**2000**)).

La résolution graphique de cette équation est présentée en figure 1.12.

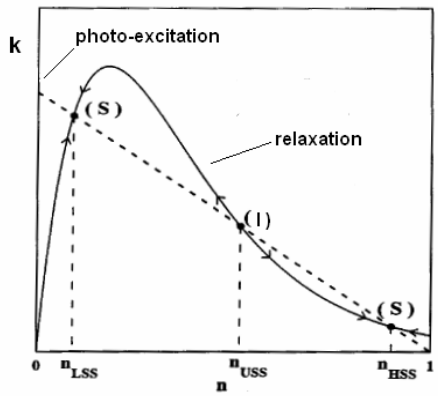


*Figure 1.12 : Représentation graphique de l'équation (1). La courbe en pointillé correspond à l'évolution alors que la courbe k_{up} (n_{HS})en trait plein correspond à celle de k_{down} (n_{HS}) (α=5.82 pour cette simulation) (d'après Desaix (**1998**)).*

Les points correspondant à l'intersection des deux courbes correspondent aux différentes valeurs d'états possibles et le nombre de ces intersections dépend de la valeur du coefficient α(T).

Le concept de potentiel thermodynamique à une variable (n_{HS} ici) permet d'étudier la relaxation des états métastables d'un système de type Ising. Le flux dn_{HS}/dt exprimé par l'équation d'évolution est considéré comme proportionnel à la force motrice qui est la dérivée du potentiel dynamique noté U.

L'équation du mouvement est écrite par :

$$\frac{dn_{\mathrm{HS}}}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{HS}}}$$

Le potentiel dynamique associé à l'expression du flux s'écrit alors

$V(n_{HS}, T, I_0) = - I_0 \sigma (n_{HS} - n_{HS}^2/2) - 1/\alpha * exp(-\alpha(T) n_{HS}) * (n_{HS+} 1/\alpha) * exp(-E_a(0)/kT)$

et peut être représenté une fois les différents paramètres évalués.

Dans cette situation classique de systèmes dynamiques non linéaires, la relation entre la physique des instabilités et la physique des transitions de phase peut être approfondie, ce qui représente une piste importante pour le futur.

Les exemples de systèmes à transition de spin photo-induite sont nombreux : on peut citer entre autre les travaux sur le composé $Fe(PM\text{-}Bia)(NCS)_2$ (Létard (**2003**), Ichiyanagi (**2006**)), sur le composé $(Fe(ptz)_6(BF_4)_2$ (Hauser (**1986**)) sur des composés bi-nucléaires où trois état existent (HS-HS,LS-LS, HS-LS) (Ould Moussa (**2006**)). Nous aborderons un autre exemple dans le cadre du chapitre II.

2.3. Transitions de phase induites par un pulse laser ultra-court.

La situation physique est différente dans le cas où on utilise des pulses lasers ultra-courts (par exemple quelques dizaines de femtosecondes).

Suivant l'échelle de temps considérée, plusieurs processus physiques peuvent intervenir au sein de la matière. L'échelle de temps de l'ordre de la picoseconde délimite deux types de dynamiques (figure 1.13):

- les processus thermiques, avec un temps caractéristique au-delà de quelques picosecondes gouvernés par des processus stochastiques pour la dynamique des atomes et des molécules, en particulier les processus de diffusion de la chaleur ;
- les processus non thermiques (de quelques femtosecondes à quelques picosecondes) se différenciant des processus thermiques dans le sens où ils apparaissent avant que la quantité d'énergie soit transférée au réseau via les interactions électrons-phonons. Ce sont des processus ultrarapides cohérents apparaissant suite à une excitation laser ultra-courte avant la thermalisation du réseau. L'échelle de temps de l'excitation électronique est de l'ordre de la

femtoseconde. Les effets cohérents ne peuvent être observés que si la durée du pulse d'excitation est bien inférieure à celle des temps caractéristiques de la dynamique.

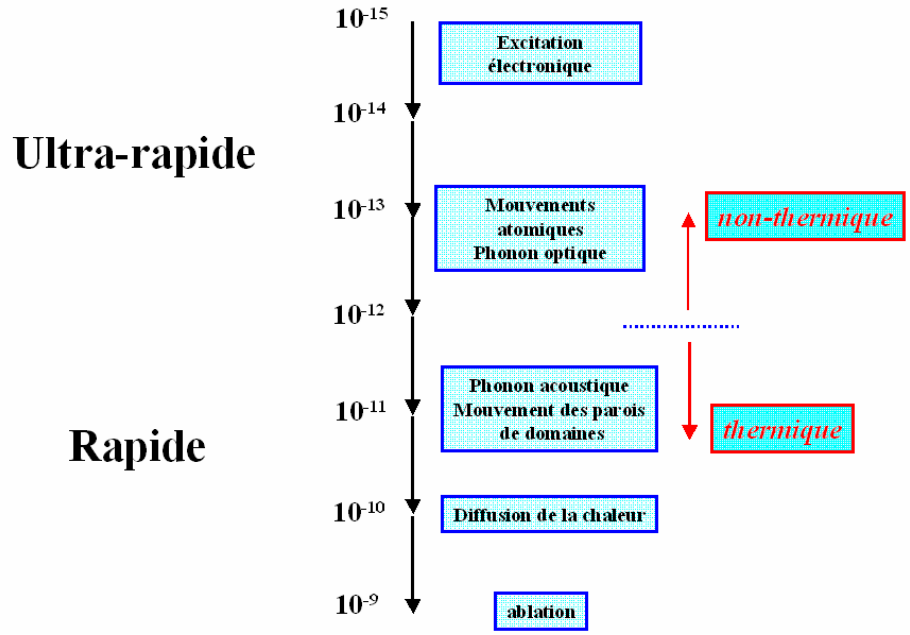


Figure 1.13 : Echelle de temps et phénomènes observables.

Il existe en outre différents types de degrés de libertés (électroniques, atomiques) avec des temps de thermalisation différents, mais aussi des phénomènes de propagation de parois de domaine à l'échelle des phonons acoustiques (pilotée par vitesse du son), probablement par des processus de type onde de choc, c'est à dire au delà des effets linéaires (élasticité) qui eux se traduiraient uniquement par l'émission de phonons acoustiques.

On peut rencontrer deux situations coopératives dans le cadre de la transition de phase photo-induite suivant :

•une excitation localisée pouvant conduire à la formation de clusters pour s'étendre ensuite macroscopiquement avec un ordre à grande distance. L'échelle de temps de ce second cas limite est typiquement de quelques dizaines ou centaines de picosecondes car un mouvement de parois de domaines est impliqué.

• une excitation de l'état électronique délocalisée sur tout le volume irradié (fonction de la longueur de pénétration de la longueur d'onde excitatrice) et induisant l'excitation cohérente de modes collectifs d'oscillations (mode mou comme effet précurseur). Le changement d'état électronique modifie la position d'équilibre des atomes dans le réseau, ce qui conduit à un

mouvement collectif cohérent des atomes, pouvant faire basculer le système en quelques picosecondes typiquement.

Dans le premier cas, sous l'effet d'une perturbation laser sur un système dilué (molécules indépendantes), il se produit une transformation locale mettant en jeu quelques pourcents de molécules donnant lieu à un facteur de structure moyen. Cependant, dans le cas de systèmes coopératifs, la croissance de phase photo-induite peut être de nature différente. En effet, aux premiers instants de la transformation de phase, il peut se produire un ordre local photo-induit à courte portée étendu à quelques unités et associé à ces interactions coopératives. Puis, lorsque le nombre d'espèces excitées est suffisamment grand, le système commute à l'échelle macroscopique. Cette transition peut se faire suivant un processus de nucléation avec un ordre à plus longue portée (figure1.14).

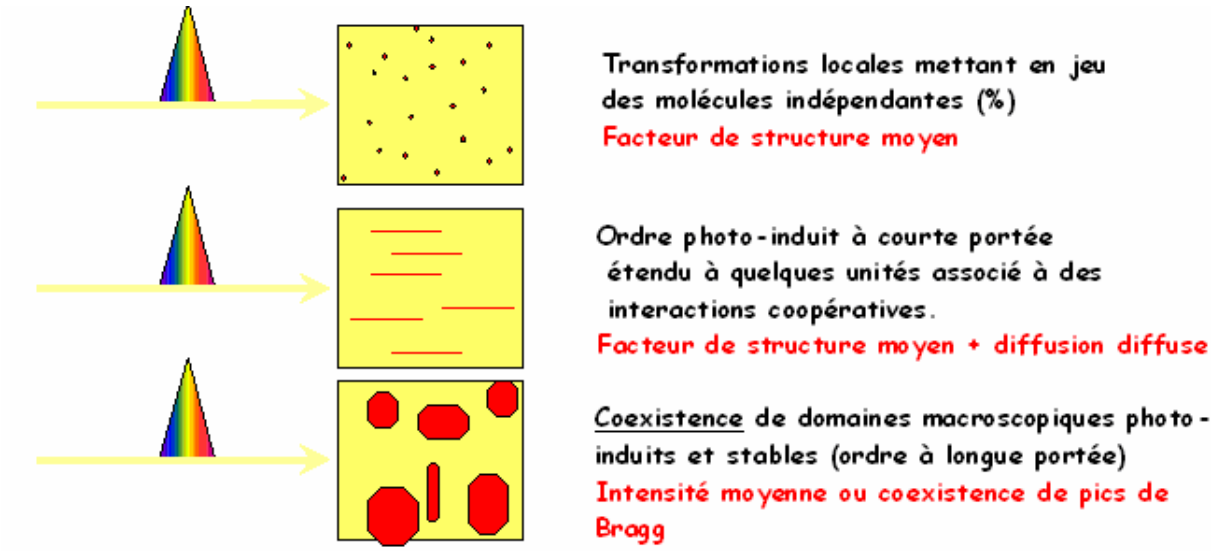


Figure 1.14 : Processus de croissance apparaissant sous irradiation lumineuse.

Dans la seconde situation correspondant à une transformation de phase photo-induite gouvernée par un phonon cohérent, l'excitation lumineuse, en produisant un changement dans le potentiel d'interaction, déstabilise le réseau et induit un mouvement collectif des molécules vers une nouvelle position d'équilibre. Il y alors une transformation homogène du matériau qui peut apparaître à une échelle de temps ultra-courte (quelques fs – quelques ps) liée à la longueur de pénétration du laser (figure 1.15).

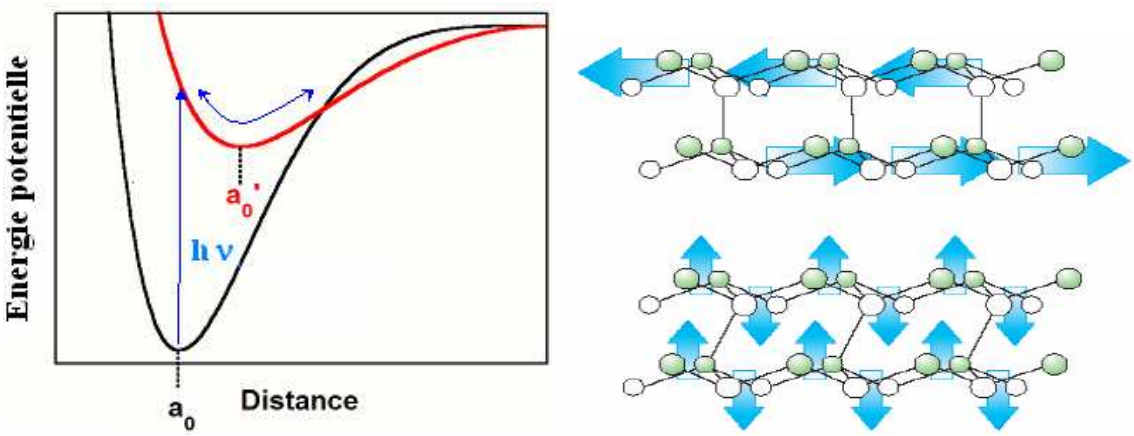


*Figure 1.15 : Excitation displacive de phonons cohérents après excitation laser (gauche).Oscillations collectives des atomes (droite) (Sundaram (**2002**)).*

Ce déplacement produit des oscillations des atomes autour de la nouvelle position à l'équilibre. Les électrons se relaxant, les atomes reviennent en oscillant autour de la position d'équilibre d'origine.

Cependant cette transformation n'a lieu qu'en surface (épaisseur fonction de la longueur de pénétration du laser) et à volume constant. Les larges contraintes induites par cette transformation se dissipent par une propagation de l'énergie parallèlement à la surface. Cette propagation a lieu via la génération de phonons acoustiques, le transport de l'énergie par diffusion de la chaleur étant trop lent.

Il existe deux techniques de choix pour étudier ces transitions de phase photo-induites sous l'effet d'un pulse ultra-court:

- l'optique temporelle basée sur la technique pompe sonde présentée dans le chapitre III sur le bismuth (article en préparation) et sur un composé moléculaire $(EDOTTF)_2PF_6$.
- la diffraction de rayons X résolue en temps introduite dans les chapitres III et IV.

L'utilisation de laser ultra-court permet la formation de transition de phase ultrarapide. Les effets photo-induits ultra-courts ont été essentiellement étudiés par des techniques optiques avec des résolutions temporelles de 100 fs maximum (Koshihara (**1999**), Okamoto (**2004**), Chollet (**2005**), Guérin Glijer (**2005**)).

La possibilité d'observer et de caractériser leur dynamique à l'aide du rayonnement X est donc une étape importante vers la compréhension des mécanismes menant à une transition

de phase photo-induite. On peut rappeler l'exemple de la fusion non-thermique. Celle-ci est caractérisée par la disparition des raies de Bragg associée à la perte du réseau cristallin (Siders (**1999**), Rousse (**2001**), Sokolowski-Tinten (**2001**)) et est ultrarapide. Le matériau est alors transformé en quasi-liquide désordonné avant que la relaxation thermique apparaisse.

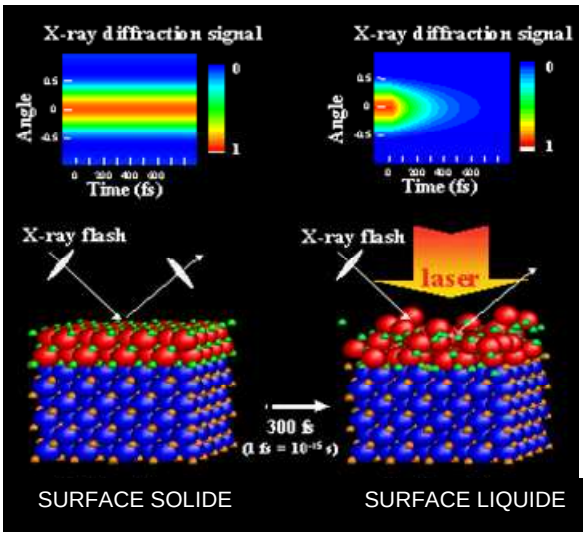


Figure 1.16 : Fusion de surface non-thermique sur le semi-conducteur InSb étudiée par technique pompe optique-sonde X ultrarapide.

Dans le cas du semi-conducteur InSb étudiée au LOA (Rousse (**2001**)), cette fusion de surface non-thermique a été étudiée par technique pompe optique (de durée 120 fs) –sonde X où les rayons X sont produits par une source laser-plasma introduite dans le chapitre V.

3. Comment avoir des informations sur ces dynamiques : quand l'ultrarapide rencontre les rayons X.

Une approche pour mesurer le réarrangement atomique sur des échelles de temps très courtes correspondant au mouvement des atomes consiste à sonder un échantillon par des impulsions de rayons X ultracourtes en diffraction résolue en temps.

Les rayons X (de domaine spectral compris entre 10^3 et 4.10^4 eV) sont en effet la sonde naturelle pour obtenir des informations sur la position atomique ; la détermination d'une structure à l'échelle atomique est depuis longtemps réalisée par diffraction de rayons X. Comme leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ils donnent accès ainsi directement aux positions atomiques contrairement aux impulsions laser « visibles » (1.8-3.1 eV) qui, elles, sont sensibles aux électrons des couches externes des

atomes et ne donnent pas accès directement aux variations des positions des atomes et sont donc adaptées à suivre les processus électroniques dans le milieu. Cependant, selon les matériaux, les longueurs de pénétration des rayons X peuvent être très différentes. Cet aspect sera abordé à travers les différents exemples d'échantillons étudiés au cours de ma thèse et est un facteur limitant dans l'obtention de résultats en diffraction X résolue en temps.

Des mesures résolues en temps peuvent être réalisées sur un système en initiant les dynamiques avec une impulsion d'excitation et en envoyant après un certain délai temporel Δt un faisceau sonde non perturbateur pour s'assurer de l'état du système au temps Δt après l'excitation.

En faisant varier le retard temporel entre les deux impulsions, l'évolution du système après excitation peut être suivie en fonction du temps par des techniques stroboscopiques (figure 1.17).

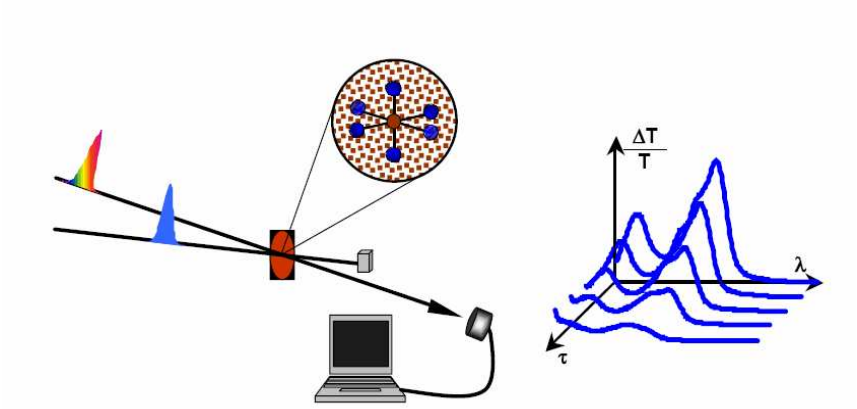


Figure 1.17 : Principe de la spectroscopie stroboscopique pompe sonde.

Pour des excitations intenses, ce qui est sondé est la réponse hors équilibre du système. Le but de la spectroscopie stroboscopique n'est pas simplement de mesurer la réponse macroscopique du système mais de comprendre les dynamiques microscopiques à l'origine de cette réponse. Ces dynamiques sont généralement le reflet des couplages complexes entre les degrés de liberté structuraux, électroniques et magnétiques, ceci sur différentes échelles de temps. En employant des sondes (optiques, rayons X) appropriées aux excitations réalisées avec une résolution temporelle bien adaptée à la physique recherchée, il est alors possible de discriminer le rôle joué par chaque degré de liberté dans le changement global du système.

De cette manière, un système physique peut être complètement caractérisé et on peut ainsi construire des modèles raisonnables pour décrire les mécanismes microscopiques mis en jeu.

Un dispositif de spectroscopie pompe sonde optique de haute détectivité a été réalisé dans le cadre de ma thèse et sera décrit ultérieurement (chapitre III) dans son principe et sa conception expérimentale.

La diffraction des rayons X ultrarapide représente un domaine de recherche émergent répondant au besoin de déterminer le réarrangement atomique à l'échelle de temps de l'ultrarapide. En effet, si l'on prend l'exemple des études de la dynamique de la structure de la matière, les échelles de temps ultimes sont de l'ordre de la période de vibration des atomes, c'est à dire quelques dizaines de femtosecondes. Les processus aussi fondamentaux que la dissociation, l'isomérisation, les phonons, les transferts de charges évoluent à ces échelles de temps. Cela a été mis en évidence depuis une vingtaine d'années par la spectroscopie visible qui permet d'avoir une information temporelle à partir de la signature des modes de vibration par émission ou absorption. Malheureusement, aucune information spatiale ne peut être ainsi directement obtenue. L'utilisation de rayonnement X ultrabref permet de combler cette lacune, en permettant de zoomer temporellement sur les structures transitoires à l'origine d'une chaîne de réaction. Actuellement, les résolutions temporelles atteintes par les sources X vont de quelques dizaines de femtosecondes (sources laser plasma) à 50-100 ps (rayonnement synchrotron). Les délais Δt entre la sonde et la pompe auxquels il est possible de sonder sont très larges, allant de quelques dizaines de femtosecondes à quelques nanosecondes en ce qui concerne ces deux types de sources.

D'une manière générale, la spectroscopie ultrarapide permet de franchir la barrière des quelques picosecondes (1 ps = 10^{-12} s). Cette frontière délimite le régime des processus dits «thermiques» et «non-thermiques» (liés à des positions atomiques) correspondant à deux types de dynamique réactionnelle. Les processus les plus lents («thermiques») sont gouvernés par la diffusion aléatoire des atomes et des molécules. Les états intermédiaires occupent des conformations autour du minimum local de la surface d'énergie potentielle avec une distribution de Boltzmann. Les processus les plus rapides sont quant à eux régis par des déplacements déterministes et non diffusif des atomes sur la surface d'énergie potentielle sans être gouvernés par une distribution de Boltzmann. Le rayonnement X ultra-bref ouvre la porte vers l'étude « en direct » (résolution spatiale et temporelle simultanée) de ces processus.

La diffraction X ultrarapide accroît la boîte à outils disponible pour le spectroscopiste. Avec la réalisation de sources de rayons X pulsées ultrarapides, les radiations ultrarapides peuvent être maintenant générées sur le spectre électromagnétique complet. Ce qui permet aux systèmes de la matière condensée d'être excités et sondés à presque toutes les échelles

pertinentes d'énergie et de longueur d'onde pour une caractérisation complète des dynamiques d'excitation.

4. Sources X pulsées ultrarapides.

Au cours de la dernière décennie, beaucoup d'efforts ont été investis dans la construction de sources de rayons X ultrarapides avec des résultats importants. Ces sources se regroupent en deux domaines principaux : les sources basées sur les plasmas générés par les lasers comme au LOA et les sources basées sur des électrons libres dans des machines : synchrotrons…

4.1. Les sources plasma générées par laser.

4.1.1. Principe.

En oscillant dans le champ d'une onde laser, un électron isolé reste confiné dans l'espace des phases et se contente d'échanger, de façon réversible, de l'énergie avec le champ électromagnétique sans en absorber. Des mécanismes dissipatifs tels que les collisions électron-ion et/ou les effets non linéaires onde-plasma doivent alors intervenir pour obtenir une vraie absorption à caractère irréversible. L'efficacité des collisions étant proportionnelle à la densité, le concept initial d'interaction en régime ultrarapide répond à la nécessité de déposer l'énergie du laser dans une région de densité électronique élevée. Il est fondé sur la possibilité de chauffer la cible solide plus rapidement qu'elle n'a le temps de se détendre durant l'interaction. Le champ électromagnétique pénètre alors dans le solide dense sous la forme d'une onde évanescente : c'est l'effet de peau.

Dans un plasma bon conducteur, la profondeur de peau aux longueurs d'onde optiques est de l'ordre de 10 nanomètres. La vitesse de détente du plasma dans le vide est de l'ordre de la vitesse du son, soit quelques 10^6 cm.s^{-1} pour des températures de plasma de l'ordre de 500eV (ou 5.10^6 K). Ainsi, pour que l'onde de détente du plasma dans le vide ne parcoure pas plus que la profondeur de peau pendant la durée de l'interaction, il faut des impulsions laser de l'ordre de 100 femtosecondes (10^{-13} s).

En fait, la profondeur de cible effectivement chauffée durant l'interaction est également déterminée par la conduction thermique électronique qui évacue l'énergie vers l'intérieur de

la cible. Typiquement, l'épaisseur de la région fortement chauffée est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, soit une dizaine de fois l'épaisseur de peau. La conduction provoque un refroidissement dans un temps caractéristique proportionnel à la taille de la zone chauffée. De même, l'expansion isotherme est d'autant plus efficace que le volume initial du plasma est petit. On obtient des temps de refroidissement comparables à la durée de l'impulsion laser lorsque l'expansion du plasma durant l'interaction est restée petite en comparaison de l'épaisseur chauffée. Ce point est crucial pour l'interaction laser-matière en régime d'impulsions brèves, d'autant plus que les lasers femtosecondes présentent un contraste impulsionnel difficile à maîtriser, typiquement limité à des valeurs de l'ordre de 10^{-6} entre l'impulsion principale du laser et le « pied » de l'impulsion. Pour obtenir un rayonnement X d'une durée comparable à celle de l'impulsion laser, il ne doit pas y avoir d'expansion de la cible sous l'effet d'une pré-impulsion avant l'arrivée de l'impulsion laser principale.

Aux fortes intensités laser, les processus non linéaires tels que l'absorption résonnante ou l'effet Brunel que je ne détaillerais pas convertissent une fraction importante de l'intensité laser en électrons rapides. Ces électrons, peu sensibles aux collisions, peuvent sortir de la région de formation et pénétrer en profondeur dans la cible où ils éjectent des électrons liés de la couche K des atomes ou des ions comme le résume le schéma de la figure 1.18 :

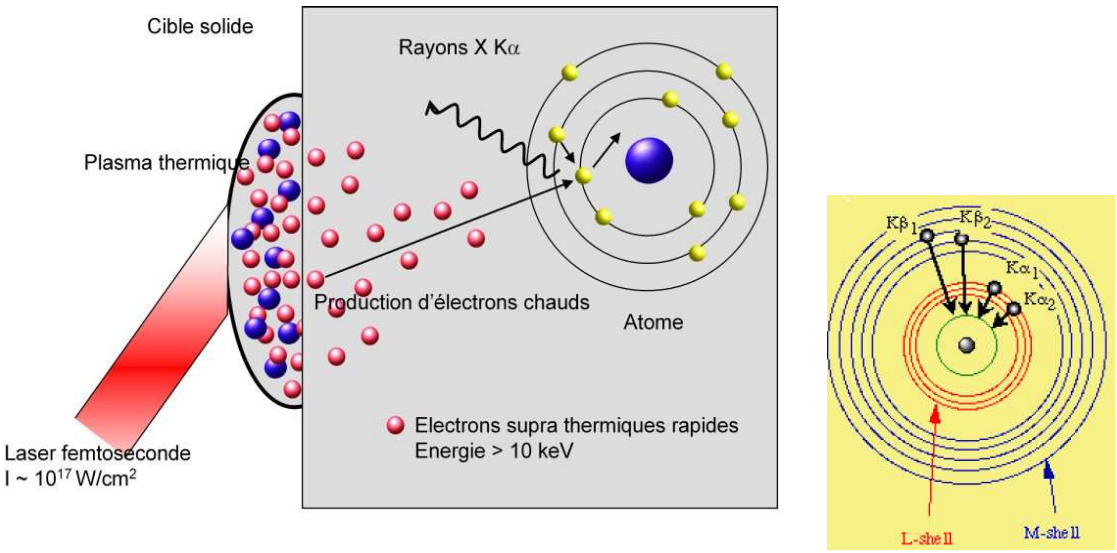


Figure 1.18 : Principe de la production du rayonnement Kα : dans ce type d'interaction, une partie de l'énergie laser est utilisée pour l'accélération d'électrons du plasma. Ces électrons rapides déposent une fraction de leur énergie en profondeur dans la cible solide par ionisation des électrons des couches internes des atomes. Le retour à l'équilibre des atomes ionisés produit un rayonnement X Kα incohérent et monochromatique dont la longueur d'onde (dans le cas de Fe λ=1.94 Å) dépend du matériau.

La désexcitation de l'ion s'effectue radiativement par une émission X de raies Kα et non-radiativement par effet Auger. Les rayons X Kα sont obtenus par transition électronique de la couche L vers la couche K alors que les rayons X Kβ sont obtenus par transition d'électrons de la couche M vers la couche K. Si le temps de ralentissement des électrons rapides est inférieur à la durée de l'impulsion laser, la durée de l'émission X sera pratiquement égale à cette dernière.

Une grande partie de l'énergie de ces électrons est convertie en énergie thermique. Cela conduit à un échauffement de quelques dizaines d'électronvolts et à une ionisation du solide. La position et la structure des raies Kα des ions étant sensibles à l'état d'ionisation, le spectre X nous permet de mesurer l'échauffement de la cible et d'en déduire le flux d'électrons rapides responsable du chauffage.

En résumé, le plasma quasi-ponctuel émet du rayonnement X. On obtient une source X ultra brève :

- un rayonnement Kα monochromatique proche de la durée de l'impulsion laser (quelques centaines de femtosecondes).
- un rayonnement thermique large bande de quelques picosecondes.

Je présenterai plus en détail le dispositif de diffraction X développé au LOA et ses caractéristiques dans le chapitre IV.

4.1.2. Avantages et inconvénients des sources laser plasma.

Les sources X pulsées ultrarapides basées sur des plasmas générés par laser sont donc, comme on l'a vu précédemment, liées aux plasmas créés quand un laser de haute intensité est focalisé sur une cible solide élémentaire. Des mécanismes non linéaires produisent des électrons rapides qui génèrent des radiations Kα et du rayonnement de type Brehmsstrahlung à partir de la cible. L'émission est très courte car les électrons rapides ne sont produits que durant l'impulsion laser.

De par le mode de génération des rayons X, les sources plasma sont essentiellement 4π divergentes et nécessitent des cristaux toroïdaux spécifiques pour collecter le rayonnement produit. Je décrirai cet élément optique dans le chapitre IV.

La monochromaticité et la divergence spatiale du faisceau limitent le flux. Ces sources sont bien adaptées pour mesurer la diffraction de quelques pics de Bragg qui fournissent des

informations concernant les dynamiques d'ordre à longue distance de systèmes moléculaires. La possibilité de suivre plusieurs pics de diffraction de manière simultanée durant une expérience de diffraction ne peut être possible qu'après un travail important en matière d'optimisation du signal par rapport au bruit. La source X-Kα ne peut être utilisée dans le cadre de technique type absorption X (EXAF) car sa largeur spectrale ($\Delta E/E=10^{-4}$) est trop étroite. L'étude des matériaux non cristallins ainsi que l'accès aux informations concernant l'ordre local d'un matériau est donc impossible.

Les sources plasma sont aussi, par nature, compactes contrairement aux autres voies de génération de rayons X pulsés. Etant donné les progrès technologiques en matière de laser, les systèmes laser ultracourts à haute intensité deviennent plus « facilement » réalisables et permettent d'atteindre de meilleur flux de rayons X (un facteur 100 grâce à l'utilisation du laser kilohertz de la salle rouge (annexe III laser) par rapport au laser au taux de répétition de 10Hz de la salle verte du LOA).

Un avantage essentiel réside dans le fait que la synchronisation entre le faisceau de pompe optique et le faisceau sonde X généré est absolue étant donné que le faisceau laser servant à générer les rayons X est issu du même laser que celui qui excite le matériau.

Cette source, en dépit de ces inconvénients intrinsèques, permet de diversifier l'offre mise à disposition des utilisateurs vus le faible nombre de jours attribués par an pour le moment pour faire du résolu en temps et le nombre de thématiques intéressées par ce genre de technique dans les domaines de la physique du solide, de la chimie et de la biologie.

4.2. Les sources X générées par le rayonnement synchrotron.

Une autre voie pour générer des rayons X pulsés est la voie des synchrotrons que j'ai explorée en allant réaliser plusieurs fois des mesures au KEK au Japon et à l'ESRF en France.

Je présenterai les résultats expérimentaux obtenus lors de ces runs expérimentaux dans la suite du manuscrit.

4.2.1. Principe du découpage de paquets d'électrons.

Les synchrotrons sont capables de générer des hautes brillances et des faisceaux X de haut flux dans tout le spectre X en entier et permettent aussi de manipuler la polarisation des

X et la cohérence pour fournir des modalités expérimentales intéressantes pour une large gamme d'expériences et applications. Actuellement, la résolution temporelle atteinte par les synchrotrons de troisième génération est de l'ordre de 50-100 ps.

Le rayonnement synchrotron a déjà permis d'offrir des avancées considérables en diffraction X statique et résolue en temps tout au long des deux dernières décennies. Cependant, comme je l'ai abordé dans le chapitre I, certains processus interviennent à des échelles de temps beaucoup plus courtes (de l'ordre de la centaine de femtosecondes) : les phonons cohérents par exemple. (Sokolowski-Tinten (**2003**)). La résolution actuelle n'est donc pas suffisante pour mettre en évidence ce genre de phénomène et une méthode envisagée pour améliorer la résolution temporelle consiste à découper les paquets d'électrons.



Figure 1.19 : Représentation du synchrotron SOLEIL à Saclay à gauche et photo de l'ESRF à Grenoble à droite.

Le découpage de paquets d'électrons (ou « electron slicing » en anglais) consiste en la génération de « tranches » de paquets d'électrons ultracourtes à partir de paquets d'électrons de longueur standard qui circule dans l'anneau ce stockage d'un synchrotron.

Le concept du découpage d'électron est simple. Une impulsion laser module l'énergie d'une courte portion d'un paquet d'électron. Dans une partie dispersive de l'anneau de stockage, la portion d'énergie modulée se sépare spatialement du reste du paquet principal. Le succès des synchrotrons de nouvelle génération (type SOLEIL) présenté en figure 1.19 suggère qu'une approche basée sur la machine elle-même pour la génération d'impulsions X ultrarapides semble plus prometteur.

Les portions d'électrons ultrarapides doivent être synchronisées avec les impulsions laser d'excitation de manière absolue pour réaliser des expériences de type pompe sonde.

Je reviendrai dans le chapitre III sur ce mode de synchronisation (annexe IV) en décrivant précisément ce mode opératoire réalisée lors de mes nombreux déplacements sur synchrotrons sur la ligne ID09 résolue en temps de l'ESRF (Grenoble, France) dirigée par M. Wulff et sur la ligne NW2 au KEK (Tsukuba, Japon) avec Shin-Ya Koshihara et Shin-Ichi Adachi.

4.2.2. Les sources de diffusion Thomson.

Les sources de diffusion Thomson, comme celle développées à l'ALS par exemple, sont les premières générations démontrées d'impulsions de rayons X femtosecondes accordables issues de l'intéraction d'électrons libres avec des impulsions laser ultracourtes.

Une impulsion laser intense, ultracourte entre en collision avec un faisceau électronique relativiste dans une géométrie à 90° comme peux le résumer la figure 1.20.

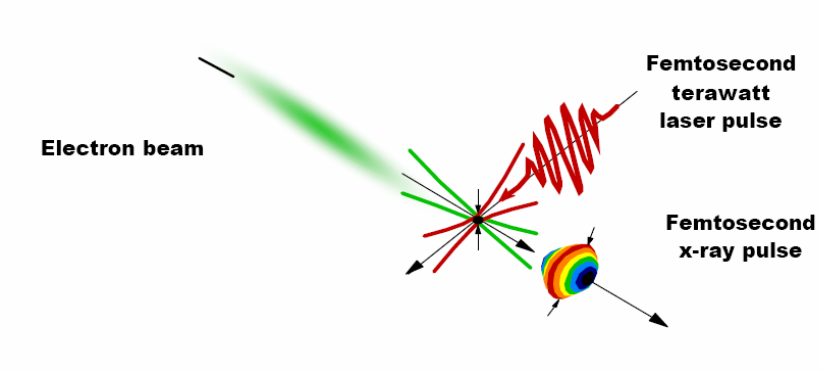


Figure 1.20 : Géométrie d'interaction de la source de diffusion Thomson réalisée à l'ALS. Un faisceau d'électron et les impulsions laser Terawatt sont focalisés et croisés à 90° au point d'interaction. Les impulsions de rayons X ultracourtes sont générées dans la direction des électrons (figure R.W. Schoenlein).

La nature du faisceau X émis, cependant, est polychromatique du fait que les électrons suivent de manière individuelle des trajectoires différentes au point focal. Cette source, comme la source plasma, a été utilisée dans différentes études de diffraction.

L'accordabilité de la longueur d'onde centrale X est réalisée en jouant sur l'énergie des électrons libres. Le flux observé avec cette source est plus bas que prévu : dans cette technique, des améliorations peuvent être apportées étant donné que le flux dépend linéairement du nombre de photons laser et du nombre d'électrons en jeu lors de l'interaction. Le développement laser est requis dans le but d'accroître la puissance laser moyenne (en jouant aussi sur le taux de répétition du laser) pour un tel système. Des améliorations dans les

propriétés des faisceaux d'électrons peuvent améliorer le flux de la source et la monochromaticité à travers le développement de cathodes et d'accélérateurs linéaires.

Cependant, cette approche apparaît comme étant le chemin le plus rapide pour atteindre la génération d'impulsions ultracourtes de photons d'extrêmement haute énergie (~MeV).

4.3. Comparaison entre les propriétés des différences voies de générations des rayons X.

A ce niveau de l'exposé, il est important d'essayer de dresser un tableau comparatif des différentes sources possibles à l'heure actuelle et d'insister sur la complémentarité de ces sources pour les utilisateurs. Une information primordiale pour les utilisateurs est le flux de rayons X pulsés mis à disposition. C'est pourquoi un bilan comparatif en terme de flux s'impose et est présenté en figure 1.21. Ce diagramme comparatif tient compte de l'état de l'art actuel des sources disponibles. Evidemment, cette liste n'est pas exhaustive.

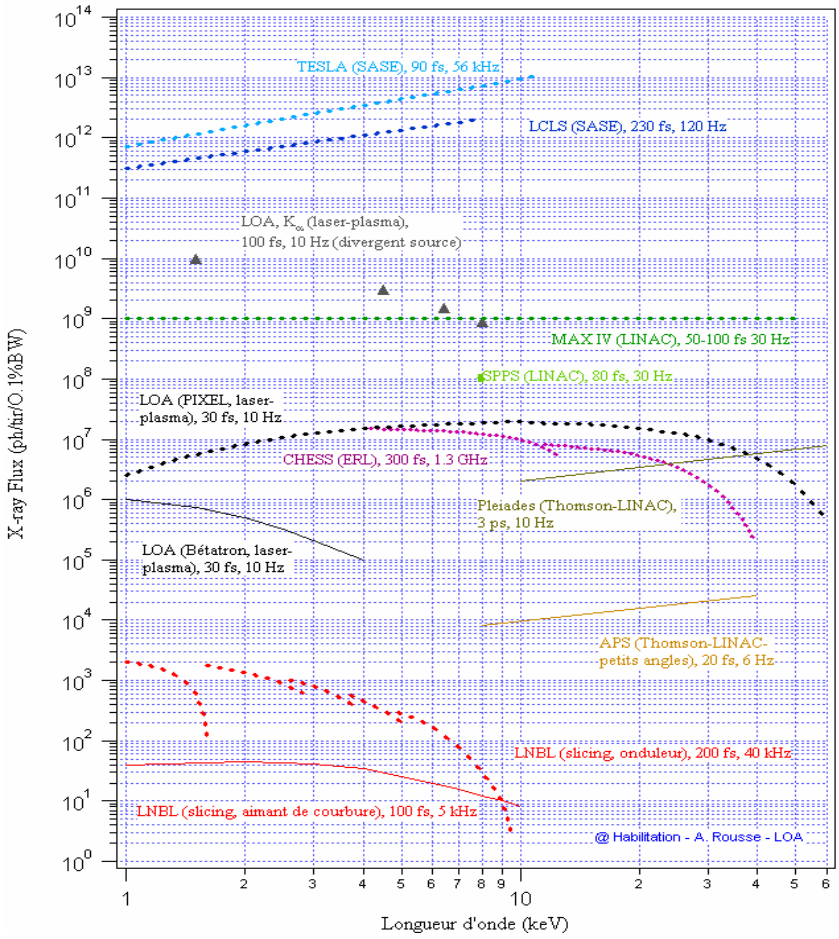


Figure 1.21 : Comparaison en terme de flux en fonction de la longueur d'onde entre différentes sources de rayonnement X pulsés (habilitation Antoine Rousse LOA).

Le tableau comparatif des différentes sources de rayonnement X disponibles à l'heure actuelle (à quelques exceptions près) montre bien d'une part la diversité des sources mises à dispositions des études structurales résolues en temps mais aussi la complémentarité des différentes sources qui de par leurs propriétés intrinsèques permettent d'aborder différents types de physique.

	Laser plasma (LOA, Allemagne..)	**Synchrotrons** (ESRF, KEK..)	**Laser à électrons libres** (USA, Allemagne…)
Flux de rayons X (ph/pulse/0,01%bw)	*10^5 mais divergence*	*10^5*	*10^{12}*
Résolution temporelle	*environ 100 fs*	*bunches 50 ps*	*environ 80 fs (30?)*
Collecte de données	*quelques pics de Bragg seulement*	*analyse structurelle complète*	*analyse structurelle complète?*
Avantages	*bonne résolution temporelle*	*flux de rayons X polychromaticité divergence faible*	*flux de rayons X Résolution temporelle ?*
Limitations	*divergence du faisceau*	*resolution temporelle (slicing, CRAB)*	*stabilité spatiale du faisceau, gamme d'énergie (8 keV), prix, utilisable dans 4-10 ans*

Tableau 1.2 : Tableau comparatif des différentes voies de génération de rayons X pulsés.

La communauté « accélérateur » liée aux synchrotrons est très active et il suffit de voir le nombre important de projets à grande échelle lancés pour comprendre l'ampleur de la thématique (figure 1.22):

- les lasers à électron libre XFEL à DESY (Allemagne) et au SLAC (USA);
- le découpage de faisceaux d'électrons 100 fs à Berkeley (USA) et à SLS (Swiss Light Source);
- la diffusion Thomson à Livermore (USA), Brookheaven (USA), Saclay, au KEK à Tsukuba (Japon);
- les LINAC à récupération d'énergie à Berkeley, à Saclay par exemple.



Figure 1.22 : Représentation à l'échelle mondiale des différents projets montrant l'engouement scientifique autour de la thématique (data internet).

En marge de ces projets et grâce au développement de la technologie des lasers ultrabrefs et intenses, des sources X « laser » de dimensions beaucoup plus réduites peuvent être développées. Ces sources de rayonnement produites par interaction laser-matière peuvent jouer un rôle déterminant, avec pour objectif de se rapprocher le plus possible de la source X idéale si l'on prend le point de vue des applications en science X ultrarapide.

4.4. La source idéale.

Un peu à l'image de l'idéal olympique (« Plus haut, plus loin plus fort »), les utilisateurs en demandent toujours plus vis-à-vis des nouvelles sources créées. Mais en résumé, quelles seraient les caractéristiques de la source idéale ?

Les besoins de sources de rayons X ultrarapides utiles peuvent être glanés au fil des demandes des utilisateurs de diffraction de rayons X classique et de spectroscopie optique ultrarapide. Les caractéristiques d'une telle source sont présentées dans le tableau 1.3 pour les applications de dynamique structurale ultrarapide. Bien évidemment, si l'objectif est l'étude de la matière sous forte irradiation X, les flux les plus élevés sont requis ainsi qu'une meilleure focalisibilité pour produire des intensités X supérieures à 10^{12} W/cm^2.

Cette source idéale serait polychromatique, de longueur d'onde comprise entre 1 keV et 100 keV, d'une durée d'impulsion inférieure à 10 fs, collimatée (< 1 mrad) et produisant un flux de l'ordre de 10^{11} photons par tir dans une bande spectrale de 10 %.

Nombre de photons par impulsion	$\geq 5\times10^4$
Intensité requise	10^{12} *W/cm*^{2}
Taux de répétition	*variable, 10 Hz-100 MHz*
Domaine d'accordabilité	*10 eV- 100 keV*
Divergence	*collimaté (< 1 mrad)*
Durée d'impulsion	*<10 fs*
Synchronisation	*Sans jitter ou jitter ≤ 10 fs*
Contraste d'impulsion	*200 :1 sur un background négligeable*

Tableau 1.3 : Caractéristiques de la source idéale pour les utilisateurs.

Une source accordable et de large bande aurait de nombreux intérêts expérimentaux. Ces caractéristiques permettraient d'avoir accès à l'ensemble des informations permettant de reconstituer une structure transitoire ultrabrève sans endommager les échantillons comme le montre la figure 1.23 et quelque soit la nature de ces derniers (cristaux, liquides, éléments lourds ou légers qui interagissent plus ou moins efficacement avec le rayonnement X).

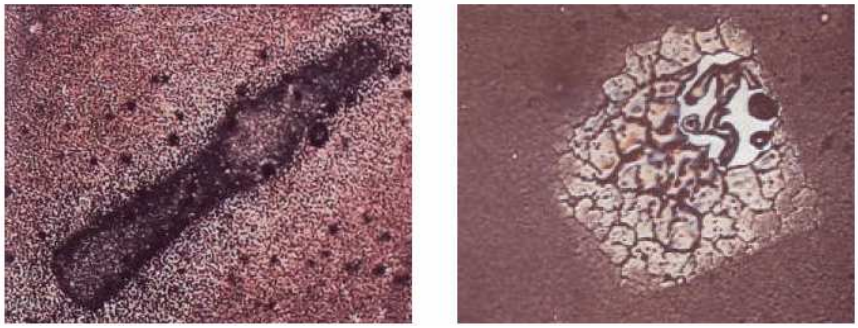


Figure 1.23 : Photos d'échantillons de Fe(py$_3$tren)Cl$_2$ endommagés par les études de diffraction X résolue en temps. L'échantillon a été incapable de dissiper le chauffage laser thermique local (photos expériences ALS, Berkeley, Californie).

Dans la suite de mon exposé, je vais vous présenter différents exemples de systèmes présentant des transitions de phase photo-induites tout d'abord sous irradiation continue comme dans le cadre d'un composé à transition de spin (chapitre II) puis sous irradiation pulsée comme dans le cas de composés à transfert de charge (chapitres III et IV).

CHAPITRE II

COMMUTATION DE SPIN THERMO-ET PHOTO-INDUITE DANS LE SYSTEME $[Fe(DPEA)(NCS)_2]$:ETUDES OPTIQUE, MAGNETIQUE ET STRUCTURALE.

Lié historiquement et fondamentalement au développement de la chimie de coordination, l'étude de la transition de spin connaît actuellement un essor important et un intérêt grandissant, en particulier en France, de la part des différentes communautés (chimistes, physiciens du solide, laseristes). En effet, depuis les premiers pas et la mise en évidence par Cambi (Cambi (**1931**)) d'un comportement magnétique «anormal» sur un composé de Fe(III) lié à un ligand dithiocarbamate et l'introduction de la notion de croisement de spin entre deux états moléculaires différents, un état dit *Haut Spin* (HS) et un état dit *Bas Spin* (BS) par Ewald et collaborateurs (Ewald (**1964**)), de nombreux articles, revues et groupes de travail ont été consacrés à cette étude sous différentes perturbations extérieures (température, pression, champ magnétique). L'état de l'art de ces différents travaux a été publié récemment (Gütlich P. and Goodwin H. A. (**2004**) [1]). Une nouvelle stratégie originale d'étude consiste depuis quelques années à utiliser l'action de la lumière pour induire le phénomène de conversion de spin en agissant soit sur le ligand : l'effet LD-LISC attribué à Zarembowitch (*Ligand-Driven Light Induced Spin Change*) soit sur le métal lui-même à l'aide de rayonnement UV, visible ou infrarouge : l'effet LIESST (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*) (Descurtins (**1984**)). Le principe de ce deuxième processus consiste à agir directement sur les bandes d'absorption du métal central par irradiation lumineuse. Une autre possibilité plus exotique concerne enfin l'effet SOXIESST (*Soft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping*) consistant à induire un changement d'état de spin en irradiant dans le domaine spectral des rayons X mous.

Dans certains matériaux moléculaires photo-actifs prototypes, la relaxation structurale de l'état électronique excité qui fait suite à l'absorption d'un photon, est localisée à l'origine sur une seule molécule. Cette molécule est piégée dans un état excité haut spin à cause de l'existence d'une barrière d'énergie dans le processus de relaxation vers l'état bas spin. Dans un solide, les molécules ne se comportent pas de façon indépendante et ces effets coopératifs entre molécules permettent une transformation macroscopique complète du matériau. Les changements d'états électroniques peuvent être étudiés par des mesures magnétiques et optiques. La recherche sur les modifications structurales induites par commutation est un élément essentiel pour la compréhension des propriétés de la phase commutée.

Ce chapitre présente d'une part l'étude de la transition en température d'un composé à transition de spin ([Fe(DPEA)(NCS)$_2$]) encore peu étudié dans la littérature et d'autre part la mise en évidence de l'effet LIESST dans ce composé en combinant différentes techniques (magnétisme, optique, diffraction X). Ces études ont permis de caractériser la nature des

différents états (haut spin, bas spin) et de l'état photo-induit et de réaliser des études préliminaires pour suivre la relaxation de cet état métastable.

1. La transition de spin.

1.1. Théorie du champ de ligand : aspect moléculaire.

La théorie du champ de ligands a été introduite par H. Bethe (Bethe (**1929**)) pour expliquer les différentes configurations électroniques et les états de spin dans les composés magnétiques. Parmi l'ensemble des composés existants, les complexes à base de Fe(II) sont extrêmement intéressants. Il est en effet possible d'induire une transition de spin dans la bande d-d du fer par une stimulation lumineuse. L'ion libre Fe adopte la structure électronique [Ar]3d^{6}4s^2. Cet ion Fe oxydé deux fois, c'est-à-dire Fe(II), a la structure [Ar]3d^{6}4s^0. Les cinq orbitales atomiques d sont dégénérées (figure 2.1 gauche).

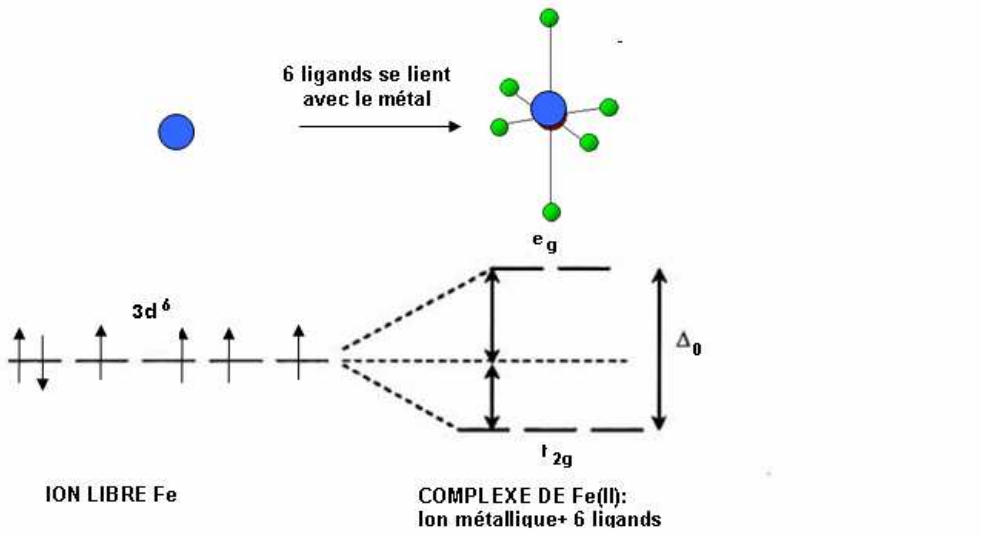


Figure 2.1 : Schéma des cinq orbitales atomiques d du Fe(II) dans le cas de l'ion isolé (gauche) et dans le cas de l'ion complexé (droite). (le site est ici octaédrique).

En première approximation, une fois lié par six ligands, Fe est oxydé en Fe(II) et se stabilise dans une symétrie octaédrique (notée O_h). La dégénérescence de ses cinq orbitales atomiques d est ensuite levée sous l'action du champ de ligands (champ provoqué par les forces de cohésion des ligands) pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (orbitale moléculaire liante de symétrie t_{2g}) qui est triplement dégénéré, et celui de plus haute

énergie (orbitale moléculaire non liante ou anti-liante de symétrie e_g) doublement dégénéré (figure 2.1). L'écart énergétique Δ_o entre ces orbitales moléculaires correspond à l'éclatement du champ cristallin et dépend donc de la nature des ligands impliqués.

Les six électrons provenant du métal peuvent se répartir de deux façons différentes :

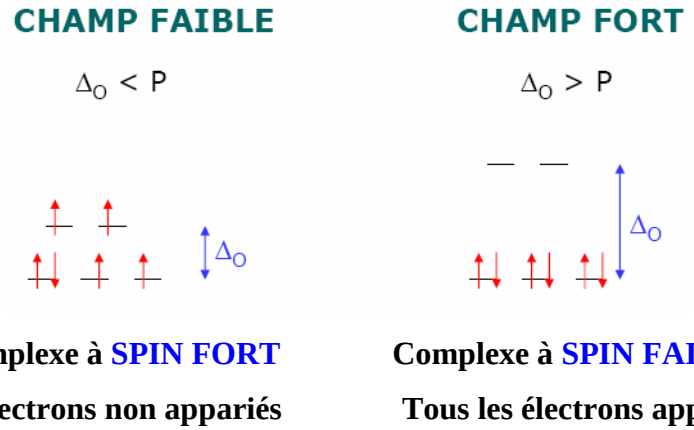


Figure 2.2 : Répartitions possibles des six électrons du métal suivant la force du champ de ligand.

Dans une configuration de champ de ligands faible, c'est à dire dans le cas où les ligands exercent une faible influence sur les orbitales atomiques du métal, l'énergie d'appariement des électrons (appelée énergie P) est supérieure à l'énergie du champ de ligands Δ_o. Les six électrons subissent principalement l'énergie P et occupent alors les orbitales du bloc d du complexe en suivant la règle de Hund (figure 2.2). C'est-à-dire qu'ils se répartissent en remplissant le plus d'orbitales moléculaires possibles, maximisant ainsi le nombre d'électrons non appariés dans le bloc d. Dans le cas d'un complexe de Fe(II) nous dénombrons quatre électrons célibataires. Le spin total résultant est donc S=2, état dit « paramagnétique ». C'est l'état Haut Spin (HS), noté d'un point de vue spectroscopique $^5T_{2g}$.

A l'inverse dans une configuration de champ fort de ligands, c'est à dire lorsque les ligands influencent grandement les orbitales atomiques du métal, l'énergie Δ_o est supérieure à l'énergie d'appariement électronique et les six électrons s'apparient sans respecter la règle de Hund. Ils occupent ainsi au maximum le niveau de plus basse énergie (orbitales t_{2g}) et minimisent de ce fait le nombre d'électrons célibataires. La résultante du spin électronique est alors nulle (S=0), état dit « diamagnétique ». C'est le cas de l'état Bas Spin (BS) de terme spectroscopique $^1A_{1g}$.

Lorsque l'énergie du champ de ligand Δ_o est proche de l'énergie d'appariement des électrons P, le système peut changer d'état de spin sous l'effet d'une contrainte extérieure

(température, pression, intensité du champ magnétique, lumière..). Or, un état liant est caractérisé par des liaisons interatomiques courtes alors qu'un état moins liant présente des distances entre atomes plus grandes. La transition de l'état BS à l'état HS entraîne ainsi des modifications structurales importantes, en particulier un allongement de la distance Fe-ligand et s'accompagne donc d'une variation de volume de la molécule. Ainsi dans les composés complexes Fe(II) coordinés à des ligands azotés (principalement rencontrés), cette longueur varie d'environ 10% entre les deux états passant d'environ de 2Å dans l'état BS à environ 2.2Å dans l'état HS. La figure 2.3 représente schématiquement la dilatation de la sphère de coordination qui accompagne systématiquement la transition BS-HS dans le cas du Fe(II).

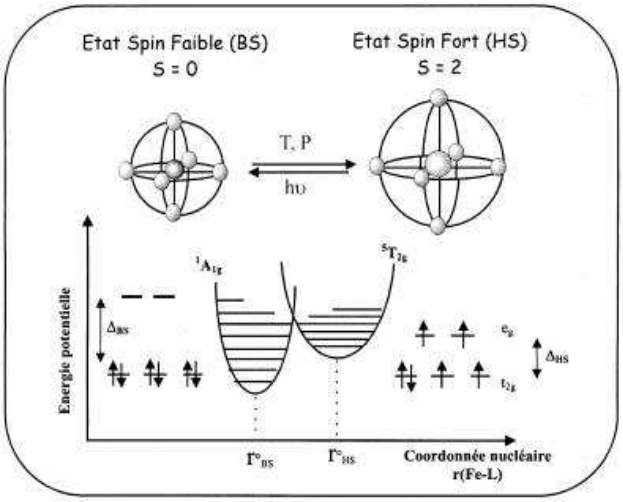


*Figure 2.3 : Le passage de l'état bas spin à l'état haut spin sous l'action d'une perturbation allonge les liaisons chimiques, faisant passer le complexe d'une configuration champ fort à une configuration champ faible (Gütlich (**1994**), Capes (**2000**), Chastanet (**2002**)).*

Les changements structuraux importants au niveau intra et intermoléculaires, associés aux interactions élastiques entre les molécules, peuvent être étudiés très précisément par la diffraction X et représentent des signatures fortes de la transition de spin. Dans la plupart des cas, les modifications structurales liées au changement d'état HS→BS sont limitées au changement de volume et se font sans changement de symétrie (transformation isostructurale).

Un autre modèle, le modèle d'Ising (décrit dans le chapitre I) permet une description à l'échelle microscopique de la transition de spin. Les interactions entre les N molécules du réseau cristallin sont traitées en champ moyen.

1.2. **Transition de spin et contrainte extérieure.**

La température est historiquement le premier et le plus usité des moyens employés pour induire une transition de spin et ce paramètre sert très souvent de référence. La transition de phase est en général représentée par l'évolution en fonction de la température de la fraction de molécules Haut Spin γ_{HS} ($\gamma_{HS}=N_{HS}/(N_{HS}+N_{BS})$), où N_{HS} représente le nombre de molécules HS, N_{BS} le nombre de molécules BS et la somme $N_{HS}+N_{BS}$ le nombre total de molécules. Or, les molécules dans un solide ne sont pas indépendantes et ainsi l'évolution de cette fraction HS est liée aux interactions entre molécules (chapitre I). La température caractérisant la conversion thermique de spin ou $T_{1/2}$ représente la température à laquelle la moitié des molécules sont dans l'état haut spin et l'autre moitié dans l'état bas spin.

Conformément à la description menée dans le chapitre I dans le cas d'une transformation sans brisure de symétrie, deux phénomènes sont à distinguer en terme de transition de phase suivant que la température de transition du composé soit au-dessus ou en dessous de la température critique Tc :

- une transition de phase du premier ordre (si $T_{1/2}<Tc$)
- un phénomène de crossover (si $T_{1/2}>Tc$).

Plusieurs classes de transition sont alors à considérer (figure 2.4).

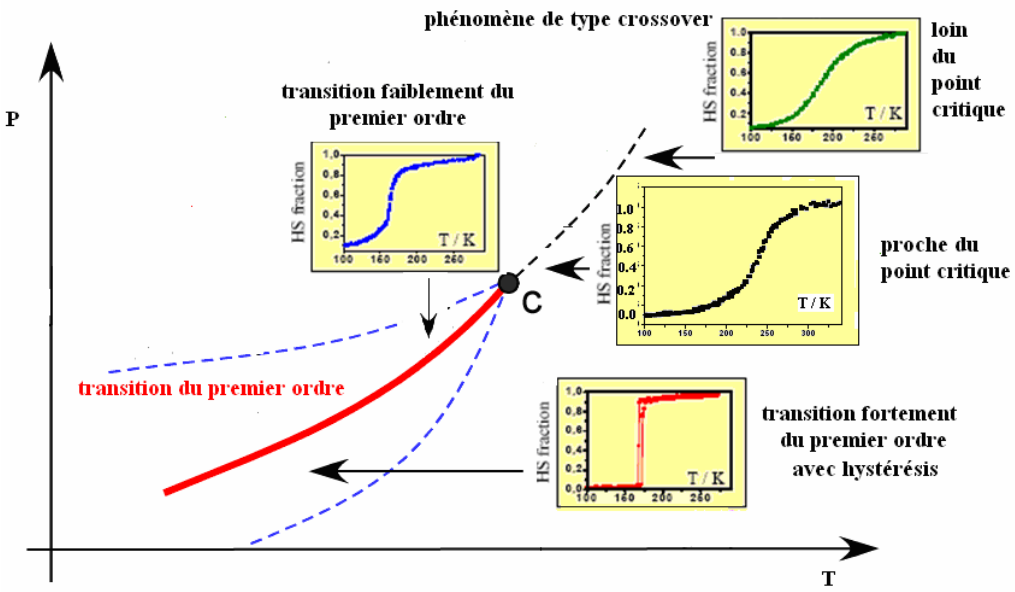


Figure 2.4 : Représentation schématique de commutation de spin possibles en fonction de la température.

Très loin du point critique, les changements d'états de spin couvrent une large gamme de température (jusqu'à plusieurs centaines de degrés Kelvin) et sont dans ce cas appelés « très graduels ». Il s'agit d'un comportement de type crossover (conversion de spin) (cas du complexe [Fe(PM-Aza)$_2$(NCS)$_2$] (Guionneau (**1999**))).

Plus proche de la température critique, le comportement de la commutation reste de type crossover et la conversion d'état de spin couvre une gamme de température moins large. Il s'agit d'un crossover abrupt.

En dessous de la température critique, les transitions sont du premier ordre (cas du complexe [Fe(PM-Fia)$_2$(NCS)$_2$]. Certaines transitions de spin montrent des effets d'hystérésis où il existe deux températures $T_{1/2}$ à la descente et à la montée en température. (cas de la forme I du complexe [Fe(PM-Bia)$_2$(NCS)$_2$] (Létard (**1998**))). La première observation a été rapportée en 1976 par König et Ritter sur le composé [Fe(4,7-(CH$_3$)$_2$-(phen)$_2$(NCS)$_2$] (König (**1976**)).

Une autre catégorie correspond à des transitions de spin avec deux étapes discernables (graduelles ou abruptes), et un plateau le long de la courbe γ_{HS}(T) (Real (**1992**), Chernichov (**2004**)) (figure 2.5).

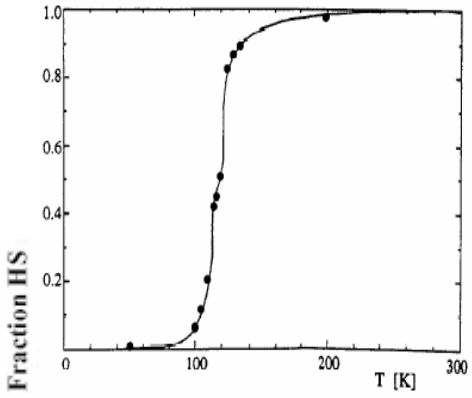


*Figure 2.5 : Variation de la fraction HS en fonction de la température pour le composé Fe(2-pic)$_3$]Cl$_2$ EtOH (Jacobi **(1992)**).*

Il existe également des composés présentant des transitions de spin en deux étapes dont l'une au moins avec hystérésis, plus récemment découverts (Gütlich P. and Goodwin H. A. (**2004**) [1]), où il existe une brisure de symétrie entre sites magnétiques sur le plateau.

Afin d'expliquer l'ensemble des divers comportements observés en phase solide et de rendre compte des interactions intermoléculaires, divers modèles macroscopiques ont été proposés : dans leur modèle, Slichter et Drickamer (Slichter (**1972**)) ont montré que le comportement basique macroscopique d'un solide à croisement de spin (spin-crossover) peut

être analysé en champ moyen en supposant une répartition aléatoire des molécules des états haut spin et bas spin dans le solide (état homogène). Les molécules interagissent à longue portée sur l'ensemble du réseau. Un champ de contrainte est alors induit et se propage à l'ensemble du réseau *via* son élasticité.

Dans ce modèle, l'équation d'état adopte la forme suivante à l'équilibre (approche phénoménologique) :

$$ln\,[(1 - \gamma_{HS})/\,\gamma_{HS}] = [\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1 - 2\,\gamma_{HS}) - T\,\Delta S]/\,RT$$

où ΔH et ΔS sont les variations d'enthalpie et d'entropie entre les états HS et BS, ΔV représente le changement de volume molaire et est obtenu par analyse X sur monocristal. et Γ le terme d'interaction intermoléculaire.

Les paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH peuvent être obtenus par des mesures calorimétriques. Le rapport ΔH/ΔS correspond à la température caractéristique de la transition Tc ou $T_{1/2}$ pour laquelle $\gamma_{HS}= \gamma_{LS}= 0,5$. Le terme PΔV est considéré comme étant un terme d'enthalpie pur qui accroît essentiellement la différence d'énergie libre entre les phases HS et BS. La condition d'équilibre du système permet d'avoir accès graphiquement à l'évolution de la fraction HS en fonction de la température et deux cas limites sont à considérer:

- un cas limite où les interactions intermoléculaires sont considérées comme nulles (Γ=0) (cas des systèmes peu coopératifs ou dilués) (figure 2.6) :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1+\exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]}$$

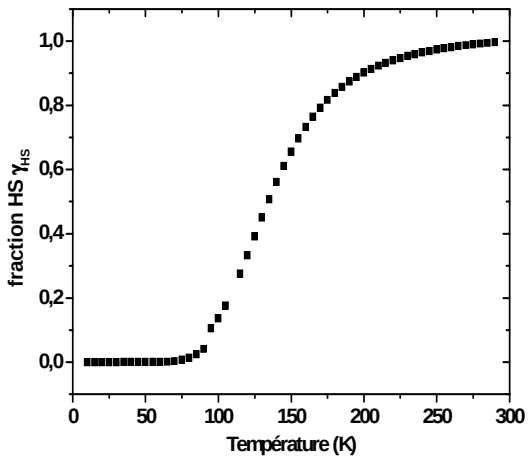


*Figure 2.6 : Variation théorique de la fraction HS γ_{HS} en fonction de la température pour un composé sans interactions intermoléculaires : $T_{1/2}$=138 K et ΔH=6.76 kJ.mol^{-1} (Matouzenko (**1997**))).*

- un cas où les interactions intermoléculaires sont à prendre en compte ($\Gamma \neq 0$)

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma \times (1 - 2\gamma_{HS})}{R\ln[(1 - \gamma_{HS})/\gamma_{HS}] + \Delta S}$$

Le paramètre de coopérativité reflète ainsi comment les changements structuraux associés au croisement de spin sont transmis au cristal entier.

Cette équation d'état permet de simuler les comportements les plus importants de la transition graduelle ($\Gamma < 2RT_{1/2}$) ou avec un comportement abrupt ($\Gamma = 2RT_{1/2}$) à la transition du premier ordre avec hystérésis ($\Gamma > 2RT_{1/2}$) (figure 2.4)) mais permet aussi en la modifiant de modéliser des conversions incomplètes avec des fractions molaires HS et / ou BS résiduelles à basse et haute températures respectivement.

Ce modèle permet ainsi de manière simple de mettre en évidence le rôle important des interactions sur le comportement final de la transition de spin.

1.3. Influence de l'excitation laser sur la transition de spin et effet LIESST.

Du point de vue d'éventuelles applications telles que le stockage de l'information, la possibilité d'induire une transition de spin par irradiation lumineuse est très intéressante. Cela permet de commuter d'un état à l'autre à une même température. Un examen attentif de la littérature montre un certain nombre d'études antérieures décrivant des effets photo-induits dans des complexes en solution. La photo-induction d'un changement d'état de spin a été observée pour la première fois en 1982 par McGarvey et Lawthers (Mc Garvey (**1982**)) en solution à relativement haute température mais les états induits par la lumière résultant étaient de courtes durées de vie.

En 1984 la possibilité d'obtenir une transition BS→HS en phase solide par effet LIESST (*Lignt-Induced Excited Spin-State Trapping*) a été mise en évidence à très basse température sur le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ par Decurtins et collaborateurs (Descurtins (**1984**)). Il a été montré que le complexe étudié, initialement dans l'état stable BS $^1A_1$, pouvait être changé par irradiation lumineuse à 514.5 nm en un état HS métastable attribué à l'état $^5T_2$ de durée de vie très longue à 20 K (supérieure à 10^6 s étant donné que la relaxation $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ est interdite). Une explication du phénomène proposé fait intervenir deux passages

intersystèmes successifs. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS (de terme $^1A_1$) peuple le niveau excité $^1T_1$. Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet $^3T_1$, puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS $^5T_2$ (ou retourne dans l'état fondamental $^1A_1$). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet LIESST accompagné d'une relaxation structurale (figure 2.7).

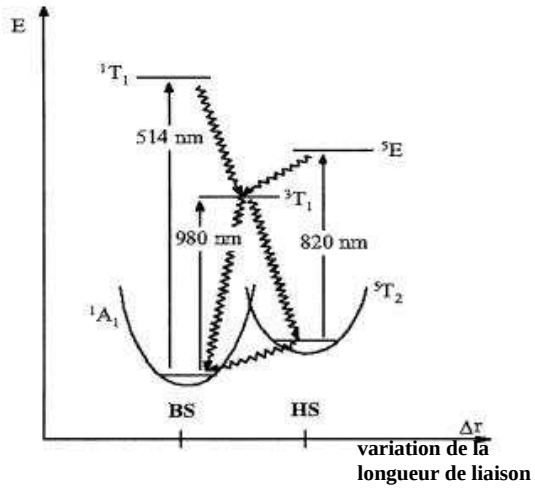


*Figure 2.7 : Diagramme de Jablonsky(E=f(Δr)) proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST du composé [Fe(ptz)$_6$](BF$_4$)$_2$. (Hauser (**1986**)).*

En 1986, Hauser a démontré que ce processus était réversible (Hauser (**1986**)). C'est-à-dire qu'en irradiant la molécule dans l'état HS à une longueur d'onde différente celle-ci pouvait se stabiliser dans l'état BS. Le retour de l'état HS vers l'état BS peut s'effectuer soit par relaxation directe non radiative $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$, soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS à 820 nm faisant transiter de $^5T_2 \rightarrow {}^5E$. Dans ce dernier cas, le système relaxe vers l'état BS par le même type de processus, c'est-à-dire en faisant intervenir deux passages intersystèmes $^5E \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$. C'est le LIESST inverse ou reverse-LIESST.

L'ensemble des croisements intersystèmes de ce mécanisme a une cinétique rapide (de l'ordre de la picoseconde). Seule la relaxation directe $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$, correspondant à une transition interdite, est lente (de l'ordre de la ms). La relaxation structurale stabilise l'état HS.

La découverte de l'effet LIESST représente une avancée importante dans l'étude des dynamiques des composés à croisement de spin (crossover) à l'état solide. La température T(LIESST) (Létard (**1999**)) est la limite haute température au-delà de laquelle la phase photo-induite n'est plus observée sur une échelle de temps longue. Cette température est déterminée

précisément par le minimum de la dérivée de la courbe de fraction γ_{HS}. L'allure de la fraction molaire HS en fonction de la température d'un composé présentant une transition de spin photo-induite est représentée sur la figure 2.8.

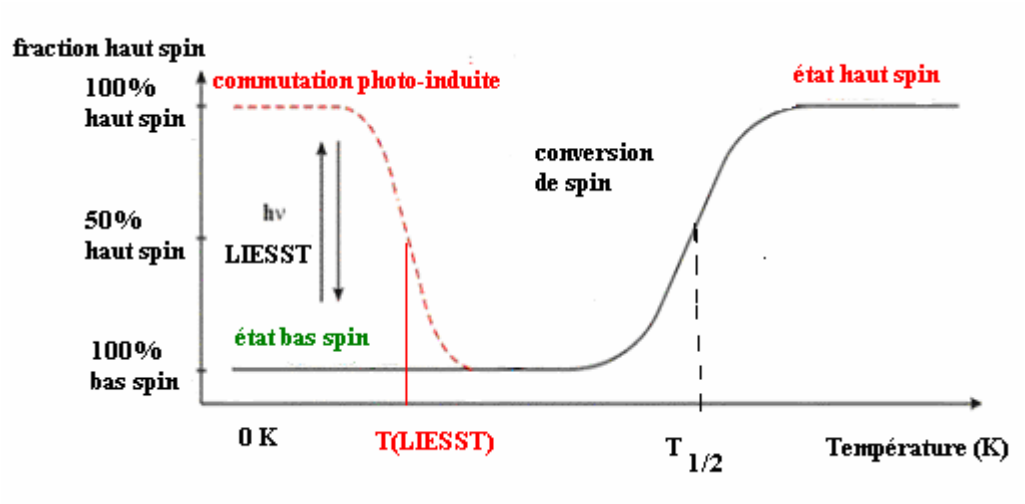


Figure 2.8 : Allure schématique de la fraction de molécules HS en fonction de la température. Chaque domaine de prédominance est délimité : l'état BS est le plus stable à basse température ; à la température de transition thermique $T_{1/2}$, il y a transition thermique entre les états BS et HS puis l'état HS est le plus stable à plus haute température. Sous irradiation lumineuse et à basse température, il est possible d'induire un état HS dit HS photo-induit.

Or, à basse température, il est admis que la relaxation de l'état photo-induit est gérée par effet tunnel et les temps de vie sont longs. La fraction molaire HS γ_{HS} reste alors environ constante. Lorsqu'on augmente progressivement la température, le système possède à un moment suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel et les processus de relaxation s'accélèrent et le signal magnétique chute alors rapidement comme il apparaît clairement sur la figure 2.8.

L'équipe de Jean-François Létard à l'ICMCB propose une classification pour essayer de prévoir par avance, en fonction de la température de transition thermique $T_{1/2}$, la température T(LIESST) caractéristique d'un échantillon à transition de spin. (Létard (**2005**)). Létard et al. ont observé en considérant les formules chimiques des différents complexes (ligands, denticité…) que les propriétés physiques des complexes suivent des tendances générales (figure 2.9). En effet, il a été établi que pour différents complexes, les coordonnées (T(LIESST), $T_{1/2}$) s'alignent suivant des droites parallèles en fonction d'une valeur de température T_0 définie par la relation : $T(LIESST)=T_0- 0.3\ T_{1/2}$. (Marcen (**2002**)).

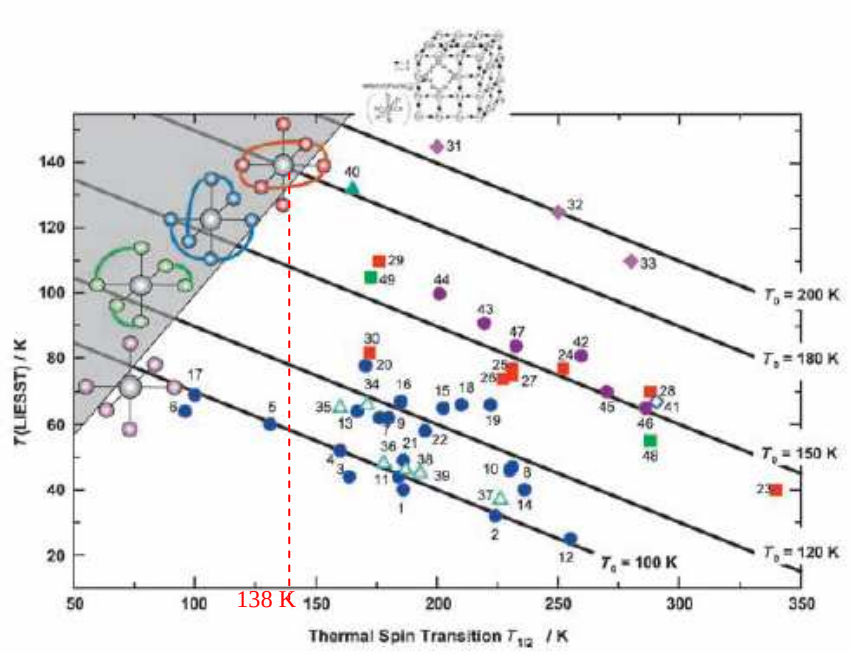


*Figure 2.9 : Variation du T(LIESST) en fonction du $T_{1/2}$ pour différents composés à transition de spin. (Létard (**2005**)). La région grisée représente les points où T(LIESST) est supérieure à la température de conversion thermique $T_{1/2}$, c'est à dire une zone dans laquelle on ne peut plus définir de T(LIESST) car la relaxation vers l'état BS n'est plus observée.*

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la commutation de spin du composé [Fe(DPEA)(NCS)$_2$] à la fois en température et sous irradiation laser. Ce composé formé d'un ligand tétradentate (pour lesquels très peu de données existent dans la littérature) présente une température de conversion de spin thermique $T_{1/2}$≈138 K (Matouzenko (**1997**)). D'après la classification présentée en figure 2.9, ce composé se situerait au bord de la région grisée : on s'attend ainsi à observer des effets photo-induits avec un état HS photo-induit qui resterait l'état observé jusqu'à la température ambiante ou du moins à mettre en évidence une T(LIESST) proche de la température de conversion thermique $T_{1/2}$. Nous avons donc recherché la présence d'effets photo-induits dans ce composé afin d'essayer de mieux comprendre l'universalité ou la particularité de ce type de comportement.

2 Commutation de spin dans le composé Fe(DPEA)(NCS)$_2$.

Le complexe étudié ici présente la particularité de posséder non pas plusieurs ligands distincts mais un ligand tétradentate : le DPEA ou (2-aminoethyl)bis(2-pyridilmethyl)amine et un autre ligand commun : SCN-. Le ligand isothiocyanate est clairement un ligand π donneur par l'atome d'azote qui est susceptible de donner une paire électronique aux orbitales d du

métal. Dans le cas présent, ce ligand est lié à l'atome de fer par l'atome d'azote qui le compose.

Ce ligand DPEA présente quatre sites de coordination distincts correspondant aux quatre atomes d'azote de la molécule comme le montre la figure 2.10.

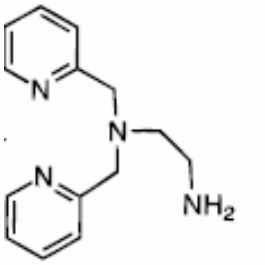


*Figure 2.10 : Structure du ligand tétradentate DPEA (Matouzenko (**1997**)).*

2.1. Structure du complexe [Fe(DPEA)(NCS)$_2$].

Le complexe [Fe(DPEA)(NCS)$_2$] (figure 2.11) de formule $C_{16}H_{18}N_6S_2Fe$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_{1/c}$ (Z=4) à température ambiante.

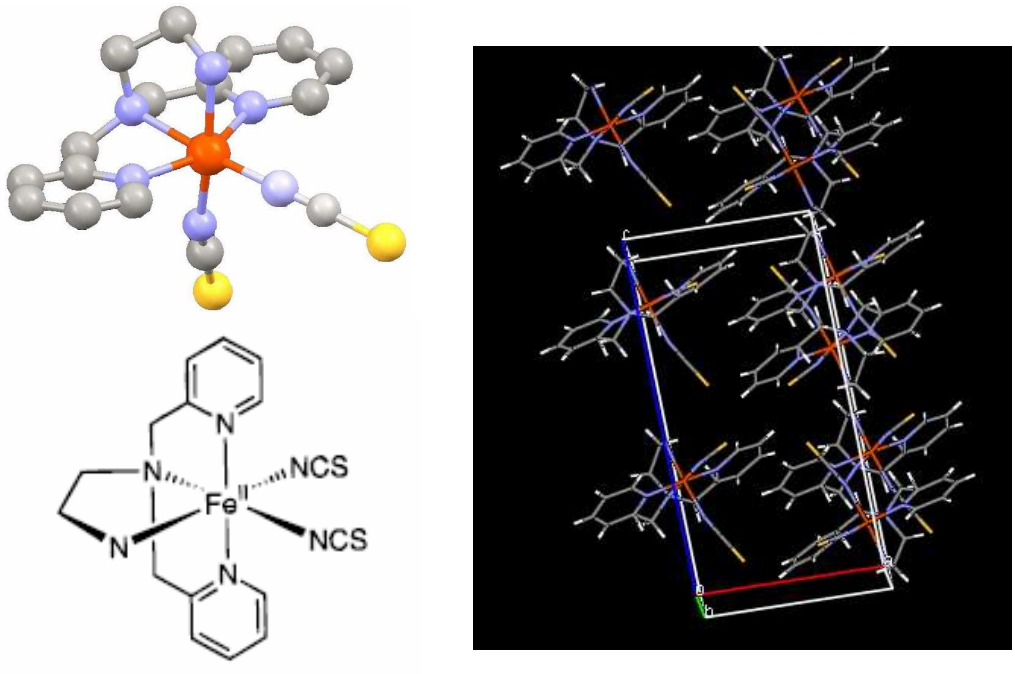


Figure 2.11: Structure cristalline 3D du complexe [Fe(DPEA)(NCS)$_2$].

L'environnement des premiers voisins autour de l'atome de fer est quasi octaédrique. Dans le cristal, la molécule est située en position de symétrie 1 (notation de Wyckoff) et ne présente donc aucune symétrie. Les cristaux ont un aspect marron jaune foncé avec une bonne qualité de surface comme le montre la photo de la figure 2.12 et une taille typique de 300×150× 100 μm^3.



Figure 2.12: Photo d'un cristal de [Fe(DPEA)(NCS)$_2$] monté à l'huile sur un capillaire fin.

Les différentes études spectroscopiques menées sur ce composé par G. Matouzenko et al. (Matouzenko (**1997**)) montrent que ce composé présente un changement d'état de spin en température entre un état HS et un état BS à 138 K. Les mesures de magnétisme (figure 2.13) traduisent ici un changement d'état de spin continu entre un état HS paramagnétique (S = 2) et un état BS diamagnétique (S = 0) du composé : 90 % de la transition de spin se situe dans un intervalle de 30 K (entre 120 et 150 K).

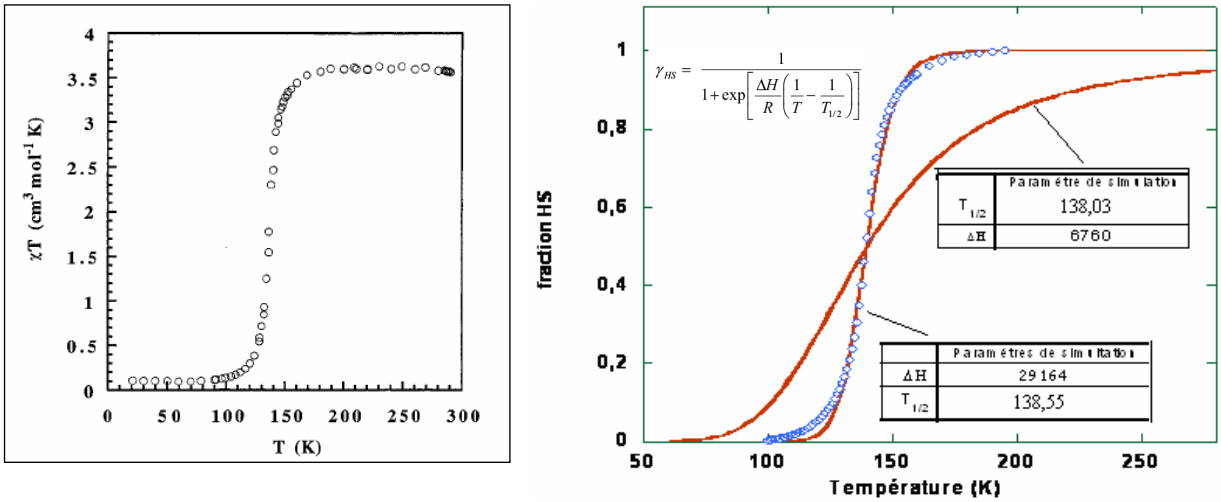


*Figure 2.13 : Variation de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé FeDPEA(NCS)$_2$ (gauche) (Matouzenko **(1997)**) et simulation à partir du modèle de Slichter Drickamer dans le cas d'un système non coopératif (droite). Les points en rond bleu correspondent aux résultats expérimentaux et les courbes en rouge correspondent aux simulations conformément à ce modèle.*

En simulant la courbe expérimentale avec le modèle de Slichter-Drickamer dans le cadre d'un système non coopératif (Γ=0), on observe sur la figure 2.14 droite une bonne qualité d'ajustement de la courbe expérimentale mais les valeurs trouvées, en particulier pour la variation d'enthalpie, sont surestimées par rapport aux valeurs obtenues expérimentalement. Une seconde modélisation réalisée avec les paramètres expérimentaux ΔH=6.76 kJ.mol^{-1} et $T_{1/2}$ = 138 K (Matouzenko **(1997)**) n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Il est donc nécessaire pour relier modèle théorique et expérience de prendre en considération un paramètre de coopérativité non nul (mais faible). En simulant la courbe expérimentale dans le cadre d'un système coopératif (avec un terme d'interaction intermoléculaire Γ non nul) en prenant les paramètres expérimentaux obtenus dans la publication (Matouzenko **(1997)**) (ΔH=6.76 kJ.mol^{-1} et ΔS=6.76 J.mol^{-1}), on observe un assez bon accord entre modèle théorique et expérience pour une valeur du paramètre d'interaction intermoléculaire Γ égale à 2.1 kJ.mol^{-1} (soit 168 cm^{-1}) (figure 2.14).

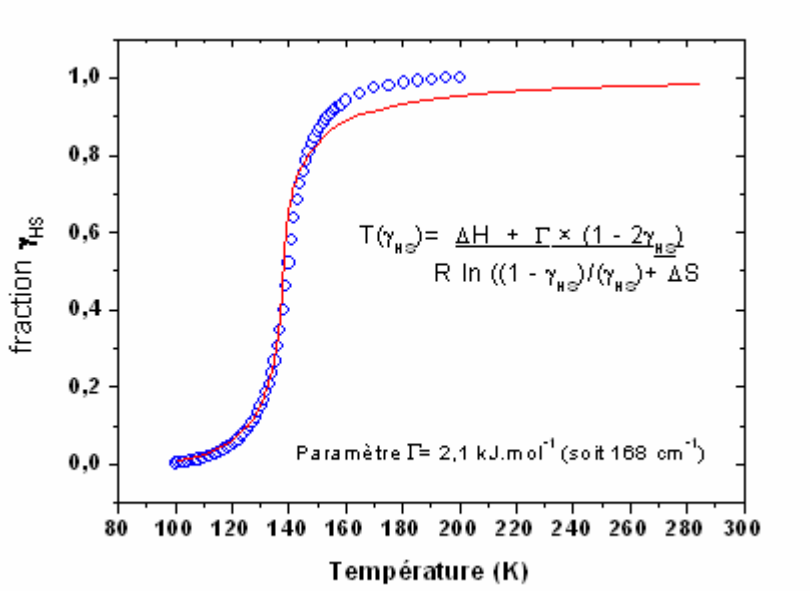


Figure 2.14 : Modélisation à partir du modèle de Slichter Drickamer dans le cas d'un système coopératif. Les points en rond bleu correspondent aux résultats expérimentaux et la courbe en rouge correspond à la simulation conformément à ce modèle.

Compte tenu de la valeur du terme d'interaction moléculaire vérifiant Γ< 2R$T_{1/2}$≈ 2,3 kJ.mol^{-1}, le composé étudié aurait, en première approximation, un comportement de type crossover et pourrait être considéré comme un système plutôt faiblement coopératif.

2.2. Etude structurale en température du complexe Fe(DPEA)(NCS)$_2$.

Les échantillons de Fe(DPEA)(NCS)$_2$ utilisés lors de mon étude nous ont été fournis dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de G. Matouzenko de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. J'ai réalisé des mesures de diffraction de rayons X en fonction de la température sur l'expérience que nous avons développée à Rennes autour du diffractomètre 4 cercles (Xcalibur Oxford Diffraction) muni d'un détecteur type caméra CCD bi-dimensionnel Sapphire 3. Lors de nos études, la longueur d'onde des rayons X est celle de la raie Kα du molybdène (λ=0.71069 Å) et le diffractomètre a été couplé à un cryostat à jet d'azote (Oxford diffraction) pour les études en température supérieures à 78 K ou un cryostat à jet d'hélium (Helijet Oxford diffraction) pour les études à très basse température (caractéristiques en annexe II). Je me suis aussi impliqué dans le développement de l'expérience pour la coupler à des excitations laser et étudier l'aspect structural lié à l'effet LIESST.

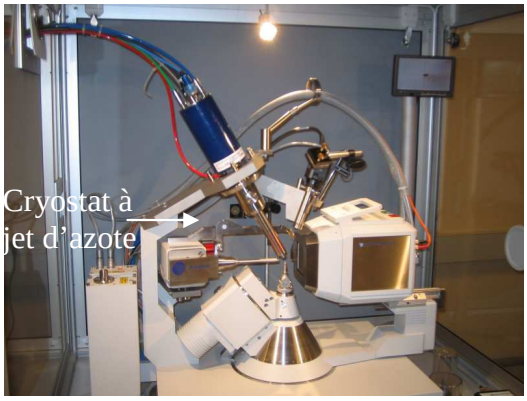


Figure 2.15 : Diffractomètre 4 cercles Oxford Diffraction avec détecteur CCD 2D et muni dans cette configuration du cryostat à jet d'azote.

2.2.1. Evolution des paramètres de maille.

Nous avons étudié les signatures structurales liées à la conversion de spin du composé moléculaire Fe(DPEA)(NCS)$_2$ entre 80 K et 250 K de manière à obtenir la valeur des paramètres de maille (et donc l'évolution du volume) à différentes températures (la température est stabilisée pour chaque acquisition). Dans le cas présent, il n'y a pas de brisure de symétrie. La figure 2.16 montre l'évolution en température des paramètres et du volume de la maille. Les angles α et γ, égaux à 90°, ne sont pas représentés.

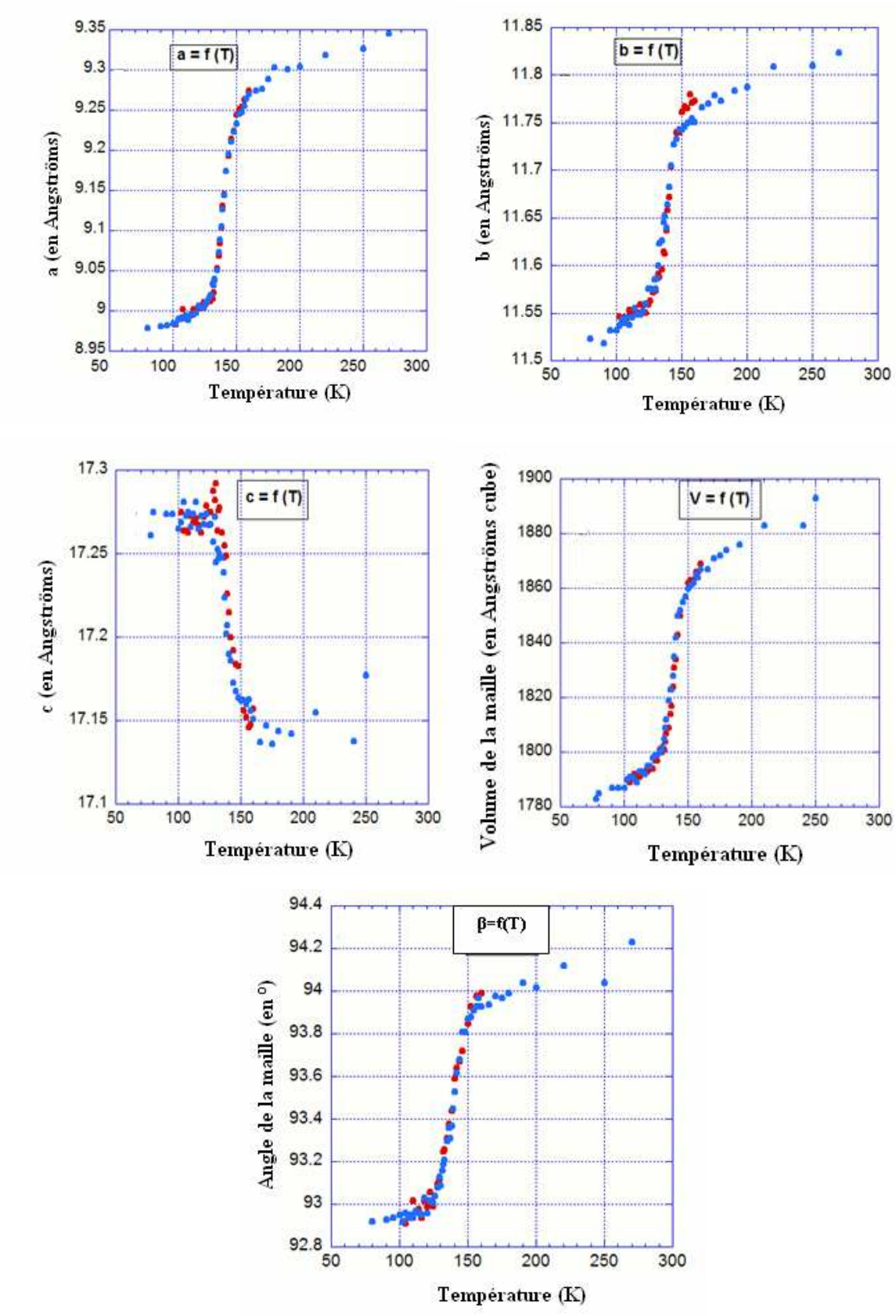


Figure 2.16 : Evolution en température des paramètres de maille du complexe FeDPEA(NCS)$_2$. Les points rouges correspondent à la phase de remontée en température alors que les points bleus sont caractéristiques de la descente en température.

La conversion de spin observée en magnétisme correspond à un changement important des paramètres de maille entre 125 K et 150 K, se superposant à la contraction thermique. La conversion de spin représente une variation de volume de l'ordre de 3%. Notons que si les paramètres a et b ont un comportement habituel, le paramètre c augmente dans la phase basse température. Ce paramètre c, qui correspond à l'axe d'empilement des molécules, satisfait donc à des contraintes de déformation (figure 3D 2.12), signature d'interactions élastiques anisotropes. La température de transition thermique, à savoir $T_{1/2}$=138 K, est en parfait accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. Les mesures réalisées à la descente et celles à la montée en température se superposent : il n'y a pas de boucle d'hystérésis en fonction de la température. La transformation étant isotructurale et la variation en température des paramètres de maille continue, on peut donc conclure que le comportement est de type crossover.

2.2.2. Analyse des structures à 18 K, 78 K, 150 K et 295 K.

Quatre acquisitions complètes ($2\theta_{max}$= 55°, rotation de ω de 1°, 193 images) ont été réalisées à quatre températures différentes (à très basse température 18 K (sous hélijet), 78 K, 150 K et à haute température 295 K) avec un temps d'exposition de 30 secondes par image.

Les structures ont été résolues au moyen du logiciel Sir 97 puis affinées avec le logiciel ShellX 97 par la méthode des moindres carrés. Cette analyse nous permet de remonter aux structures cristallines de la phase BS et de la phase HS (paramètres de maille, longueurs de liaison ou angles entre les plans des atomes à ces quatre températures).

La qualité de notre affinement, c'est à dire la détermination des positions atomiques moyennes se vérifie par un facteur de reliabilité (ou de fiabilité) R. Ici, R est faible (R < 4 %) et la qualité de l'affinement est donc très bonne (tableau 2.1).

T (K)	18	78	150	295
R (%)	3,71	3,43	3,64	3,91

Tableau 2.1 : Facteurs de reliabilité R en fonction de la température.

Dans les composés à transition de spin du Fe(II), comme le composé FeDPEA(NCS)$_2$, le changement de volume de la maille est directement lié aux changements de l'environnement

immédiat de l'atome de Fe par interaction élastique entre molécules. Il est alors intéressant de comparer les longueurs de liaison Fe-N et la variation de la déformation de l'octaèdre en mesurant différents angles en fonction de la température. En effet, comme le fer est ici en position de symétrie générale, les longueurs de liaison ne sont pas équivalentes. De même les angles (N-Fe-N) ne correspondent pas à ceux de l'octaèdre parfait (180° pour les angles (N1-Fe-N5), (N2-Fe-N6) et (N3-Fe-N4) et 90° pour les autres angles) comme le montre la figure 2.17. La variation de ces paramètres est une signature forte.

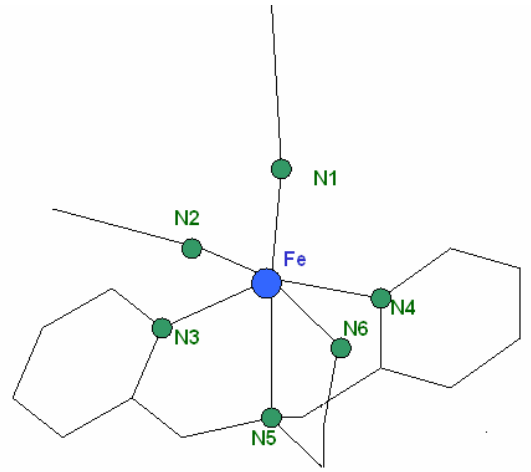


Figure 2.17 : Représentation du composé moléculaire FeDPEA(NCS)$_2$.

Le tableau 2.2 regroupe l'évolution des longueurs de liaison après réduction des différents jeux de données et affinement des structures:

	18 K (BS)	**78 K (BS)**	**150 K (HS)**	**295 K (HS)**
Fe1 N1	1,948 (2)	1,947 (2)	2,051 (3)	2,060 (2)
Fe1 N2	1,972 (3)	1,970 (2)	2,119 (2)	2,148 (3)
Fe1 N3	1,980 (2)	1,978 (2)	2,146 (2)	2,184 (2)
Fe1 N4	1,987 (2)	1,962 (2)	2,152 (2)	2,189 (2)
Fe1 N5	2,005 (2)	1,996 (2)	2,205 (2)	2,234 (2)
Fe1 N6	2,028 (2)	2,020 (2)	2,196 (2)	2,243 (2)
moyenne	1,987(2)	1,979(2)	2,145(2)	2,177(2)

Tableau 2.2 : Influence de la température sur les longueurs de liaison du composé FeDPEA(NCS)$_2$.

Les résultats des mesures à température ambiante sont cohérents avec ceux obtenus précédemment (Matouzenko **(1997)).** Toutefois, on remarque une légère différence pouvant

très probablement s'expliquer par le fait que nous avons affiné l'agitation thermique en anisotrope alors qu'un seul coefficient thermique est déterminé dans la première publication (affinement isotrope). La variation de la longueur de liaison moyenne <Fe-N> est caractéristique du changement d'état de spin de la molécule (figure 2.18 gauche), observé dans de nombreux composés Fe II (Guionneau (**2004**)). Ainsi, les longueurs de liaison moyennes <Fe-N> dans l'état BS sont de l'ordre de 1.98 Å alors que celles dans l'état HS sont d'environ 2.16 Å.

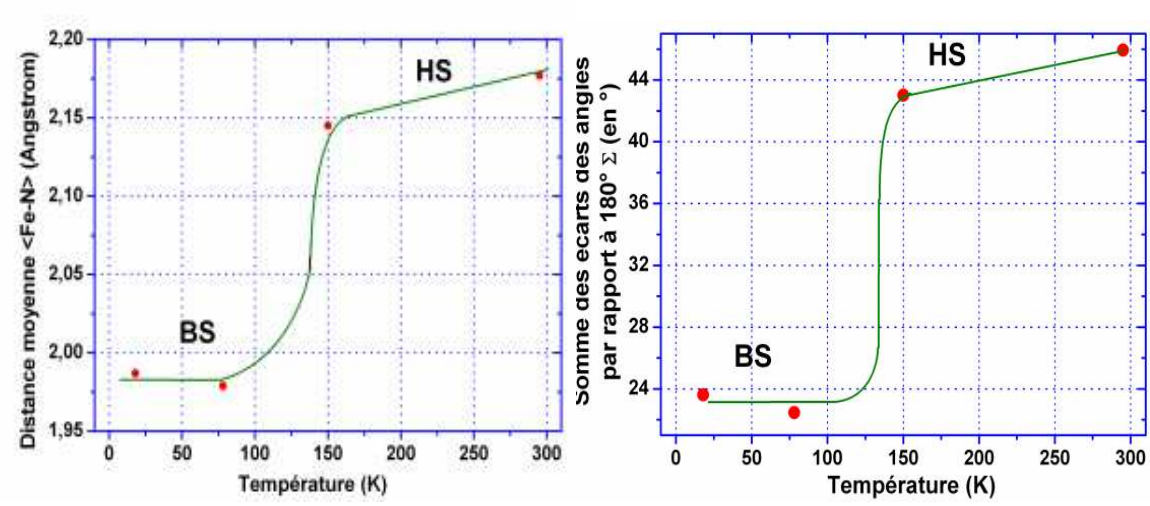


Figure 2.18 : Dépendance en température des longueurs de liaison Fe-N (gauche). Evolution du paramètre Σ en fonction de la température (droite). La courbe en vert représente un guide pour l'œil.

Il a été souligné l'importance de la déformation de l'octaèdre lors de la conversion de spin (Marchivie (**2003**)), ce qui s'observe sur l'évolution du paramètre Σ défini comme :

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} \left(\left| \varphi_i - 90 \right| \right)$$

avec les 12 angles φ_i entre les ligands du complexe octaedrique (angle N-Fe-N voisin de 90°).

Dans le cas qui nous intéresse ici, en traçant l'évolution du paramètre Σ (figure 2.18 droite), on remarque que l'état BS des molécules est plus proche de l'octaèdre parfait.

La distorsion de l'octaèdre peut être également mise en évidence au moyen d'un autre paramètre, l'angle de twist noté θ_{NCS} défini comme l'angle N-Fe-N opposé aux branches NCS (Marchivie (**2003**)). Je ne rentrerai pas dans le détail de cette approche. Cet angle a été estimé comme étant égal à 40,5° dans le cas du composé FeDPEA(NCS)$_2$ (<60°) ce qui confirme bien le caractère déformé de l'octaèdre.

Nous proposons d'utiliser aussi un nouveau paramètre pour décrire la distorsion octaédrique et qui n'a pas été utilisé à notre connaissance dans la littérature. Il s'agit de décrire les écarts à la valeur moyenne des 6 distances Fe-L. Nous noterons ce paramètre ζ défini par :

$$\zeta = \sum_{i} | \text{Fe-L}_i - \langle \text{Fe-L} \rangle |$$

L'évolution du paramètre ζ en fonction de la température est représentée en figure 2.19.

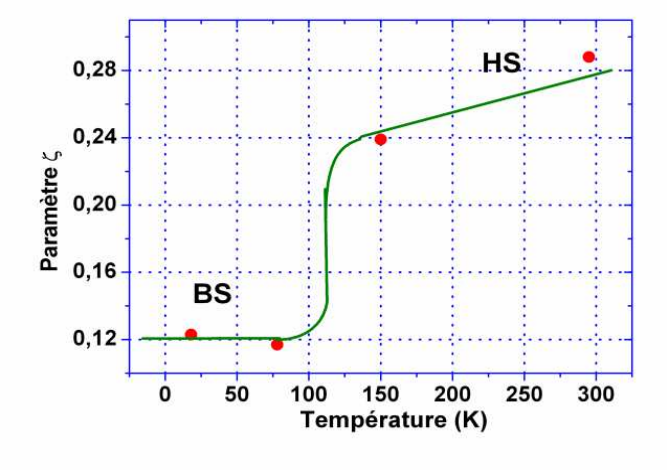


Figure 2.19 : Evolution du nouveau paramètre ζ en fonction de la température. La courbe en vert représente un guide pour l'œil.

La variation de ζ est ainsi une nouvelle signature forte pour caractériser la déformation de l'octaèdre des composés à transition de spin et son estimation pourra être élargie par la suite à l'ensemble des études de distorsion sous l'effet d'une perturbation extérieure dans ce type de complexes. Comme avec le paramètre Σ, on vérifie que l'octaèdre est plus régulier dans la phase BS.

2.3. Etude de la commutation de spin photo-induite par différentes techniques.

2.3.1. Etude par diffraction X sous irradiation laser à 78 K.

Jusqu'à présent, aucune étude de photomagnétisme n'avait été réalisée sur le composé moléculaire FeDPEA(NCS)$_2$. Une partie de mes travaux a donc porté sur la recherche d'un tel phénomène. J'ai essayé de générer une transition photo-induite dans ce composé, dont on ne connaissait pas le spectre d'absorption. Dans un premier temps, nous avons travaillé à 78 K où la phase BS est thermodynamiquement stable. Bien que trempé de l'ambiante (HS) à 78 K,

le système relaxe dans l'état BS contrairement à d'autres systèmes comme le Fe(PM-Bia)$_2$(NCS)$_2$ (Marchivie (**2003**), Ichiyanagi (**2006**)). A cette température, le cristal a été continuellement irradié afin de convertir l'état bas spin en état haut spin.

J'ai été amené à créer un système optique pour amener le faisceau laser jusqu'à l'échantillon du fait de l'encombrement stérique du diffractomètre qui ne permettait pas de placer le dispositif laser au sein de la cabine de radioprotection et l'ensemble du système est donc placé sur une table optique à côté du diffractomètre (figure 2.20).

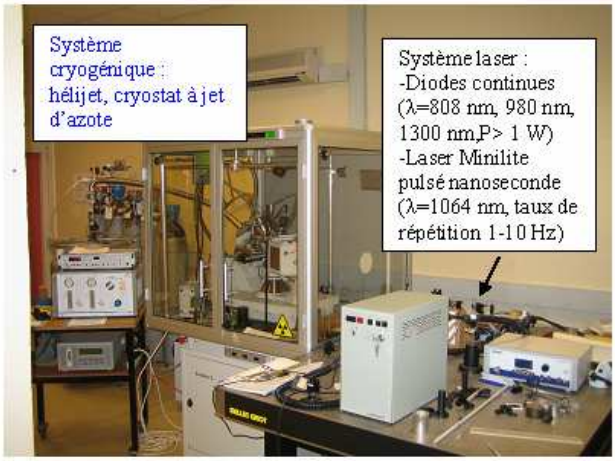


Figure 2.20 : Schéma du dispositif expérimental de diffraction X sous irradiation laser (par diodes continues ou laser pulsés) et sous basse température (hélium ou azote).

Le chemin optique parcouru par le faisceau est de l'ordre de 3 mètres entre la sortie de la diode et l'échantillon. Un ensemble de trois miroirs judicieusement choisis en terme de réflectivité assure l'acheminement du faisceau jusqu'à l'échantillon et un système optique permet de compenser la divergence naturelle du faisceau en sortie de diode. La particularité des diodes laser de notre dispositif réside dans le fait que ce sont des diodes de puissances permettant au moyen d'un variateur d'intensité d'atteindre des puissances supérieures à 1Watt. La taille du spot permet en outre d'atteindre facilement des fluences supérieures à 1W/cm^2. Nous avons donc réalisé des études de diffraction de rayons X en cherchant des signatures structurales sous différentes conditions laser (λ= 980 nm, 808 nm et 532 nm par doublage d'un laser IR pulsé nanoseconde).

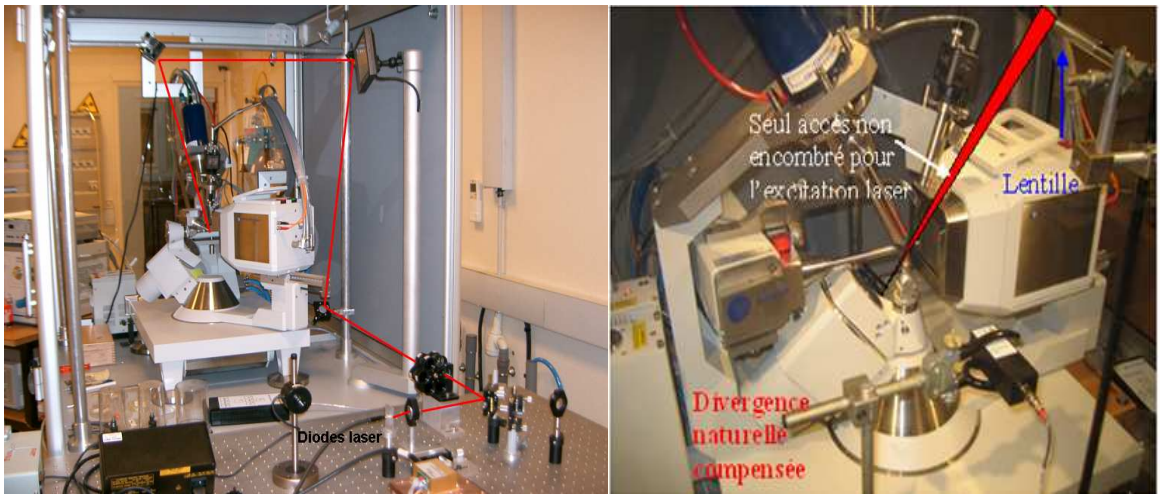


Figure 2.21 : Dispositif de photo-commutation sous irradiation continue. Le trajet optique du faisceau laser est imposé compte tenu du mouvement du détecteur et des autres cercles lors des collectes.

En partant de l'état BS à 78 K, nous n'avons observé aucun changement de volume quelle que soit la longueur d'onde dans la gamme de fluence utilisée.

Nous avons cependant mis en évidence un changement de volume à l'aide d'une trempe thermique à 78 K sous irradiation laser à 808 nm et pour une fluence laser de 2 $W.cm^{-2}$. En dessous de cette valeur de puissance laser (pourtant élevée), aucun changement n'est remarqué. Pour une même puissance laser, ce phénomène n'est pas observé aux autres longueurs d'onde des diodes lasers continues (672 nm, 980 nm) ou après doublage (λ=532 nm) d'un laser pulsé nanoseconde à des différents taux de répétition (du single shot à un taux de répétition de 10 Hz) et à différentes puissances d'excitation laser. Une différence entre un piégeage à basse température sous irradiation laser et le fait de placer l'échantillon à 78 K puis dans un second temps sous irradiation laser a été observé : cette différence peut s'interpréter par des effets d'absorption différents entre les deux phases BS et HS. L'échantillon absorbe plus (donc chauffe plus) dans la phase HS à 808 nm. Cette constatation a été obtenue grâce aux mesures de spectre d'absorption menées à l'ICMCB discutées par la suite (figure 2.27).

Nous avons étudié l'effet du chauffage laser sur ce phénomène en augmentant la température. Les courbes obtenues (points en vert sur la figure 2.22) ont la même allure que celles de l'étude en température mais sont décalées d'environ 60 K et aucune relaxation de l'état métastable HS vers l'état thermodynamiquement stable BS avant la transition de phase en température à 138 K n'est observée. Cette observation va donc dans le sens d'une action du laser uniquement par chauffage.

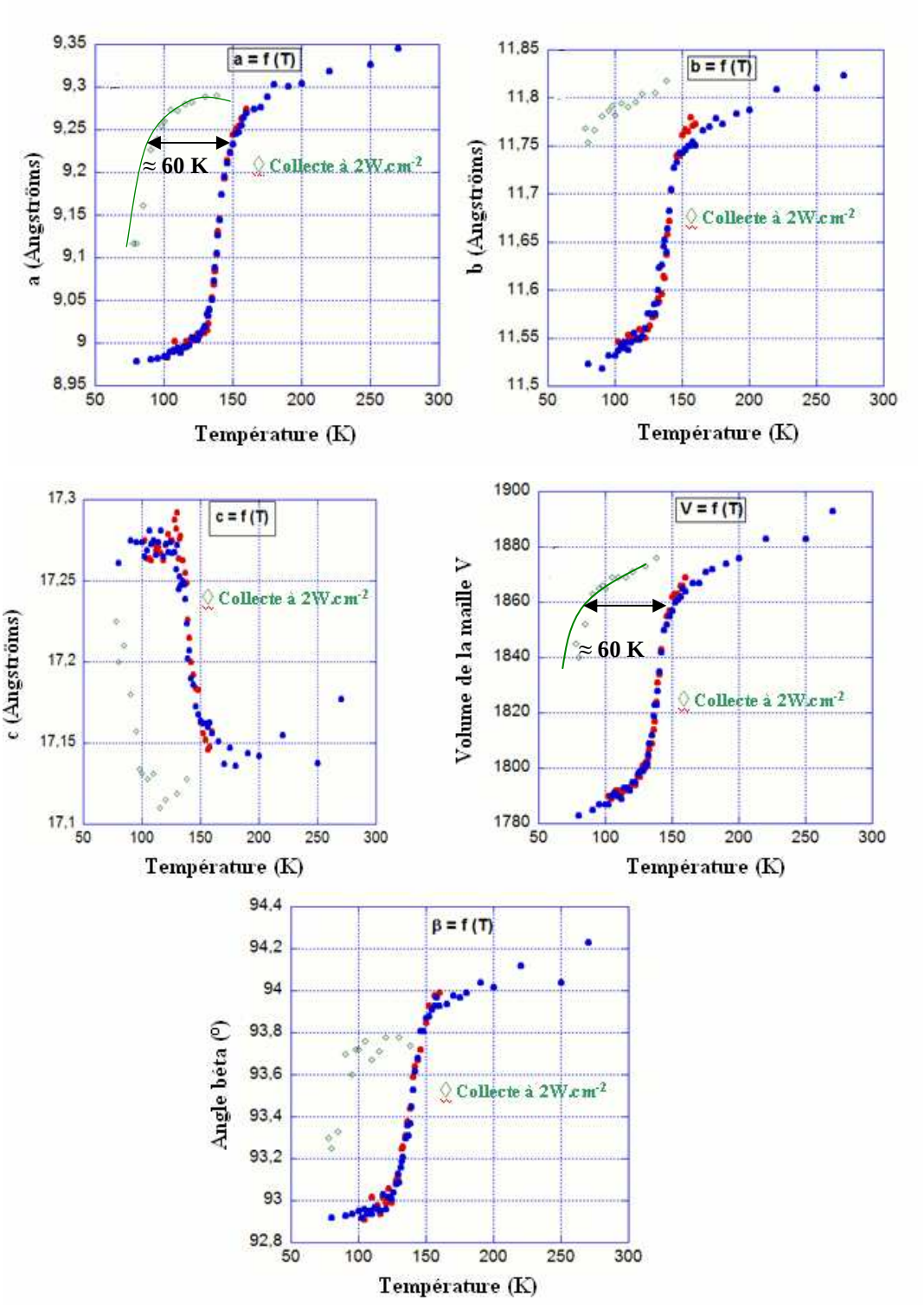


Figure 2.22 : Evolution des paramètres de maille de la molécule $Fe(DPEA)(NCS)_2$ sous trempe laser à λ=808 nm en fonction de la température. Les points en vert représentent les valeurs de la collecte en température lors d'une trempe laser pour une puissance laser de 2W/cm^2. Les points rouges représentent l'évolution des paramètres de maille lors de la montée en température alors que les points bleus représentent l'évolution des paramètres de maille sans irradiation laser également lors de la descente en température.

Nous avons procédé à un enregistrement de la structure à 138 K (à la fin de cette remontée en température) afin de confirmer un effet de chauffage laser en traçant les graphiques dits de Wilson (Wilson (**1942**)). Cette analyse s'effectue en calculant le facteur de Debye-Waller des raies de diffraction. En effet, l'intensité des tâches de Bragg décroît exponentiellement en fonction des coefficients d'agitation thermique B des atomes.

En première approximation et en ne considérant qu'un seul coefficient d'agitation thermique isotrope B correspondant au déplacement quadratique moyen, l'intensité diffusée d'un pic de diffraction, qui est le carré de l'amplitude, s'écrit :

$$I = \langle F \rangle^2 = I_{hkl}.\exp(-B.q^2) = I_{hkl}.\exp(-1/3.\langle u^2 \rangle.q^2)$$

où F facteur de structure, I_{hkl} carré du module du facteur de structure et q le vecteur de diffusion (q est un vecteur du réseau réciproque : q=ha* + kb* + lc* (h, k, l entiers)).

Cette relation montre que plus l'agitation thermique est importante (u^2 élevé, haute température), plus l'intensité des pics de Bragg diminue.

Le tracé d'un graphique de Wilson consiste à comparer deux jeux de données (d'intensités mesurées) : $I = I_{hkl}.\exp(-B_1.q^2)$ et $I_0 = I_{hkl}.\exp(-B_0.q^2)$ puis à tracer le logarithme : $\ln(I/Io) = -(B_1-B_0).q^2 = -B.q^2$ avec $B = B_1-B_0$.

Ces graphes dit de Wilson permettent d'accéder à la différence du coefficient Debye-Waller moyen et donc permettent de mettre en évidence un échauffement dû au laser.

En comparant deux jeux de données enregistrés à la même température, les points sont distribués sur le graphique de Wilson autour d'une droite de pente nulle. Lorsque le jeu de données I est enregistré à une température plus haute que celle du jeu de données I_0, la droite obtenue sur le graphique possède une pente d'autant plus importante que la différence entre les deux températures est importante. Les figures 2.23 et 2.24 montrent les graphiques de Wilson reliant la phase BS avec la phase HS à 295 K et la phase photo-induite. Ces courbes ont été obtenues à l'aide du logiciel StarX, créé dans le cadre de la thèse de Laurent GUERIN au GMCM. Le graphique de Wilson entre la phase BS à 18 K et la phase HS à 295K est donné à titre de comparaison (figure 2.23).

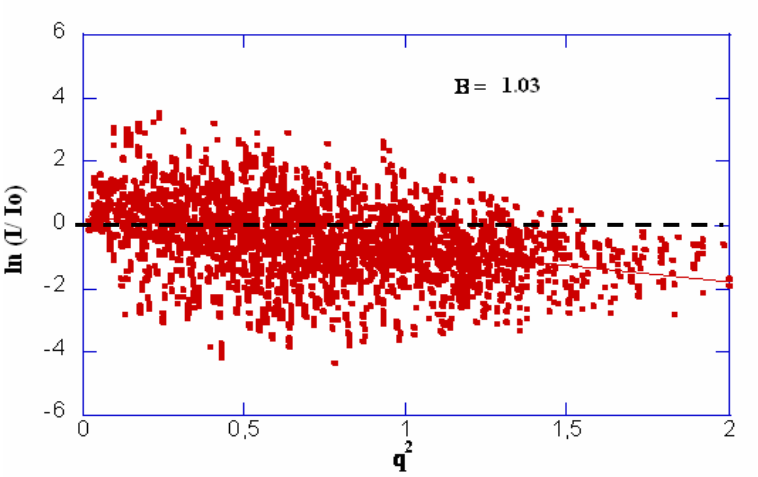


Figure 2.23 : Graphique de Wilson (comparaison des structures à 295 K et à 18 K).

Le graphique de Wilson entre la phase HS à 295 K et la phase BS à 18 K donne une pente B de l'ordre de 1 $Å^2$, représentative de la grande différence de température (ΔT = 277 K). On observe une dispersion importante autour de la droite à cause du changement d'état de spin des molécules. Les positions atomiques variant sensiblement de part et d'autre de $T_{1/2}$, les intensités entre les deux phases varient aussi alors que si on compare deux jeux de données correspondant à la même phase, cette dispersion est moindre. Le graphique de Wilson entre les intensités mesurées entre les phases HS à 295 K et à 150 K donne une valeur B = 0.53 $Å^2$, plus faible que la précédente en raison d'un écart en température moins important (ΔT = 145 K).

On constate une variation linéaire en fonction de l'écart en température ΔT du coefficient B entre les deux graphiques de Wilson.

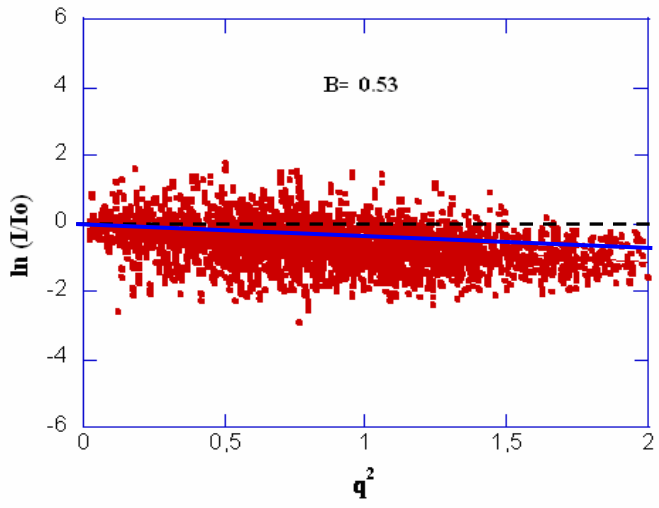


Figure 2.24 : Graphique de Wilson (comparaison des structures à 295 K et à 150 K).

Pour confirmer que l'effet photo-induit sous 2W/cm^2 est du à un chauffage laser sur la structure après irradiation laser à 138 K, nous avons comparé cet enregistrement à 138 K à celui effectué à 150 K lors de l'étude en température qui est prise pour référence. En l'absence de tout chauffage laser, nous devrions observer une pente légèrement positive due l'écart de température de 12°.

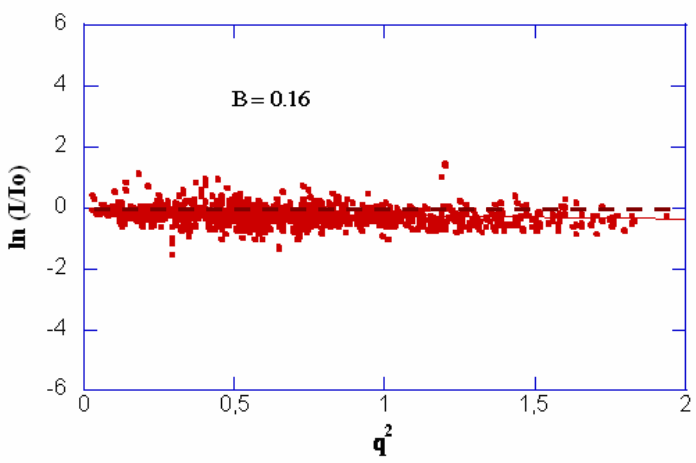


Figure 2.25 : Graphique de Wilson (comparaison des données à 150 K et à 138 K).

On obtient une pente avec un coefficient B égal à 0.16 Å^2 qui confirme donc l'effet de chauffage du laser. Compte tenu de la proportionnalité entre la valeur du coefficient B et la variation de température entre les phases, on peut estimer l'écart $\Delta T = 277 * 0.16/1 \approx 45$ K au lieu d'un écart de -12 K soit un décalage global de l'ordre de 60K ce qui correspond bien au décalage de la courbe des paramètres de maille (figure 2.22). Ceci démontre donc que le phénomène observé ici pour 2W/cm^2 est bien du au chauffage laser (effet thermique). Les courbes des paramètres en fonction de la température sous trempe laser (figure 2.22) ne sont qu'une translation des courbes obtenues lors de l'analyse en température. Habituellement, les fluences utilisées sont de l'ordre de quelque mW/cm^2. Ici, les puissances sont mille fois supérieures et on comprend alors bien la présence de chauffage laser. Néanmoins, cette manipulation nous a permis de mettre en évidence une sensibilité particulière de l'échantillon à λ = 808 nm.

Afin de chercher si l'effet LIESST existe à plus basse température dans ce composé, des mesures complémentaires ont été réalisées à l'ICMCB à Bordeaux dans l'équipe de Jean-François Létard.

2.3.2. Expérience de réflectivité à l'hélium.

Dans un premier temps, j'ai pu utiliser un dispositif de mesure de réflectivité à l'hélium liquide mis en place en 2002 au sein de l'équipe de J-F Létard (figure 2.26 gauche).

En effet, les changements d'états électroniques sont associés à de fortes variations des propriétés optiques, ce qui représente une signature en terme de transition de spin.

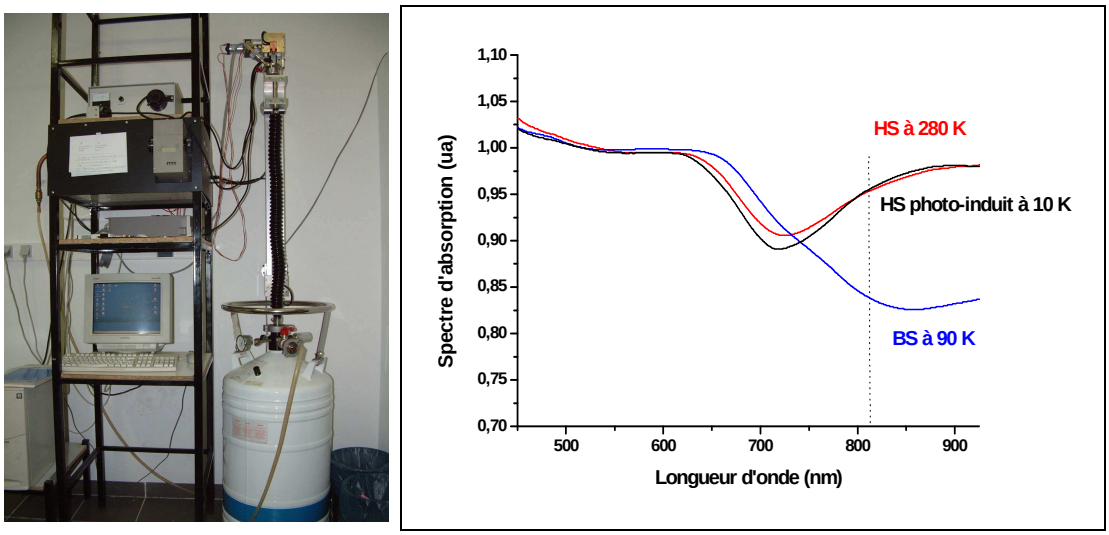


Figure 2.26 : Dispositif expérimental de mesure de réflectivité à l'hélium liquide.(gauche). Allure du spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde à différentes températures pour le composé FeDPEA(NCS)$_2$ (droite).

Les spectres d'absorption ont été déterminés sur une gamme de longueur d'onde significative surtout comprise entre 450 nm et 900 nm environ (figure 2.26 droite).

Il apparaît une nette différence d'absorption lors de la transition et en particulier à 90 K (correspondant à l'état BS) et à 280 K (correspondant à l'état HS). L'évolution de l'intensité du faisceau réfléchi a été mesurée à λ=800 nm sous éclairement constant au moyen d'une lampe incandescente pendant un balayage très lent en température (en descente et en remontée en température soit durant quelques heures d'acquisition) (figure 2.27 gauche).

A partir des variations des signaux de réflectivité et de magnétisme entre les états HS et BS, il est possible d'estimer l'évolution en température de la fraction HS γ_{HS} (figure 2.27 droite).

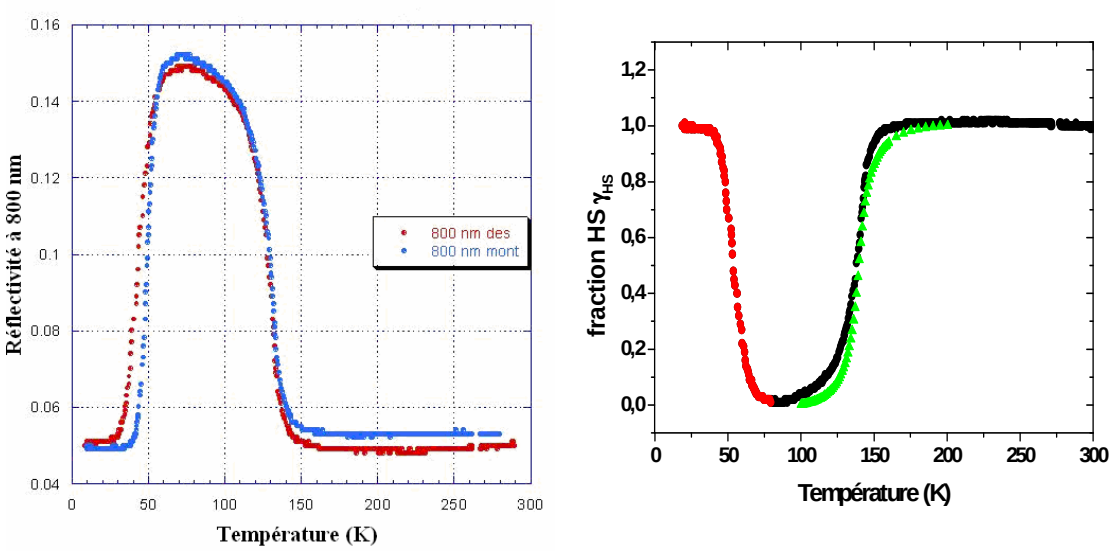


Figure 2.27 : Courbe de réflectivité à 800 nm en fonction de la température pour le composé $FeDPEA(NCS)_2$ en descente et en remontée en température (gauche).

*Variation de la fraction HS γ_{HS} en fonction de la température pour le composé $FeDPEA(NCS)_2$ estimée à partir des mesures de réflectivité et de magnétisme (droite). La courbe en rouge et noir est obtenue à partir des mesures de réflectivité et la courbe en vert est estimée à partir des valeurs de susceptibilité magnétique (Matouzenko (**1997**)).*

On observe le basculement entre deux régimes photo-stationnaires : à basse température l'état métastable haut spin, peuplé par la lumière, est dominant parce que son temps de vie est long ; lorsque l'on augmente la température au-delà de 47-50 K, son temps de vie devient court et l'état stable bas spin domine et la relaxation n'est pas compensée par le laser avant que la transition de spin thermique ait lieu à nouveau et fasse transiter l'échantillon dans l'état HS. Ce résultat constitue la première mise en évidence d'un effet photo-induit dans ce composé à la longueur d'onde de 800 nm.

2.3.3. Mesure de photo-magnétisme.

Le composé $FeDPEA(NCS)_2$ est également introduit en faible quantité dans une cellule spéciale au sein d'un magnétomètre SQUID sous un champ magnétique de 5 Teslas à température ambiante comme le montre la photo du dispositif expérimental (figure 2.28 gauche). La température est abaissée progressivement jusqu'à 10 K pour éviter les effets de trempe et atteindre l'état BS à basse température pour permettre ainsi à la transition de spin de se produire par irradiation lumineuse.

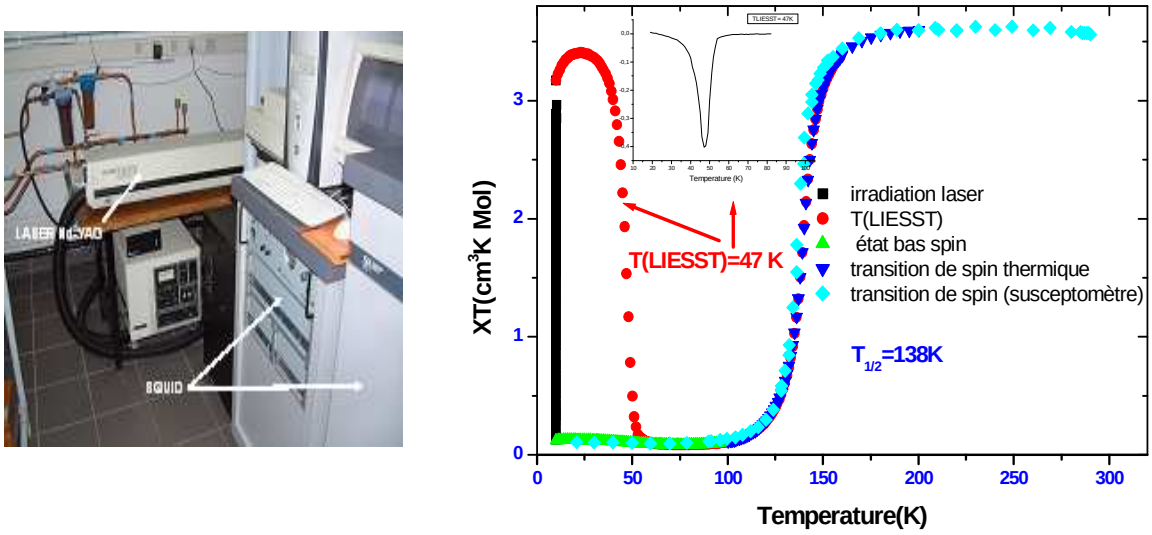


Figure 2.28 : Dispositif SQUID équipé d'un LASER et d'une fibre optique monté à l'ICMCB à Bordeaux (gauche). Détermination de la valeur du T(LIESST) dans le cadre du composé à transition de spin FeDPEA(NCS)$_2$ (à droite). Sur la figure, cette température T(LIESST) ainsi que celle de la transition de phase thermique sont indiquées.

Le composé, à l'état bas spin, est irradié à 800 nm avec une fluence laser de quelques mW/cm^2. La population de l'état HS (photo-induit) se traduit par un accroissement rapide du signal magnétique. Cette transformation induite par la lumière est possible à très basse température car la vitesse de relaxation des molécules excitées est très faible (beaucoup plus faible que la vitesse de transformation BS-HS des molécules). Dès que l'état photo-stationnaire du système est atteint (moins d'une heure environ dans le cas de notre composé), l'irradiation lumineuse est alors stoppée et la température est alors augmentée à la vitesse standard pour ce type d'expérience d'environ 0.3 K/min.

La température de T(LIESST) ainsi estimée dans le cas du FeDPEA(NCS)$_2$ est de 47 K (figure 2.28 droite). Elle correspond à la température où la dérivée est minimum. La température de conversion thermique ($T_{1/2}$) a été trouvée égale à 138 K et est en bon accord avec les résultats obtenus en diffraction X. Il y a ainsi une différence de l'ordre de 90 K entre ces deux températures caractéristiques T(LIESST) et $T_{1/2}$. Cela explique l'impossibilité d'observer un effet photo-induit sans effet de chauffage à 78 K. Selon la relation entre T(LIESST) et $T_{1/2}$ (T(LIESST)=T_0-0.3$T_{1/2}$), le composé FeDPEA(NCS)$_2$ devrait se placer suivant une droite ayant un T_0 proche de 90 K ce qui n'est pas cohérent avec les résultats obtenus sur d'autres complexes tétradentes qui ont une valeur de T_0 plus élevée (figure 2.9).

Ce résultat montre la nécessité de poursuivre ces diverses études sur d'autres composés tétradentates.

2.3.4. Etude cinétique de la relaxation.

Après l'irradiation à 800 nm pour induire l'état HS, les cinétiques de relaxation vers l'état BS ont été enregistrées pour différentes valeurs de température. D'un point de vue expérimental, le système est irradié à 10 K jusqu'à conversion complète (γ_{HS} =1) puis amené sous irradiation à la température d'étude de la cinétique de relaxation (Chastanet (**2002**)). Une fois la température stabilisée, on arrête l'irradiation laser pour observer l'évolution temporelle de la fraction HS à partir du signal magnétique. Celui-ci provient des molécules dans l'état HS et son évolution temporelle est liée à la valeur de la fraction HS estimée en fonction de la valeur du produit de la susceptibilité magnétique et de la température χ_M T par la relation suivante :

$$\gamma_{HS}(t)=\chi_M T(t)/(\chi_M T)_{HS}$$

où χ_M T(t) représente l'évolution temporelle du produit χ_MT mesurée et $(\chi_M T)_{HS}$ est la valeur du produit à haute température relatif à 100% de molécules dans l'état HS.

La figure 2.29 rapporte les cinétiques de relaxation en fonction du temps dans la zone de température comprise entre 40 K et 49 K.

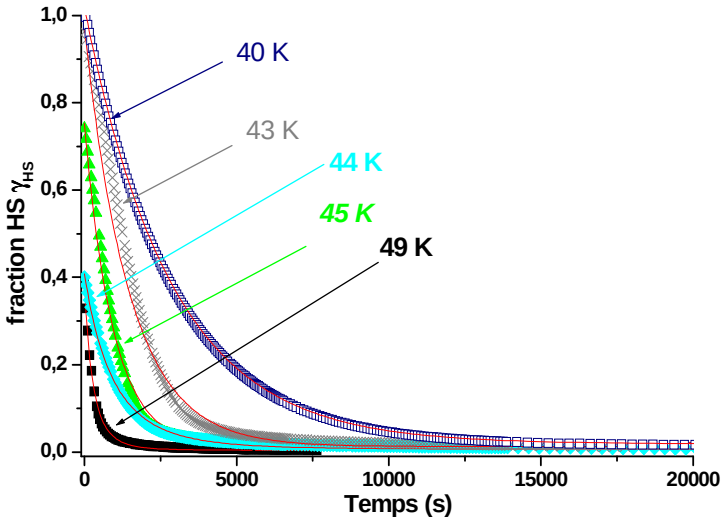


Figure 2.29 : Evolution de la fraction HS après irradiation à 800 nm en fonction du temps à différentes températures. Les courbes en trait plein sont les affinements réalisés avec le traitement mono-exponentiel décrivant les systèmes peu coopératifs.

Sur l'intervalle de température étudié, les processus de relaxation dépendent clairement de la température et les courbes suivent la loi d'Arrhénius vue comme la somme des effets tunnel provenant des niveaux vibrationnels thermiquement peuplés. Les relaxations sont finies dans tous les cas en moins de 15000 s soit environ 4 heures. L'allure des courbes de relaxation étant clairement exponentielle (pas de signature d'un processus auto-accéléré), il convient donc d'utiliser un modèle simple de cinétique du premier ordre correspondant aux systèmes peu coopératifs (molécules indépendantes) pour modéliser de façon phénoménologique les résultats expérimentaux obtenus (figure 2.29) et estimer les paramètres cinétiques correspondants :

$$\gamma_{HS}(t) = \gamma_{HS}(t\rightarrow\infty) + \gamma_{HS}(t\rightarrow 0).exp(-k_{HL}(T)\times t)$$

$$avec\ k_{HL}(T) = k_{HL}(T\rightarrow\infty).exp(-Ea/k_BT).$$

avec Ea étant l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann et $\gamma_{HS}(t\rightarrow\infty)$ et $\gamma_{HS}(t\rightarrow 0)$ respectivement la fraction HS résiduelle à la fin et au début de la relaxation.

La figure 2.29 montre le bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes paramétrées par le modèle. L'estimation de la constante de relaxation aux différentes températures permet de tracer le graphe d'Arrhénius et une régression linéaire permet d'obtenir simplement les paramètres d'énergie d'activation E_a et la constante de relaxation $k_{HL}(T\rightarrow\infty)$ (figure 2.30).

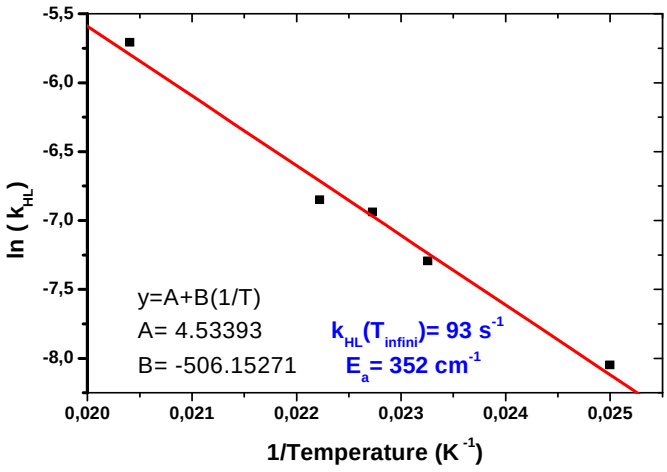


Figure 2.30 : Représentation d'Arrhénius pour le composé FeDPEA(NCS)$_2$
La courbe en trait plein représente la régression linéaire obtenue dans la zone activée thermiquement et permet d'avoir accès aux paramètres cinétiques.

La régression linéaire dans cette zone activée thermiquement donne les paramètres suivant : E_a (40-49 K)= 352 cm^{-1} et le facteur pré-exponentiel $k_{HL}(T\rightarrow\infty)$= 93 s^{-1}.

En comparant ces valeurs avec quelques données présentes dans la littérature (Capes (**2000**), (Chastanet (**2002**)), il apparaît que les composés coopératifs présentent des énergies d'activation comprises entre 800 et 1200 cm^{-1} et un facteur pré-exponentiel compris entre 10^3 et 10^7 s^{-1} alors que les composés faiblement coopératifs présentent eux des valeurs d'énergie d'activation comprises entre 100 et 200 cm^{-1} et un facteur pré-exponentiel compris entre 10^{-2} et 10 s^{-1}.

Les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques pour le composé FeDPEA$(NCS)_2$ confirment bien que ce composé présente des effets plutôt faiblement coopératifs. Ceci est cohérent avec la faible coopérativité du composé observée lors de l'étude en température de la susceptibilité magnétique et des paramètres de maille (crossover).

Nous avons cherché à mener des études de relaxation par diffraction de rayons X pour caractériser la relaxation de l'état HS photo-induit et la formation éventuelle de domaines mais compte tenu d'un problème technique au niveau de l'hélijet, nous n'avons pas été en mesure de mener à terme ces expériences même si les résultats préliminaires obtenus semblent confirmer l'absence de domaines.

2.3.5. Etude structurale à 18 K sous irradiation laser à 808 nm.

Les résultats précédents montrent que l'effet LIESST a lieu en dessous de 50 K. Nous avons donc réalisé des études photo-cristallographiques au GMCM à 18 K afin de déterminer la nature des changements structuraux de l'état HS photo-induit. Nous avons réalisé un enregistrement complet de la structure à 18 K sans laser et à 18 K sous effet irradiation lumineuse à 808 nm, en utilisant un cryostat à jet d'hélium.

Des acquisitions partielles ont été réalisées au cours de l'irradiation laser de l'échantillon, ce qui a permis d'extraire l'évolution des paramètres de maille pendant la transformation. La résolution temporelle de cette expérience correspond au temps de mesure, à savoir 5 minutes.

En irradiant l'échantillon par un laser continu à 808 nm, et pour une fluence de 9.5 $mW.cm^{-2}$, on observe une augmentation du volume de la maille caractéristique de la transformation de l'état BS vers l'état HS puis une stabilisation après une heure d'irradiation. Cette puissance laser représente un bon compromis entre le fait d'être en dehors du chauffage laser et la possibilité d'induire une transformation photo-induite.

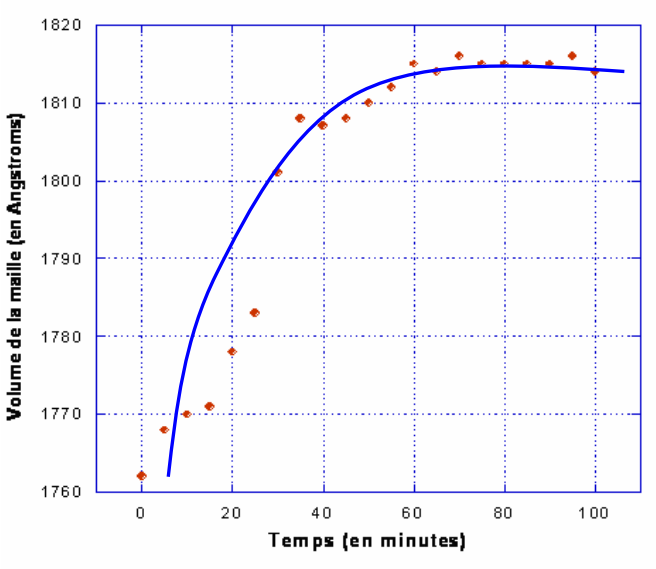


Figure 2.31 : Dépendance temporelle du volume de la maille à 18 K pendant l'irradiation laser à 808 nm (à 9.5 $mW.cm^{-2}$). La courbe en bleue représente un guide pour l'œil.

Ce résultat est cohérent avec le spectre d'absorption : en effet, plus l'échantillon est transformé sous l'effet du laser et plus il absorbe (et donc chauffe en terme de chauffage laser). Du fait de la puissance de nos diodes et des fluences utilisées, le chauffage laser n'induira qu'une augmentation de quelques kelvins dans le pire des cas. Ce point sera discuté par la suite. L'évolution du volume en fonction de la température comparée à l'état photo-induit à 18K (figure 2.32) permet de discuter les effets de contraction thermique et les effets dus à la transition de spin. La mesure à 18 K sous irradiation laser se trouve dans la continuité de la contraction thermique de la maille, s'il n'y avait pas de transition.

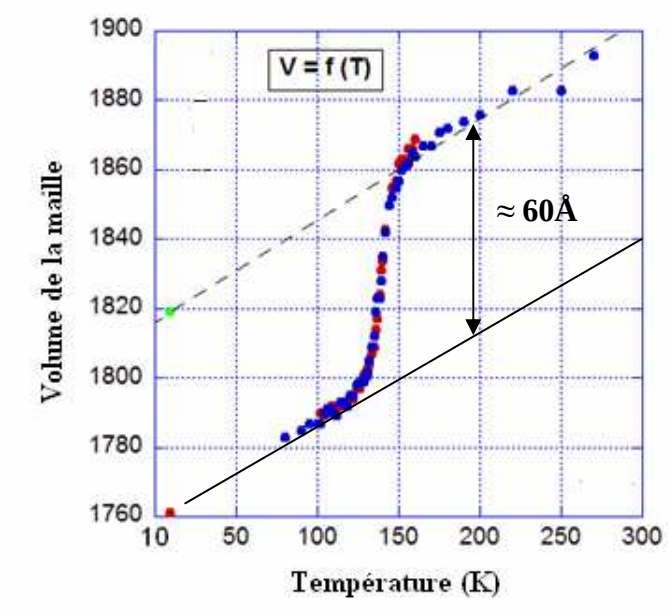


Figure 2.32 : Comparaison de la courbe V = f(T) (pour l'étude de la transition de spin induite par la température et du point obtenu à 18 K (pour la transition de spin induite par la lumière). Le point à 18 K en vert représente le point sous irradiation laser à 9.5 mW/cm^2.

L'écart de volume à 18 K représente la variation due à la transition de spin. Cette variation représente environ 60 Å^3 et correspond à celle observée lors de la transition thermique. Les autres paramètres de maille de l'état photo-stationnaire correspondent également à l'extrapolation des paramètres de la phase HS. Ce premier résultat donne déjà une bonne indication sur la nature HS de la phase photo-induite.

Les valeurs des paramètres de maille et du volume sont rassemblées dans le tableau 2.3 comparatif entre les différents états du cristal.

	A	b	C	β	V
295 K HS	9.335	11.796	17.164	94.27	1884.8
150 K HS	9.199	11.680	17.133	93.86	1860.7
78 K BS	8.975	11.525	17.275	92.99	1780.2
18 K BS	8.937	11.485	17.181	92.96	1761.1
18 K HS	**9.124**	**11.648**	**17.152**	**93.88**	**1819.0**

Tableau 2.3 : Comparaison des paramètres de maille du cristal entre l'état BS, l'état photo-induit et l'état HS à différentes températures.

On procède alors à une collecte complète des intensités diffractées à 18 K pour remonter à la structure de l'état HS photo-induit. Pour s'assurer de l'absence de chauffage, on réalise le

graphique de Wilson où l'on compare les données à 18 K BS sans laser et les données à 18 K HS avec laser comme discuté précédemment (figure 2.33).

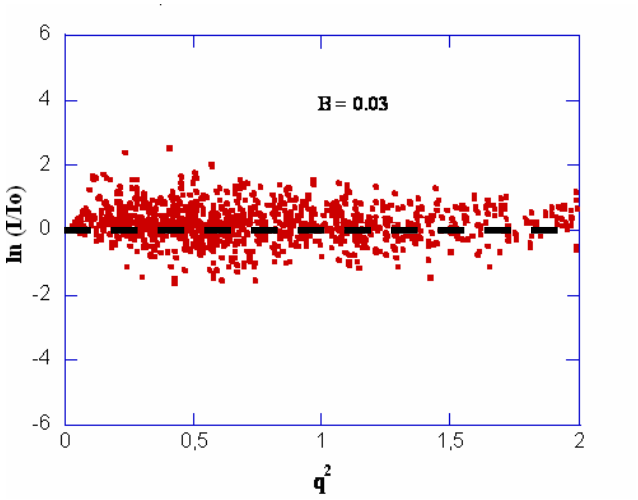


Figure 2.33 : Graphique de Wilson (comparaison des structures à 18 K BS sans laser et à 18 K HS avec laser).

Le graphique de Wilson ne présente pas de pente significative et le chauffage laser est donc très faible (quelques kelvins) : la transformation est donc induite par le laser. On observe une dispersion importante due au changement de structure lors de la transition de phase entre l'état BS et l'état HS : l'intensité des raies de Bragg varie en effet de manière importante entre les deux phases BS et HS. Cette dispersion serait moins importante si on comparait la structure HS photo-induite à 18 K avec la structure HS à 150 K par exemple du fait que la transition de phase n'ait pas lieu dans ce cas.

Dans l'état photo-induit, une relaxation structurale importante est observée avec une augmentation de la longueur de liaison <Fe-N> (2.12 (2) Å). La valeur moyenne correspond à l'extrapolation de la valeur obtenue dans l'état HS à l'équilibre thermique comme le montre la figure 2.35 gauche.

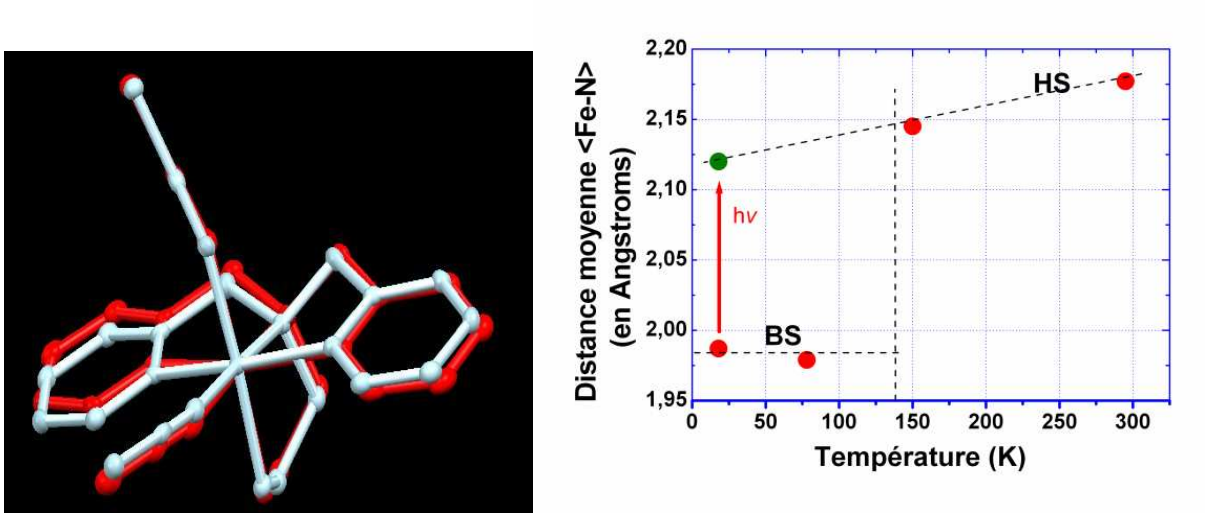


Figure 2.34 : Superposition des structures de l'état BS à 18 K (en bleu) et de l'état HS photo-induit à 18 K (en rouge) (à gauche). Comparaison de la moyenne des longueurs de liaison entre atomes liés au Fe (à gauche). Les points en rouge correspondent aux distances obtenues sans laser. A 18 K, le cristal dans l'état BS est irradié par un laser et transite de l'état BS vers l'état photo-induit HS (à droite).

Nous avons comparé les déformations intramoléculaires à celles observées lors de la transition thermique et évalué les sommes des écarts des angles des atomes liés au Fe par rapport à 90° (figures 2.34 et 2.35).

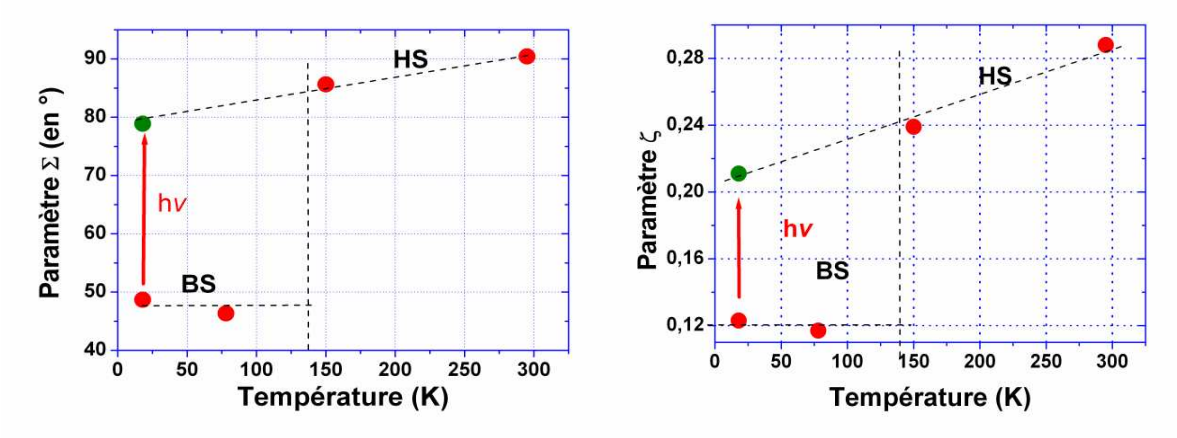


Figure 2.35 : (A gauche) Evolution du paramètre Σ en fonction de la température. Le point en vert représente la valeur du paramètre Σ pour l'état photo-induit. (A droite) Evolution du paramètre ζ en fonction de la température. Le point en vert représente la valeur du paramètre ζ pour l'état photo-induit.

Les valeurs du paramètre Σ (figure 2.35 gauche) et du paramètre ζ (figure 2.35 droite) pour l'irradiation laser à 18 K sont respectivement l'extrapolation de celles de l'état HS.

Au sein du ligand DPEA, les angles Fe-N-C, C-N-C, N-C-C et C-C-C ont des variations entre la phase HS photoinduite et la phase HS à l'équilibre thermique très faibles qui sont pour la plupart dans la barre d'erreur et n'excèdent pas 1% comme le résume les tableaux comparatifs joints en annexe II. Il en est de même pour les longueurs de liaison entre atomes de carbone et entre azote et carbone.

En conclusion, l'état HS photo-induit à 18K généré présente des paramètres de maille similaires à ceux de la phase HS à l'équilibre thermique à la contraction thermique près. De plus, en comparant les longueurs de liaison moyennes <Fe-N> et des angles de torsion, il apparaît que les structures des octaèdres de l'état HS photo-induit et l'état HS à haute température sont similaires également. Cette étude a donc montré que l'état photo-induit HS est très similaire à celui de la phase HS à haute température.

2.4. Conclusions et ouvertures.

Cette première étude sur la transition de spin photo-induite dans le composé FeDPEA(NCS)$_2$ a permis de mettre en évidence l'effet LIESST à partir de la phase BS à basse température sous irradiation laser continue (λ=808 nm) avec un T(LIESST) égal à 47 K. Du point de vue intramoléculaire, nous avons observé un changement de l'octaèdre avec un allongement de la distance moyenne <Fe-N> ainsi qu'une déformation isostructurale de l'octaèdre associés à la transition de l'état BS vers l'état HS caractéristique des états de spin. La phase HS photo-induite générée est similaire à la phase HS à l'équilibre thermodynamique (à la contraction thermique près) et des observations similaires ont été mises en évidence sur différents composés (Huby (**2004**), Ichiyanagi (**2006**)).

Nous avons aussi introduit un nouveau paramètre noté ζ qui permet de mettre en évidence la distorsion de l'octaèdre et caractériser l'état de spin.

Nous avons également montré que ce composé sort des comportements généraux observés par J-F Létard et al. Ainsi, une autre étude intéressante consisterait à réaliser le même type de mesure sur le stéréoisomère fac du composé FeDPEA(NCS)$_2$ pour voir l'effet de la stéréochimie sur le $T_{½}$ et sur le T(LIESST) notamment, afin de mieux comprendre l'origine de ce comportement et peut-être dégager d'autres critères de classement des complexes tétradentés.

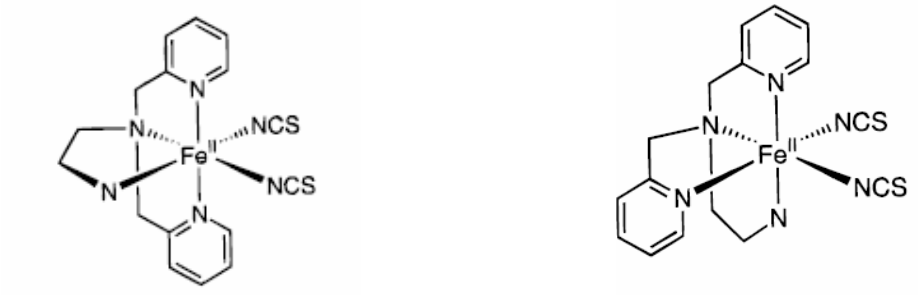


Figure 2.38 : Stéréoisomères mer (étudié) et fac du composé FeDPEA(NCS)$_2$.

L'étude de la transition de spin photo-induite par la diffraction de rayons X est récente et tend à se développer. Cependant, pour le moment, cette étude est limitée à des dynamiques lentes d'états photo-stationnaires. L'enjeu consistera dans l'avenir à trouver des composés susceptibles de transiter sous l'effet d'impulsions laser ultra-courtes. Il a été montré sur un autre composé qu'un pulse laser nanoseconde peut induire la commutation vers un état de spin permanent dans l'hystérésis. (Bonhommeau (**2005**), Freysz (**2004**)). A l'extérieur de cette hystérésis, l'état photo-induit a un temps de vie fini. Ce temps de vie dépend des différents paramètres comme la température, la concentration d'espèces transformées, les processus de relaxation.

Il sera ainsi intéressant d'étudier la réponse du système FeDPEA(NCS)$_2$ à des irradiations pulsées. Les études menées dans ce sens à Rennes avec la mise en place d'une plateforme optique résolue en temps à l'échelle femtoseconde apporteront une contribution non négligeable à cette recherche pour laquelle la transdisciplinarité est de mise.

L'étude dynamique résolue en temps par optique et diffraction X constitue un challenge important qui permettra d'étendre le champ des expériences réalisables sur ces composés à transition de spin. Ces études sur les solides moléculaires "photo-commutables" à transition de spin présentent des perspectives florissantes dans les domaines de recherche sur les composants nanoélectroniques, les cellules électrochromes et des applications potentielles en vue de futures mémoires optiques réinscriptibles de forte densité commandées par la lumière (Bousseksou (**2005**)). Pour des applications dans le domaine du stockage de l'information comme de l'écriture, il est souhaitable de disposer de complexes présentant des transitions de spin thermiques abruptes, avec de larges boucles d'hystérésis centrées autour de la température ambiante.

CHAPITRE III

MESURES OPTIQUES ET DE DIFFRACTION DE RAYONS X ULTRARAPIDES SUR UN COMPOSE MOLECULAIRE A TRANSFERT DE CHARGE : $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$

Dans le cadre de ma thèse, j'ai été amené à réaliser un dispositif de spectroscopie optique pompe sonde au Laboratoire d'Optique Appliquée à Palaiseau afin de développer des études en

optique temporelle de transition de phase photo-induite dans des matériaux moléculaires. Dans une première partie, je présenterai le dispositif expérimental avec en particulier le système de détection synchrone et la réalisation d'un amplificateur paramétrique optique (ou Optical Parametric Amplifier en anglais). La seconde partie de ce chapitre est quant à elle entièrement consacrée aux résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie optique sur le composé à transfert de charge (EDO-TTF)$_2$PF$_6$.

Enfin, la troisième partie présente nos expériences en diffraction X effectuées à l'ESRF (Grenoble, France) sur la ligne de diffraction résolue en temps ID09B sur ce même composé.

1. Dispositifs expérimentaux.

1.1. Schéma optique.

L'expérience la plus courante pour les études femtophysiques utilise la technique pompe-sonde avec des impulsions laser femtosecondes. L'idée de base est d'utiliser deux impulsions de quelques dizaines de femtosecondes issues de la même source et par conséquent parfaitement synchronisées entre elles. La première impulsion, dite de *pompe*, va initier un phénomène réactif et définira le temps zéro de la réaction. La seconde impulsion, dite de *sonde*, qui peut être décalée temporellement par rapport à la première et de plus faible intensité (pour ne pas perturber à nouveau le milieu), vient sonder l'état du système. Le signal résultant de l'interaction entre l'impulsion de sonde et l'échantillon excité est ensuite analysé en fonction du retard entre les deux impulsions pour regarder l'effet de la variation de la sonde (figure 3.1).

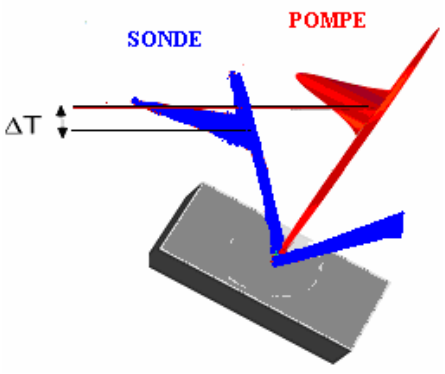


Figure 3.1 : Principe de la technique de spectroscopie pompe sonde.

Le dispositif optique mis en place au Laboratoire d'Optique Appliquée (figure 3.2) est basé sur le principe de la technique pompe-sonde optique classique. Le faisceau laser utilisé issu d'une fuite du laser de la salle ROUGE (annexe laser) est filtré (800 nm, 1 mJ, 1 kHz) et divisé en deux bras au moyen d'une lame séparatrice qui transmet 80 % du faisceau initial (le faisceau

transmis étant alors utilisé comme impulsion de pompe) et réfléchit les 20% de l'énergie. Le faisceau réfléchi est lui-même divisé en deux faisceaux au moyen d'une lame séparatrice 50/50, l'un des bras étant le faisceau de sonde qui sondera l'échantillon et l'autre bras de même énergie étant envoyé vers une photodiode dite « de référence ».

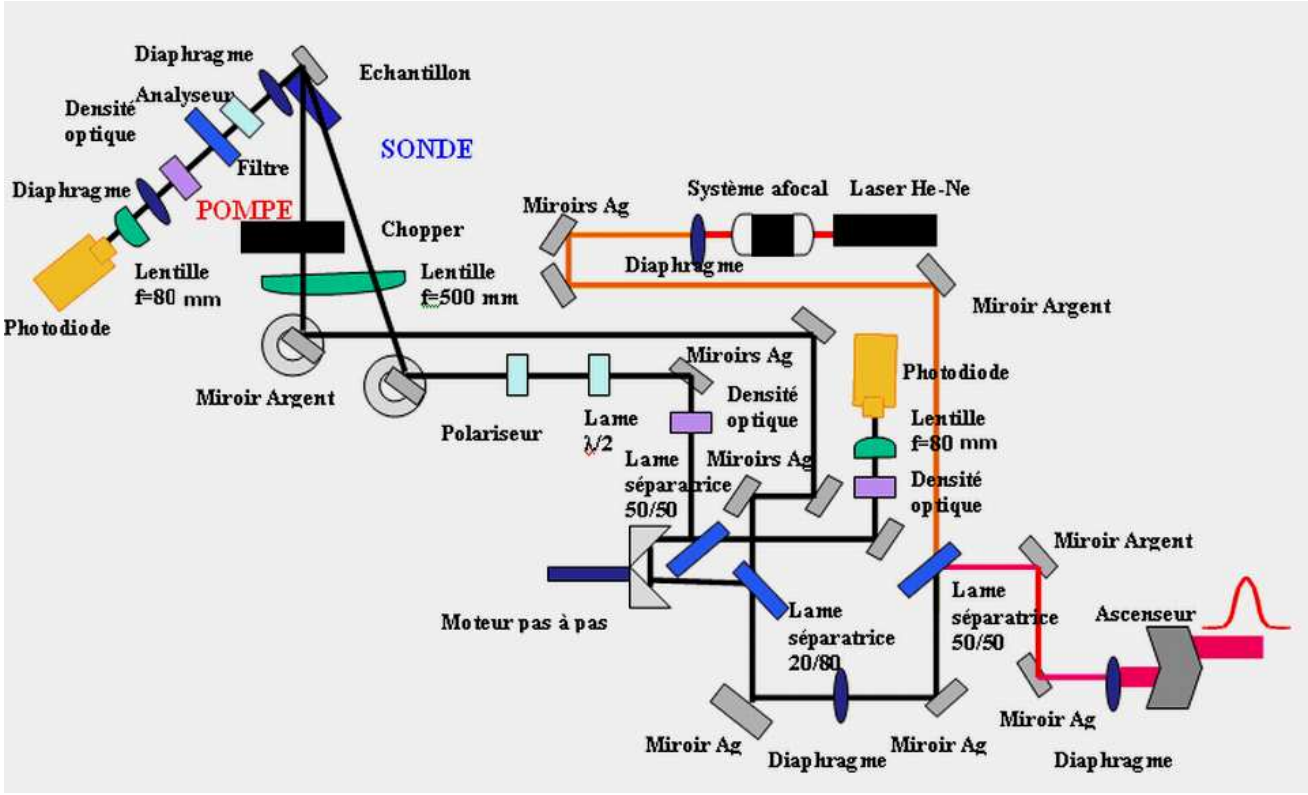


Figure 3.2 : Chemin optique du dispositif expérimental de spectroscopie pompe sonde.

Dans cette configuration pompe 800nm-sonde 800nm, les impulsions de pompe et de sonde sont polarisées orthogonalement l'une par rapport à l'autre à l'aide d'une lame demi-onde et d'un gland polariseur placés sur le trajet du faisceau de sonde. La discrimination du faisceau de pompe et de son diffus devant la photodiode de mesure est complétée par le positionnement d'un analyseur sur le trajet réfléchi après l'échantillon, d'un filtre adapté et de pinholes d'alignement. Il est ainsi possible de sélectionner uniquement le faisceau sonde dans le système de traitement du signal qui sera discuté dans le paragraphe suivant.

Dans le cadre de mes travaux, nous avons enregistré la réflectivité d'un échantillon en fonction du retard pompe-sonde. Pour contrôler le retard entre les deux impulsions pompe et sonde, on joue sur un chemin optique variable en faisant passer le faisceau sonde par une ligne à retard contrôlée au moyen d'un moteur pas à pas. Un déplacement de 1 µm conduit à une variation de retard de 6,6 fs ce qui permet d'avoir une précision suffisante pour les mesures, compte tenu de la largeur temporelle des impulsions laser qui est typiquement de quelques dizaines de femtosecondes (dans notre cas, environ 38 fs). Par convention, t_0 (équivalent à t=0) est le moment où la pompe et la sonde arrivent en même temps sur l'échantillon. Lorsque la

sonde arrive avant la pompe, le temps t est négatif (et le délai Δt négatif), sinon, t est positif (et Δt positif). Expérimentalement, on s'assure du zéro temporel en superposant (spatialement et temporellement) les deux faisceaux pompe et sonde au moyen de cristaux non linéaires comme le β-BBO ou le $LiNB0_3$ et en observant la somme de fréquence caractéristique de la superposition spatiale et temporelle des deux faisceaux (zéro temporel).

Plusieurs précautions ont été prises lors de la mise en place des optiques :

• l'angle entre les derniers miroirs de renvoi avant l'échantillon a été choisi de manière à raccourcir le désaccord de phase temporel.

• une seule et même lentille sert à focaliser les faisceaux pompe et sonde sur l'échantillon et de ce fait les tâches focales des deux faisceaux sont alors identiques.

• les photodiodes test et référence sont des photodiodes jumelles constituées des mêmes composants électroniques (résistance, condensateur..) de manière à ce que leurs réponses soient identiques. La mesure simultanée de l'intensité du faisceau de référence permet de s'affranchir des fluctuations tir à tir du laser.

• l'échantillon étudié a été placé sur un dispositif avec 3 translations XYZ et lié à une tête goniométrique permettant ainsi de substituer à la même place un cristal de BBO ou de $LiNb0_3$ pour vérifier aisément la position du zéro temporel.

• un capotage complet a été installé pour éviter le bruit dû à l'éclairage et ayant un effet sur la qualité de la détection, ce qui n'est pas sans conséquence compte tenu des faibles réflectivités des échantillons étudiés.

Or la difficulté des expériences de spectroscopie stroboscopique ne réside pas dans le montage optique lui-même mais bien davantage dans le système de détection à mettre en place pour mesurer finement de faibles variations de réflectivité.

Ainsi, une fois le dispositif mis en place optiquement, toute la difficulté a été de mettre au point une détectivité permettant d'observer finement les variations associées à la dynamique au sein de l'échantillon. Les premières expériences menées sur ce dispositif concernent l'étude des oscillations de phonons cohérents remarquées dans un échantillon simple : le bismuth étudié dans la thèse de Davide Boschetto au LOA et d'autres équipes. Nous avons visé à obtenir un rapport signal/ bruit de l'ordre de 10^5. Plusieurs pistes ont été envisagées dans le cadre de notre étude et certaines se sont révélées être de mauvais choix lorsque les variations de réflectivité sont de l'ordre de 1% (utilisation de boxcars, d'amplificateurs….).

Aussi, compte tenu du faible signal observé, augmenter le ratio signal/bruit implique de s'affranchir au mieux de toute source de bruit pouvant gêner les mesures.

Ce travail effectué avec l'aide de Davide Boschetto au LOA a été bâti pas à pas. Je ne vous présenterai que quelques éléments de la version que nous avons adoptée.

1.2. Détection.

Une chaîne de mesure d'un signal classique comprend un capteur, un amplificateur puis un filtre passe bas qui permet de récupérer le signal utile et de minimiser la présence du bruit en fonction du temps. Mais cette technique n'est pas suffisante dans notre cas en terme de rapport signal sur bruit pour observer le signal lié à la présence de phonons cohérents dans un échantillon prototype simple : le bismuth. Il faut alors faire appel à une technique complémentaire qui va permettre de réaliser un filtre à bande passante très étroite. C'est le principe de la détection synchrone. Cet élément électronique nous a permis d'améliorer nettement notre détectivité.

1.2.1. Détection synchrone.

La détection synchrone s'appuie sur la modulation de la source du capteur pour être dans une zone de bruit minimum (élimination du bruit en 1/f, du bruit d'environnement type 50Hz ou multiple et d'autres interférences). Le choix de la fréquence de modulation f_m est lié à la zone de fréquence où la densité spectrale de puissance du bruit est minimum. En effet, on caractérise les bruits par cette densité spectrale de puissance qui n'est autre que la transformée de Fourier d'auto-corrélation du bruit. Le signal est ensuite amplifié et éventuellement filtré de manière sélective avec une forte atténuation du bruit hors bande. Il est alors dirigé vers un multiplieur pour effectuer la démodulation synchrone et puis filtré à l'aide d'un intégrateur passe bas (de fréquence de coupure f_c) comme le résume simplement le schéma en figure 3.3 :

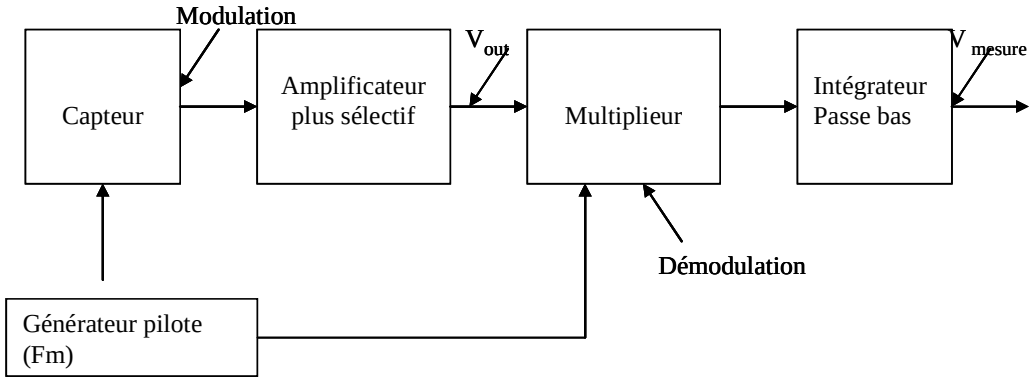


Figure 3.3 : Principe de la détection synchrone.

Comme tous les appareils qui effectuent des mesures en alternatif, la détection synchrone délivre un signal « continu » proportionnel à l'amplitude du signal étudié. Seul le signal d'entrée est redressé et le bruit apparaît comme un signal fluctuant de valeur moyenne nulle. Un filtre passe-bas permet alors de le supprimer. L'intégrateur passe bas a l'effet d'un filtre passe bande qui s'adapte automatiquement à la fréquence de modulation (ou démodulation) de sélectivité 2 f_c/f_m. En sortie du filtre passe bas, on récupère des signaux avec une bande passante ajustable $[f_m-f_c$; $f_m+f_c]$ d'autant plus étroite que la constante de temps de l'intégrateur passe bas est grande (rapport signal sur bruit important et f_c petite). Pour réaliser un tel type de redressement, un signal de référence est indispensable. Ce signal de référence doit avoir la même fréquence et doit être en phase avec le signal à détecter. Suivant le signe de la référence (sinus, créneaux..), le signal d'entrée est multiplié par -1 ou 1. Ainsi, seul un signal ayant un déphasage constant avec la référence et de même fréquence permet de générer un signal de valeur moyenne non nulle en sortie du multiplieur.

Mais la détection synchrone ne se contente pas simplement de filtrer le signal. En effet, sa fréquence centrale suit non seulement les fluctuations de fréquence du signal à détecter et de plus, sa transmission dépend du déphasage entre le signal électrique à l'entrée et un signal de référence (corrélé avec le signal à détecter). Ce sont ces caractéristiques de verrouillage de phase qui confèrent à la détection synchrone ses performances exceptionnelles.

Une fois stabilisée en fréquence et en phase, la détection synchrone permet d'accéder à des niveaux de détection très performants et a pour intérêt de pouvoir détecter de faibles variations de signaux en amplitude et en phase (µV dans notre cas mais possibilité de détection au pV) noyé dans du bruit (aléatoire) ou périodique (induit 50Hz) et de pouvoir égaliser au mieux (en coupant le signal de pompe pour éviter tout diffus de pompe) la différence de voltage entre les deux photodiodes jumelles.

Le modèle utilisé au sein de nos études est le modèle SR 830 de chez Stanford Research Systems (figure 3.4).



Figure 3.4 : Photographie commerciale de la détection synchrone SR830 (data Stanford Research Systems).

La SR830 présente une large gamme de fréquence d'utilisation (de 1mHz à 102.4 kHz), une réserve dynamique supérieure à 100 dB avec une stabilité de 5ppm/°C.

La résolution en phase est de l'ordre de 0.01 degré et les constantes de temps disponibles sont comprises entre 10 µs et 30 ks. Elle présente de plus des interfaces GPIB et RS-232.

Or, pour pouvoir accéder à l'observation des phonons cohérents dans le bismuth, nous avons eu recours également à l'utilisation d'un chopper qui, par un boîtier externe de synchronisation, est synchronisé à une fréquence imposée différente de la fréquence mère du laser donnée par le trigger du laser : à savoir le kilohertz (figure 3.5).

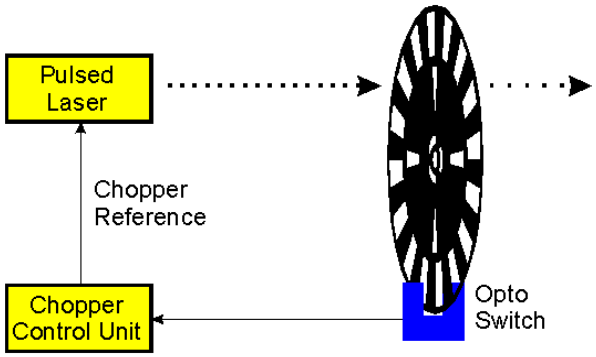


Figure 3.5 : Principe du chopper synchronisé avec un boîtier de synchronisation par rapport au taux de répétition du laser.

Une fois cette fréquence multiple établie, elle sert de référence à la détection synchrone.

Ainsi, une fois le chopper placé sur la voie de pompe, le signal de pompe et le signal de référence ne sont plus à la même fréquence.

On relie alors à la détection synchrone les deux signaux issus des deux photodiodes test et signal et on mesure la différence entre les deux voies (test et signal) sur la détection synchrone synchronisée à la fréquence de la pompe (500 Hz) (figure 3.6).

Ainsi, c'est uniquement lorsque la pompe aura un effet sur le système que l'on observera au moyen de la détection synchrone les changements observés par les variations même faibles de la différence entre les voies signal et référence.

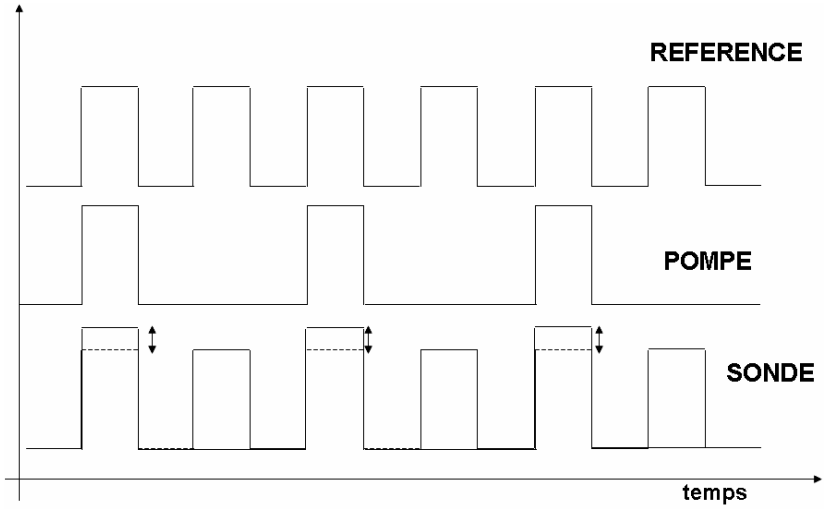


Figure 3.6 : Allure des signaux dans le cadre de la détection mise en place.

1.2.3. Validation du système de détection mis en place.

Le choix du composé à étudier pour valider le système de spectroscopie ultrarapide et ultrasensible mis en place s'est porté sur le bismuth car, tout d'abord, ce composé présente une structure cristalline simple : il ne possède que deux atomes par maille (figure 3.7). Il s'agit en outre d'un matériau opaque et ces derniers absorbent plus la lumière et donc la distance entre les deux atomes de bismuth peut être facilement perturbée par une excitation lumineuse. Ensuite, il s'agit d'un élément lourd, or plus un élément est lourd, plus les atomes se déplacent lentement. De plus, le bismuth a été beaucoup étudié par spectroscopie optique donc beaucoup de résultats sont disponibles (Zieger (**1992**), Hase (**2002**)) : les paramètres fondamentaux tels que la fréquence et les temps de relaxation typiques (quelques ps) sont connus.

Ce composé présente deux modes de vibrations :

- un mode A_{1g} (qui est complètement symétrique) suivant la diagonale principale de la maille élémentaire, qui correspond au mouvement de respiration des deux atomes ; c'est-à-dire les deux atomes se rapprochent et s'éloignent suivant la diagonale principale de la maille. La fréquence propre de ce mode est 2.92 THz qui correspond à une période de vibration de 342 fs.
- un mode *Eg* dégénéré dans le plan orthogonal à la diagonale principale de la maille élémentaire. La fréquence propre de ce mode est 2.22 THz qui correspond à une période de vibration de 450 fs.

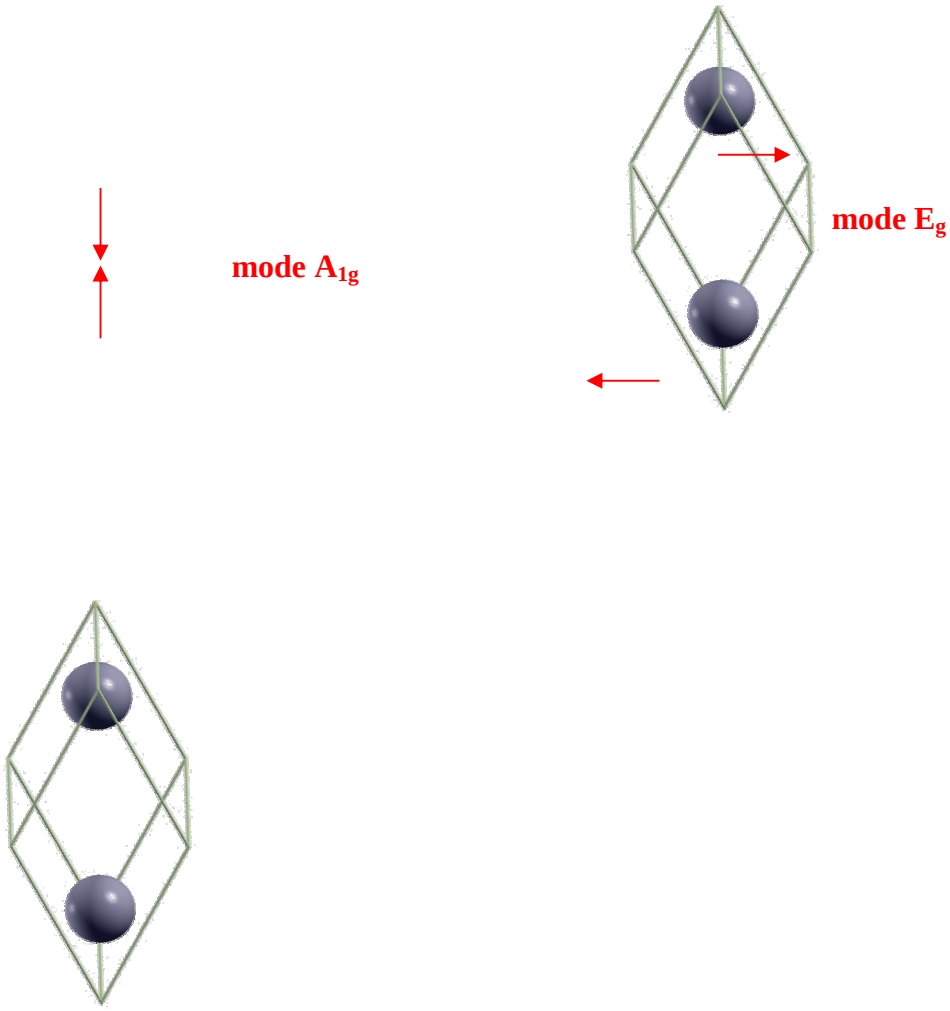


Figure 3.7 : Maille et modes de vibration du bismuth.

L'étude du bismuth n'a pas été le sujet de ma thèse. Mon travail sur le bismuth a consisté à valider le dispositif de spectroscopie optique ultrarapide et de détection mis en place au LOA afin de mettre en évidence les phénomènes de mouvements cohérents au sein des atomes. Les expériences de diffraction X résolue en temps sur le bismuth ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Davide Boschetto (Boschetto (**2004**)) et je ne présenterai rien à ce sujet.

Grâce à ce travail important sur la détection, nous avons été en mesure d'observer pour des réflectivités très faibles des oscillations très fines caractéristiques des phonons dans le bismuth sur plusieurs picosecondes allant plus loin et confirmant le travail de thèse effectué par Davide Boschetto (Boschetto (**2004**)).

Un exemple de résultat expérimental est montré en figure 3.8 et a été obtenu sur un échantillon de bismuth (111) taillé à 10° (diamètre 1 cm) poli et pour une intensité de pompe de 3.3 mJ/cm², qui est loin du seuil de dommage mesuré dans nos expériences (25 mJ/cm^2) et

montre la variation de réflectivité relative ΔR/R en fonction du retard entre le faisceau d'excitation et le faisceau de sonde. La durée des impulsions laser utilisées est 40 fs (durée des impulsions du laser salle rouge (annexe laser)). Les longueurs d'onde d'excitation et de sonde sont de 800 nm et les faisceaux pompe et sonde sont en configuration de polarisation croisée conformément au schéma expérimental de la figure 3.1.

On observe bien sur plusieurs picosecondes les oscillations du mode symétrique entre les deux atomes de la maille de bismuth. La fréquence des oscillations est de l'ordre de 345 fs soit 2.9 THz et correspond bien à la valeur du mode optique A_{1g} (Zeiger (**1992**)). Le rapport signal sur bruit dans le cadre de nos mesures est de l'ordre de 10^5, ce qui confirme que notre détection permet une grande sensibilité dans les mesures de faibles de changement de réflectivité au kilohertz.

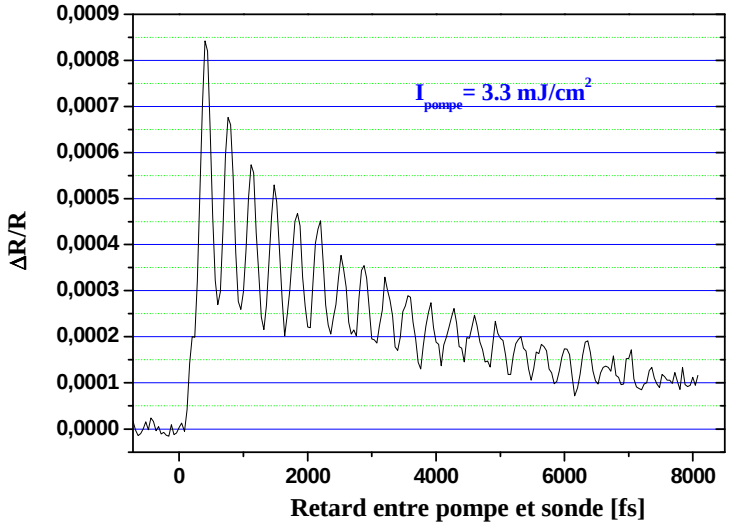


Figure 3.8 : Variation de réflectivité en fonction du temps d'un échantillon de bismuth pour un flux d'excitation de 3.3 mJ/cm^2.

Notre dispositif expérimental est validé par notre observation. Ces résultats sont cohérents avec les courbes obtenues par Davide Boschetto dans le cadre de sa thèse (Boschetto (**2004**)) et les résultats obtenus par Hase et al. (Hase (**2002**)). Ils font l'objet d'un article en cours de soumission (Boschetto, Glijer (**2007**)).

Il est important de prendre en compte aussi la durée de l'impulsion laser lors de nos études qui joue un rôle notable dans l'observation des oscillations de phonons cohérents dans un matériau.

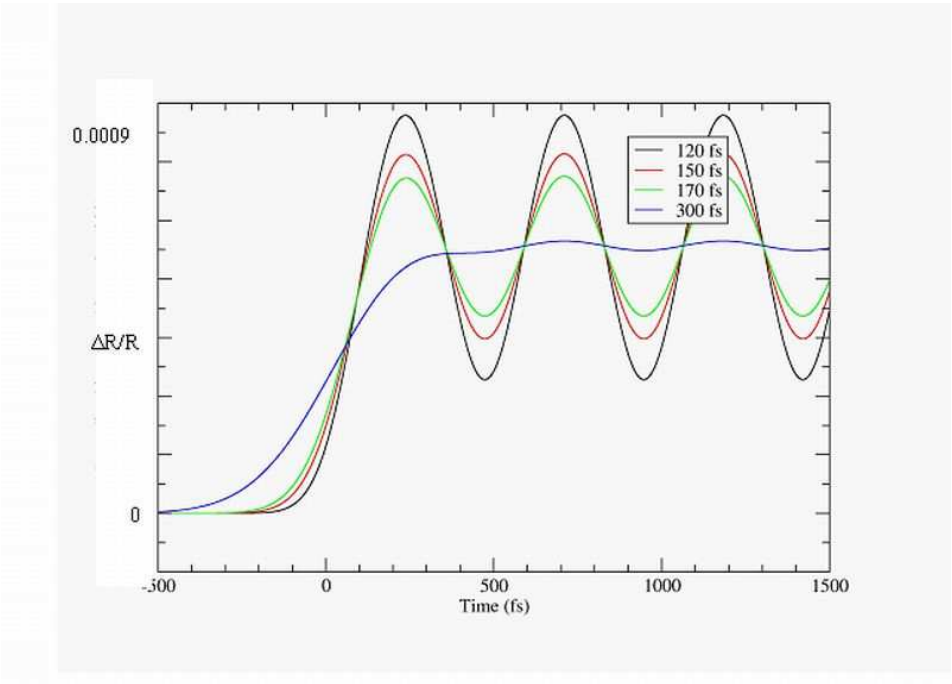


Figure 3.9 : Simulation montrant l'influence de la durée d'impulsion sur l'observation des oscillations dans le cas d'un échantillon simple : le bismuth. (thèse en cours d'Yvelin Giret).

D'après la figure 3.9, il apparaît clairement que pour des impulsions laser de sonde trop longues de l'ordre de la durée du phénomène à observer, on peut perdre complètement l'information recherchée lors de l'étude : à savoir observer les phonons cohérents dans le système. Il est donc important de travailler avec un système laser ayant des durées d'impulsions adéquates et aussi utiliser des optiques évitant l'allongement temporel de l'impulsion de manière significative sous peine de ne pas avoir accès à la physique escomptée.

1.3. Mise en place d'un amplificateur paramétrique optique.

La possibilité d'accorder en longueur d'onde une radiation lumineuse sur toute la gamme du spectre électromagnétique joue un rôle très important en spectroscopie résolue en temps. L'optique non linéaire doit une grande partie de son succès à l'étendue des longueurs d'onde qu'elle permet d'atteindre avec un laser.

Les amplificateurs paramétriques optiques (ou en anglais *Optical Parametric Amplifiers* (OPA)) pour lasers à impulsions ultracourtes permettent aux chercheurs d'accorder leurs sources pour exciter et sonder des transitions spécifiques dans les systèmes étudiés, en ciblant et en sondant l'environnement local d'atomes spécifiques.

Compte tenu des conditions d'excitation et de sonde des échantillons utilisés dans le cadre de ma thèse, j'ai été amené à réaliser expérimentalement en dernière année un montage de type

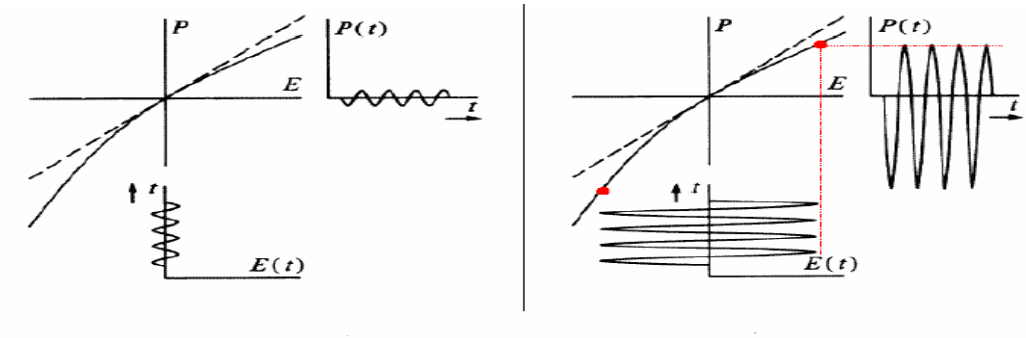
OPA sur une table optique portable afin que ce système puisse être à la fois utilisé pour le dispositif de spectroscopie pompe sonde introduit précédemment et également pour les futures expériences de diffraction X résolue en temps auxquelles j'ai participé. Je présenterai dans un premier temps quelques principes généraux relatifs à son fonctionnement avant de décrire sa réalisation expérimentale.

1.3.1. Quelques éléments théoriques -Optique non linéaire du deuxième ordre et amplification paramétrique.

Le vecteur polarisation peut se décomposer en deux parties : une partie linéaire et une partie non linéaire et peut être écrite sous la forme d'une somme de termes comme le montre l'équation ci-dessous :

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \ldots \right)$$

Relation 3.1 : Expression de la polarisation en fonction du champ électrique.



REGIME LINEAIRE **REGIME NON LINEAIRE**

Figure 3.10 : Partie linéaire et non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique.

On s'intéresse particulièrement dans cette somme au terme de polarisation non linéaire d'ordre 2 :

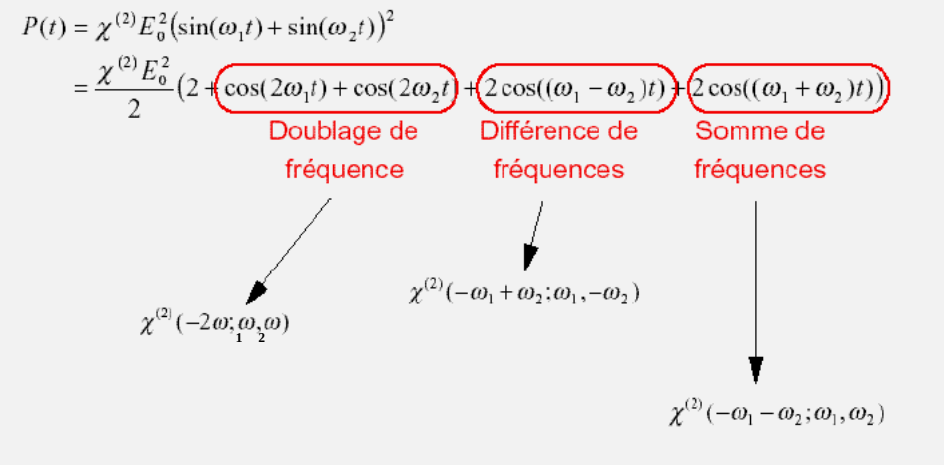
$$P(t) = \chi^{(2)} E(t)^2$$

où la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est un tenseur de rang 3.

Le champ électrique peut s'écrire sous la forme d'une somme à deux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega_1 t) + E_0 \sin(\omega_2 t)$$

Dans ce cas, la polarisation non linéaire d'ordre 2 s'écrit :



Relation 3.2 : Expression de la polarisation non linéaire d'ordre 2 dans le cas de deux fréquences distinctes ω_1 et ω_2.

L'émission paramétrique optique est une application de la différence de fréquence, phénomène d'optique non linéaire du second ordre. En mélangeant un champ pompe ω_p avec un champ signal ω_s dans un cristal possédant une non linéarité d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$), il est possible de générer un champ complémentaire ω_c ou *Idler* à la fréquence correspondant à la différence des deux premières. Aucune énergie n'étant stockée dans le matériau, l'énergie perdue par la pompe est transférée intégralement au signal et au complémentaire : les fréquences des trois ondes vérifient donc la relation $\omega_p=\omega_s+\omega_c$ (conservation de l'énergie).

Le processus d'amplification paramétrique est possible par différence de fréquence quand l'émission paramétrique est stimulée par une amorce stimulée du champ signal conservant les propriétés de cohérence du champ incident. Le signal (continuum de lumière blanche (annexe OPA)), généré pour créer pour l'amplification paramétrique, comprend les longueurs d'onde signal et complémentaire (figure 3.11). Elles sont donc susceptibles d'être amplifiées de la même manière. Le décalage temporel de fréquence présenté par le signal de continuum est compensé en ajustant les retards optiques entre la branche signal et la branche de pompe de l'amplificateur paramétrique et ainsi amplifier l'une ou l'autre des deux longueurs d'onde.

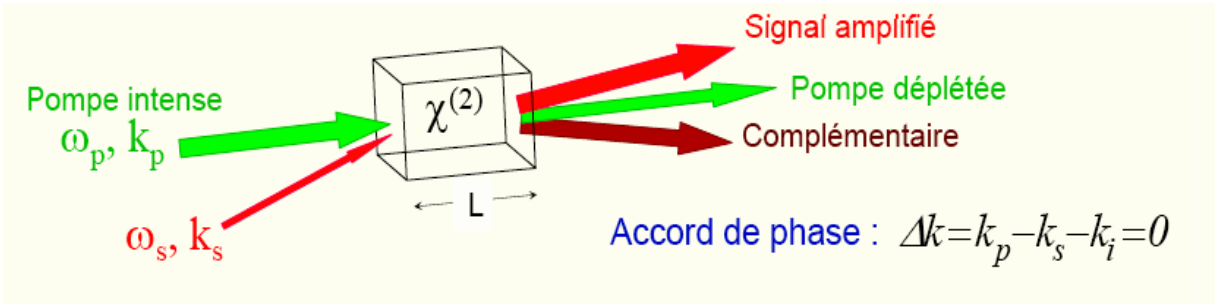


Figure 3.11 : Schéma de la différence de fréquence

La conversion de la pompe en signal et complémentaire est maximum lorsque la condition d'accord de phase $\Delta k = k_p - k_s - k_c = 0$ est respectée où k est le vecteur d'onde dont la norme vérifie k= n.ω/c. Si la condition d'accord de phase n'est pas respectée, les trois ondes acquièrent au long de leur propagation un déphasage $\Delta\varphi=\varphi_p-\varphi_s-\varphi_c=\Delta k.z$ où z est la longueur de propagation dans le cristal. Lorsque $\Delta\varphi=0$, la conversion paramétrique est maximum et lorsque $\Delta\varphi=\pi$, signal et complémentaire interagissent pour donner l'onde pompe par somme de fréquence. Il y a échange périodique d'énergie entre la pompe et les ondes signal et complémentaire si bien que la génération paramétrique n'est pas efficace.

L'indice dépendant de la fréquence des ondes, il n'est donc pas possible de vérifier simultanément l'accord de phase et la conservation de l'énergie dans un matériau complètement isotrope. On utilise en général des cristaux biréfringents dans lequel les indices vus par deux ondes de même fréquence mais de polarisation orthogonale sont différents. Si une des trois ondes a une polarisation différente des deux autres, l'accord de phase peut être obtenu si la dispersion de l'indice est exactement compensée par la biréfringence. L'indice dépendant de la longueur d'onde, de la température du matériau et de la direction de propagation dans le cristal, on ajuste pour les longueurs d'ondes auxquelles on souhaite travailler les deux paramètres qui sont l'orientation et la température afin d'obtenir l'accord de phase. Il existe deux types d'accord de phase colinéaires ; ils se distinguent par les polarisations de chacun de leurs trois champs. Lorsque la polarisation de la pompe est orthogonale à celle du signal et du complémentaire, il s'agit d'un effet paramétrique de type I. Cet accord de phase de type I permet de mieux séparer le signal de la pompe. Le complémentaire a la même polarisation que le signal. Le type II est obtenu lorsque les polarisations des champs signal et complémentaire sont croisés.

De nombreux cristaux sont utilisés pour générer l'amplification paramétrique : certains borates (LBO,…) ou oxydes (KTP,….). Le β-BaB_2O_4,, ou Bêta-Borate de Baryum (β-BBO) découvert dans les années 1980 appartient au groupe cristallin 3m et est transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 0.198 μm et 2.6 μm. Il présente en outre une importante homogénéité optique, une excellente résistance aux chocs thermiques, une large biréfringence et un seuil de dommage laser élevé (5 GW/cm^2 à 1064 nm avec des impulsions de 10 ns).

Ce cristal n'étant pas centrosymétrique, il a des propriétés non linéaires d'ordre 2 et présente une bonne efficacité à l'amplification paramétrique ainsi qu'au doublage de fréquence. Le β-BBO est un cristal uniaxe négatif : son indice ordinaire est supérieur à l'extraordinaire ; no>ne comme on peut le voir sur la figure 3.12. Pour obtenir l'accord de phase de type I, la

polarisation ordinaire est choisie pour le signal et son complémentaire. La pompe est polarisée orthogonalement sur l'indice extraordinaire.

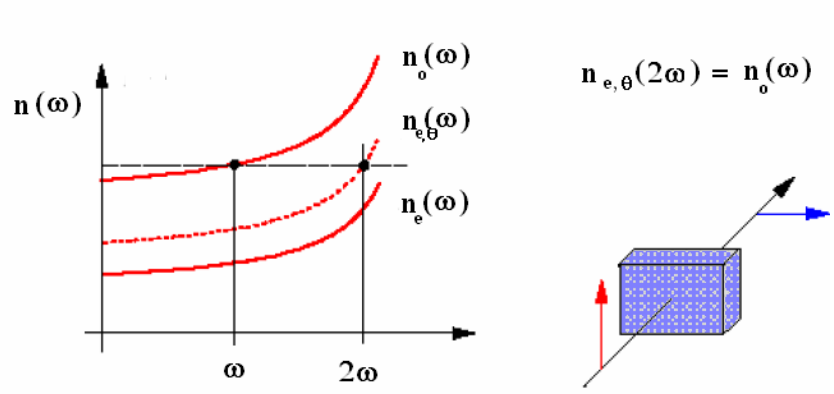


Figure 3.12 : Indice ordinaire et extraordinaire dans le cas du BBO de type I.

1.3.2. Réalisation expérimentale de l'amplificateur paramétrique.

Deux architectures sont possibles lors de la réalisation d'un amplificateur paramétrique optique : une génération du signal et du complémentaire (S+I) par superfluorescence ou par continuum de lumière blanche (naissants de l'automodulation de la phase, donc moins bruités). Le système commercial TOPAS (Light Conversion) utilisé pour les mesures présentées dans la suite du chapitre fonctionne suivant le premier type d'architecture.

L'amplificateur paramétrique optique simple passage développé au LOA est basé sur l'autre architecture avec un continuum de lumière blanche (figure 3.14, annexe OPA).

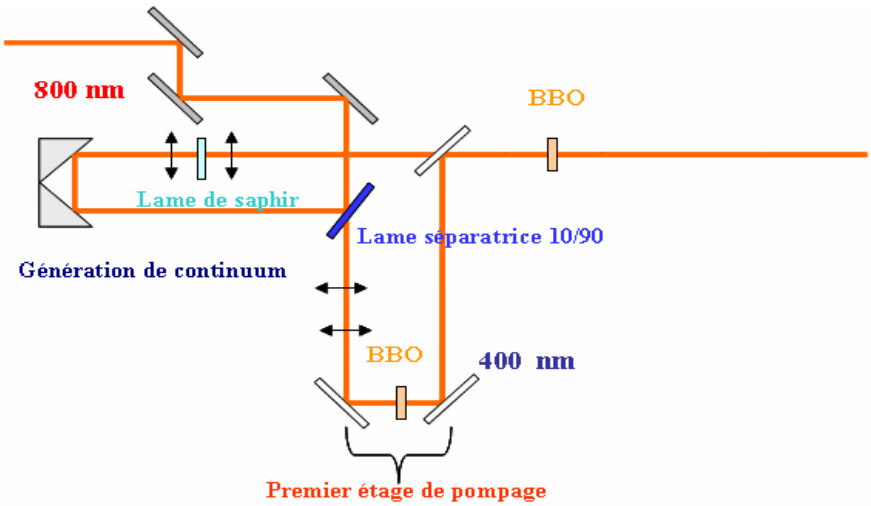


Figure 3.13 : Schéma simplifié du montage OPA mis en place au LOA.

Le faisceau laser issu de la salle ROUGE (annexe laser) a été filtré et un système focal permet de réduire la taille du faisceau (1 cm après réduction). Afin d'éviter tout problème de désalignement de l'OPA, un jeu de deux miroirs et de diaphragmes permet d'ajuster la position du faisceau laser d'entrée (800 nm, 1 mJ, 40 fs, 1 kHz). Ce faisceau est divisé en deux bras au moyen d'une lame séparatrice qui transmet 90 % du faisceau initial (le faisceau transmis étant alors utilisé comme impulsion de pompe) et réfléchit les 10% de l'énergie. Le faisceau réfléchi (quelques μJ) passe par une ligne à retard constituée de deux miroirs posés sur une plaque à déplacement micrométrique et est focalisé avec une lentille de courte focale (f=91mm) dans une lame de saphir de 2mm d'épaisseur (figure 3.13).

L'ensemble (lentille, support de lame de saphir) est lui même placé sur des platines de translation afin de centrer le faisceau laser dans la lentille et régler précisément sa focalisation. La combinaison de ces trois paramètres (focalisation, énergie et centrage du faisceau) est cruciale pour générer un continuum stable (figure 3.14) et ne peut être négligée.

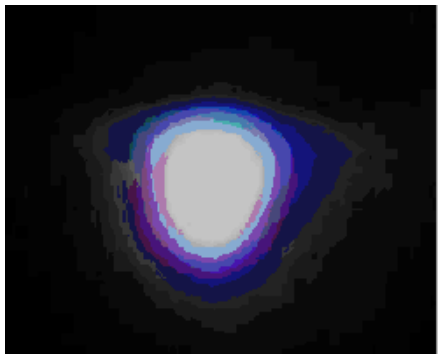


Figure 3.14 : Photo du continuum de lumière blanche de l'OPA.

La pompe (400nm) qui sert à l'amplification paramétrique est générée à partir du faisceau transmis (800nm, $P_{moyenne}$=750mW) dans un premier cristal de BBO de type I de 2 mm d'épaisseur et taillé à θ=29° (polarisation verticale). Le choix du cristal s'est porté sur le cristal β-BBO pour ses propriétés décrites précédemment et des raisons d'efficacité ainsi que pour sa disponibilité sur le marché mais aussi au laboratoire. Le rendement maximum de conversion en sortie du cristal de BBO a été estimé à 18% environ : ce rendement est faible par rapport aux rendements décrits dans la littérature (supérieurs à 30 %) et est dû à l'état de vieillissement de notre cristal et à sa qualité de surface non optimale. Cette limitation ne nous a pas permis de réaliser un second étage de pompage au sein de notre OPA, faute d'énergie suffisante après doublage au sein du cristal.

Après génération, le continuum (divergent) est collimaté puis envoyé sur un cristal de BBO de type I taillé pour avoir l'angle θ (=29°) en incidence normale par rapport à l'axe optique. Le complémentaire a la même polarisation que le signal.

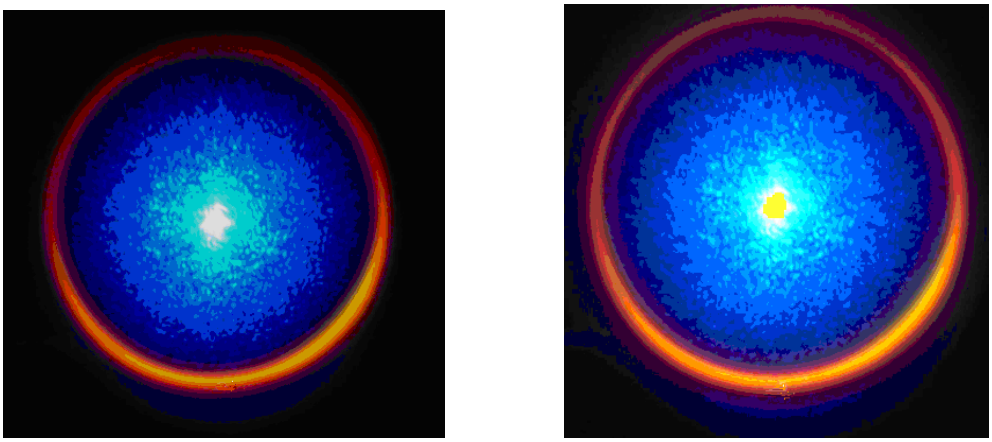


Figure 3.15 : Anneau de superfluorescence obtenu et amplification paramétrique.

L'anneau de superfluorescence obtenu (figure 3.15) contient toutes les longueurs d'onde. Elles se superposent plus ou moins bien en fonction de l'angle d'incidence dans le cristal de BBO. L'amplification a lieu quand la pompe se superpose à la longueur d'onde voulue du continuum. On ajuste alors mécaniquement l'angle d'accord de phase du cristal (annexe OPA) pour obtenir la longueur d'onde voulue et on compense avec la ligne à retard pour égaliser les chemins optiques.

Les détails de la réalisation expérimentale de l'amplification paramétrique sont donnés en annexe et la caractérisation de ce dispositif est en cours.

2. Investigations optiques et structurales résolues en temps de la transition de phase métal-isolant photo-induite ultrarapide dans une famille de composés à transfert de charge : (EDO-TTF)$_2$PF$_6$.

Le photo-contrôle des propriétés physiques d'un matériau est un domaine de recherche en pleine expansion. En effet, en vertu de changements coopératifs d'un état moléculaire (charge, spin…) induits par la lumière, les propriétés physiques de certains matériaux peuvent être manipulées de manière ultrarapide et les mesures résolues en temps peuvent apporter des éléments de réponse à la compréhension de ces phénomènes.

Il s'agit de l'objectif de nos expériences sur le conducteur moléculaire organique (EDO-TTF)$_2$PF$_6$ qui présente une transition de phase isolant-métal photo-induite ultrarapide

(changement d'état en 1 ps environ). Ce composé présente également une transition de phase thermique entre un état isolant et un état métallique, accompagnée d'une mise en ordre des charges et d'une mise en ordre anionique. La synthèse de ce composé est relativement récente et a été décrite par Ota et al. (Ota (**2002**)).

Notre étude sur cet échantillon a été double : d'une part essayer de caractériser la réponse en réflectivité optique de l'échantillon après une excitation laser par spectroscopie pompe sonde, observée par nos collaborateurs au Japon (équipe de Shin-Ya Koshihara (Chollet (**2005**)) et ceci afin de maîtriser les conditions de génération de ce phénomène et d'autre part de réaliser des études en diffraction X résolue en temps à l'échelle de la centaine de picosecondes.

Ces deux expériences ont été réalisées sur la ligne résolue en temps ID09B (Grenoble, France) avec l'équipe de Michael Wulff et au KEK (Tsukuba, Japon).

2.1. Présentation rapide du composé (EDO-TTF)$_2$PF$_6$.

2.1.1. Molécule et structure.

Le complexe moléculaire (EDO-TTF)$_2$PF$_6$ est un cristal conducteur moléculaire qui présente une transition de phase du premier ordre métal-isolant (M-I) à la température T_c=280 K. Dans ce système, les molécules donneuses suivent un empilement de type tête-bêche presque uniforme suivant un axe d'empilement b. EDO-TTF est un dérivé du TTF non symétrique donneur d'électrons π aux anions octaédriques PF$_6$ accepteurs d'électrons (figure 3.16).

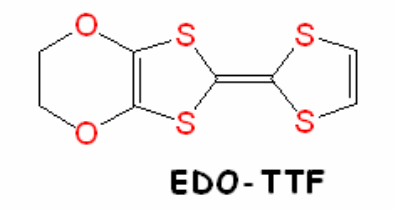


Figure 3.16 : Représentation de la molécule d'EDO-TTF dérivé de la molécule de TTF.

L'empilement des molécules le long d'un axe particulier confère à ce composé un caractère unidimensionnel (D D D D D D).

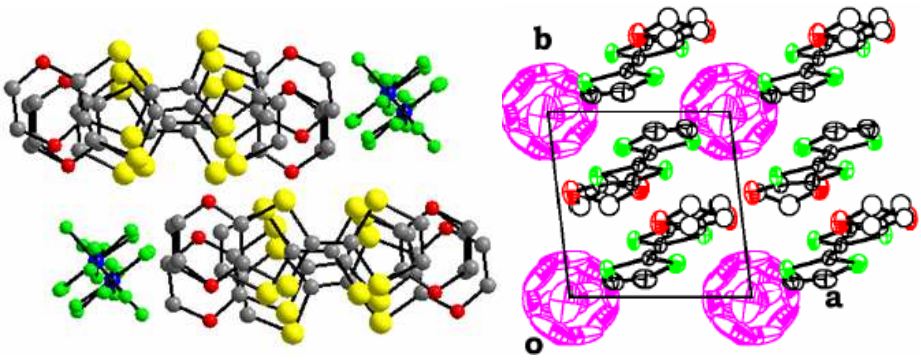


Figure 3.17 : Empilement des molécules d'(EDO-TTF)$_2$PF$_6$ suivant l'axe b.

Dans la phase haute température, l'empilement des molécules d'EDO-TTF favorise la délocalisation des électrons le long de la chaîne et forme des chaînes conductrices par recouvrement des orbitales π. Entre les plans de chaînes sont intercalés des plans d'anions. A température ambiante, les molécules EDO-TTF forment structurellement une couche conductrice bi-dimensionnelle parallèle au plan *ab*. Les anions PF_6 sont localisés sur un centre d'inversion et présentent un désordre rotationnel quasi – isotrope. La stœchiométrie de la structure est 2:1, à savoir deux fois plus de molécules EDO-TTF que d'anions PF_6 dans cette structure.

2.1.2. La transition métal-isolant.

La transition métal-isolant a été mise en évidence par des mesures de résistivité électrique en fonction de la température, réalisées sur monocristaux. Il apparaît clairement que de 300 K jusqu'à 280 K le comportement des échantillons d'(EDO-TTF)$_2$PF$_6$ est métallique (figure 3.18 gauche). Ensuite, on observe un net saut de la résistivité, preuve d'une transition métal-isolant du premier ordre et une fois la transition effectuée l'échantillon reste dans cet état isolant.

Une seconde étude complémentaire pour mettre en évidence cette transition en température est la dépendance en température de la susceptibilité magnétique χ qui exprime la sensibilité d'un matériau à la magnétisation. Comme le montre la figure 3.18 droite, on observe clairement une hystérésis autour de la température de transition ce qui traduit aussi la transition du premier ordre.

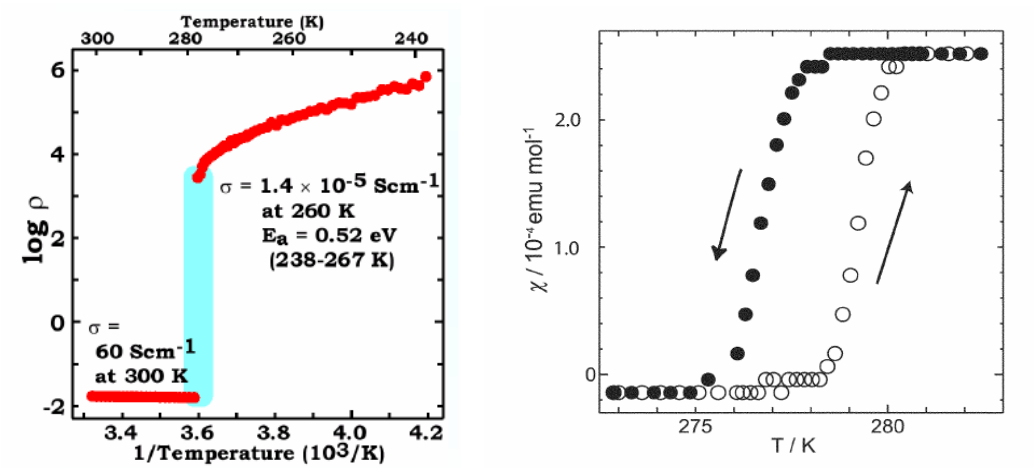
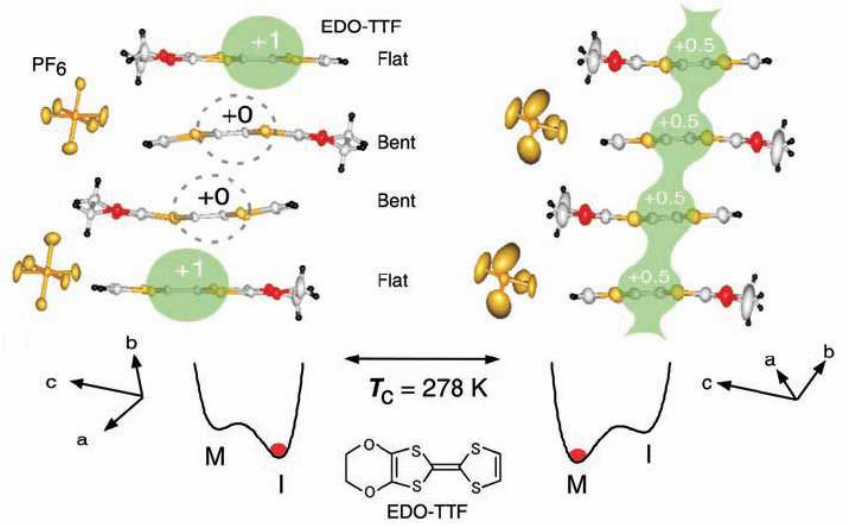


*Figure 3.18 : (gauche) Dépendance en température de la résistivité d'$(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$. Un saut dans la résistivité apparaît à la transition (T = 280 K), caractéristique d'une transition M-I. (Droite) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique χ du composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement à la descente et à la montée en température. Une hystérésis est observée autour de la température de transition, caractéristique d'une transition du premier ordre (Ota (**2002**)).*

A 300 K, les molécules d'EDO-TTF sont empilées selon l'axe b de manière tête bêche comme énoncée précédemment avec une faible dimérisation. Dans cette phase métallique où les électrons sont délocalisés, l'ionisation est partielle et est représentée par $D^{+0.5}$. Cette même charge est due à l'existence d'un centre d'inversion entre les molécules (figure 3.19).



Phase basse température ***Phase haute température***

*Figure 3.19 : Déformation moléculaire observée dans $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ lors de la transition M-I (Chollet (**2005**)).*

Le phénomène de mise en ordre de charge couplé à la relaxation structurale importante des molécules donne lieu à un processus de tétramérisation des molécules donneuses D et à une

courbure importante des molécules neutres (Ota (**2002**)) dans la phase basse température isolante et chaque tétramère comprend deux molécules aplaties (F pour flat) et deux molécules courbées (B pour bent) dans une séquence FBBF. La perte du centre de symétrie, du fait de la courbure des molécules, entre une molécule plate et une molécule courbée indique que ces molécules ne sont plus équivalentes par symétrie, en particulier en ce qui concerne la charge portée par ces deux molécules. Les molécules (quasi) neutres D et les molécules quasi ionisées sont par convention respectivement représentées par D^0 et par D^{+1}.

La transition de phase M-I peut être schématisée par :

Phase M …. $D^{+0.5}$ $D^{+0.5}$ $D^{+0.5}$ $D^{+0.5}$….. phase I …..(D^0 D^0 D^{+1} D^{+1})…

2.1.3. Effet photo-induit dans le composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$.

Récemment, la transition photo-induite ultrarapide (générée par un pulse laser) de l'état isolant (basse température) à l'état métallique a été mise en évidence au sein de l'échantillon d'$(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ par des mesures de photo-conductivité et de réflectivité pompe-sonde ultrarapides résolues en temps (Chollet (**2005**), Uchida (**2004**)). Un important changement de réflectivité induit par l'irradiation d'un laser pulsé femtoseconde a été ainsi observé dans ce composé. La transition de phase photo-induite I-M dans cette famille de cristaux se produit en moins de quelques picosecondes comme cela a été observé par mesures optiques ce qui en font de très bons candidats pour des études en régime femtoseconde.

La transition de phase photo-induite isolant vers métal peut se produire à relativement haute température, proche de la température ambiante et se déroule ultrarapidement avec un photon transformant quelques centaines de molécules.

Des mesures de conductivité résolue en temps sous irradiation laser ont été réalisées par nos collaborateurs au Japon (Chollet (**2005**)) et ont permis de mettre en évidence la transition métal-isolant photo-induite. La figure 3.20 montre la photoconductivité mesurée à 180 K. Ces mesures ont été réalisées dans le domaine de la microseconde avec une résolution de 1µs et une densité d'excitation de 6×10^{18} cm^{-3}. Le signal relaxe en environ 400µs et la conductivité électrique augmente d'environ 5 ordres de grandeur juste après photo-excitation, ce qui est caractéristique d'une forte métallisation dans la phase photo-induite.

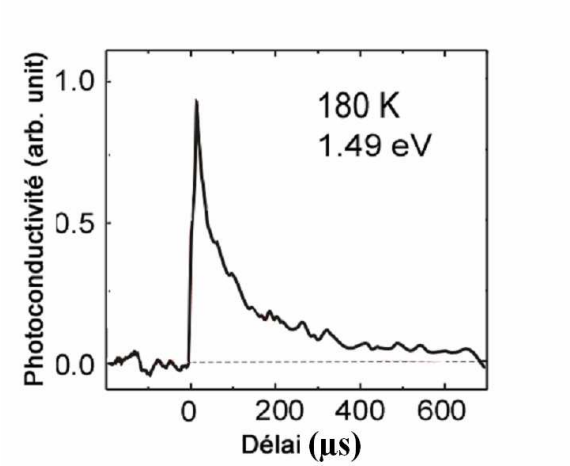


*Figure 3.20 : Profil temporel de la photoconductivité observé à 180 K avec le composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$. Le signal de photoconductivité relaxe en environ 400 µs. (d'après Chollet (**2005**))*

Des mesures de variations de réflectivité sur le composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ ont été menées sous différentes conditions d'excitation et de sonde à différentes températures par l'équipe de Koshihara (Chollet (**2005**)). La figure 3.21 montrer le profil temporel de la variation de réflectivité à deux longueurs d'onde de sonde et à différentes températures.

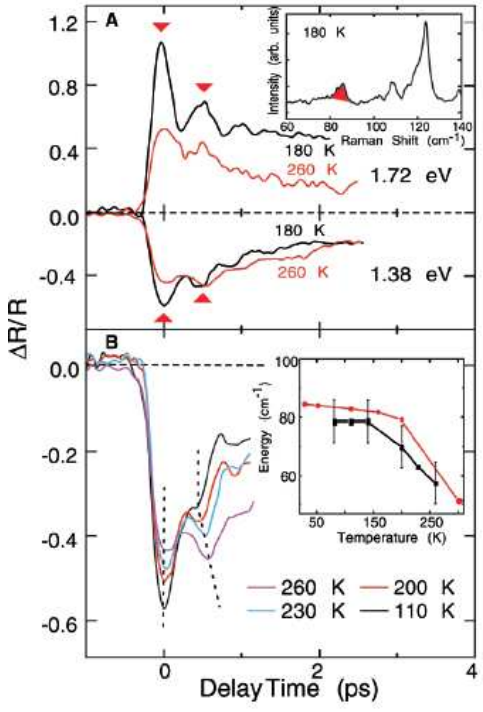


*Figure 3.21 : Profil temporel de ΔR/R observé à 180 K (noir) et 260 K (rouge). L'énergie du photon pour la sonde est de 1.72 eV (haut) et 1.38 eV (bas). Un large changement de réflectivité est observé juste après excitation. Les triangles indiquent la position des pics des oscillations. (Chollet (**2005**)).*

En observant la figure provenant de résultats obtenus par l'équipe de Koshihara sur l'échantillon d'(EDO-TTF)$_2$PF$_6$, on aperçoit clairement la présence d'oscillations. La période des oscillations estimée entre le premier et le second pic [environ 0.5 ps (70 cm^{-1}) à 180 K] n'a qu'une légère dépendance en énergie de photon de sonde. Il apparaît que plus la température est basse plus les oscillations observées sont marquées ce qui est cohérent avec ce que l'on attend en fonction de l'agitation thermique. Sur la partie basse de la figure 3.21, on peut noter que la période de la première oscillation augmente lorsque la température augmente également, ce qui est caractéristique d'un amollissement du phonon (Chollet (**2005**)). D'après les études menées par Hasegawa (Hasegawa (**2004**)) en spectroscopie Raman dans la région basse énergie à 180 K, plusieurs modes Raman ont été observés dans la phase I, en particulier un mode à 84 cm^{-1} (en rouge encart figure 3.21) qui s'amollit lorsque la température augmente. Un même comportement pour le phonon à 84 cm^{-1} a donc été observé par mesure Raman et mesures de réflectivité. Cependant, la détectivité mise en place ne permet que d'apercevoir nettement les deux premières oscillations lors des études en réflectivité et un peu moins nettement une troisième oscillation. L'utilisation d'une détection plus sensible comme celle élaborée dans le cadre de ma thèse au Laboratoire d'Optique Appliquée permettrait d'avoir accès certainement à une réponse plus fine.

L'étude de ces mesures de variations de réflectivité sur le composé *(EDO-TTF)$_2$PF$_6$* a donné lieu à des résultats complémentaires à ceux présentés dans le cadre de deux thèses (thèse de M. Chollet (Chollet (**2006**), thèse de L. Guérin (Guérin (**2005**)).

2.2. Etude cristallographique à l'équilibre thermodynamique.

Au moyen du diffractomètre 4 cercles Xcalibur 3 avec un détecteur 2D CCD présent dans le groupe moléculaire du GMCM à Rennes, nous avons réalisé une étude en température sur monocristal. Celui-ci était monté dans un jet d'azote d'un cryojet (Oxford Diffraction) pour atteindre les températures souhaitées. La taille des monocristaux étudiés était de l'ordre de 30×100×400 µm³. Ces études nous ont permis d'obtenir la dépendance en température des paramètres de maille, l'évolution en température des intensités de nombreux pics de Bragg et enfin d'observer la coexistence de deux phases dans l'hystérésis.

Afin d'obtenir l'évolution réelle du volume du cristal, il est nécessaire de travailler dans la maille cristallographique commune aux deux phases. Nous avons utilisé la maille triclinique de la phase basse température isolante représentée ci-dessous (a_I,b_I) (figure 3.22). Les relations entre les réseaux haute température et basse température sont : $a_I = a_M - b_M$ $\quad \vec{b_I} = \vec{a_M} + \vec{b_M}$

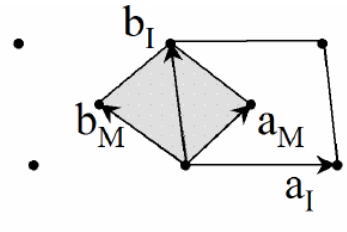


Figure 3.22 : Convention de maille

Avec cette convention, la maille haute température est plus grande que la maille conventionnelle et a pour groupe d'espace le groupe non conventionnel Cī (maille centrée C). Le saut de volume à la transition est de l'ordre de 5 Å^3. La figure 3.23 montre la dépendance en température des paramètres de maille indexés dans la phase basse température (b et α ne sont pas très sensibles et ne sont donc pas représentés à la transition de phase).

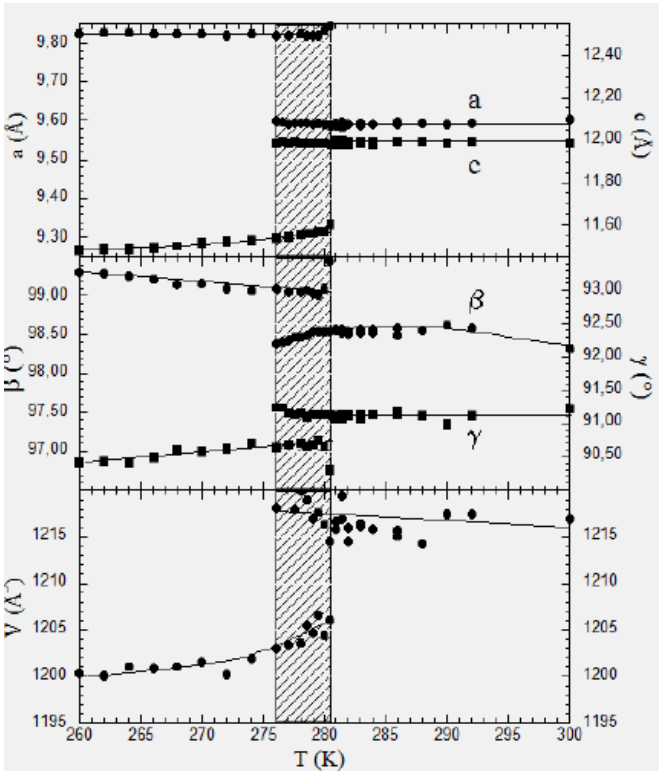


*Figure 3.23 : Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température. Une hystérésis est observée sur l'ensemble des paramètres entre la montée et la descente en température (Guerin, Glijer (**2005**)).*

Ces mesures de diffraction X confirment bien la présence d'une hystérésis en température et donc le caractère premier ordre de cette transition de phase. Elle est observable sur l'ensemble des paramètres de maille ainsi que sur le volume ; sa largeur est de 3-4 K, ce qui est en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique (figure 3.18). Nous avons également suivi

l'évolution en température des intensités de plusieurs raies de Bragg puis la coexistence de phase, prévisible du fait du caractère premier ordre de la transition de phase et observable ici car les paramètres de maille sont bien différents et donc les positions des pics de Bragg aussi.

La brisure de symétrie liée au changement d'une cellule centrée Cī à une cellule primitive Pī est visible sur les pics de Bragg indexés (hkl) avec h+k =2n+1. La transition de phase du premier ordre est caractérisée par la disparition soudaine de ces pics de Bragg (figure 3.24) à 281 K. Ces derniers sont interdits dans la phase haute température et sont présents dans la phase basse température. Les autres pics h+k =2n voient leur intensité évoluer puisque la relaxation structurale est alors importante.

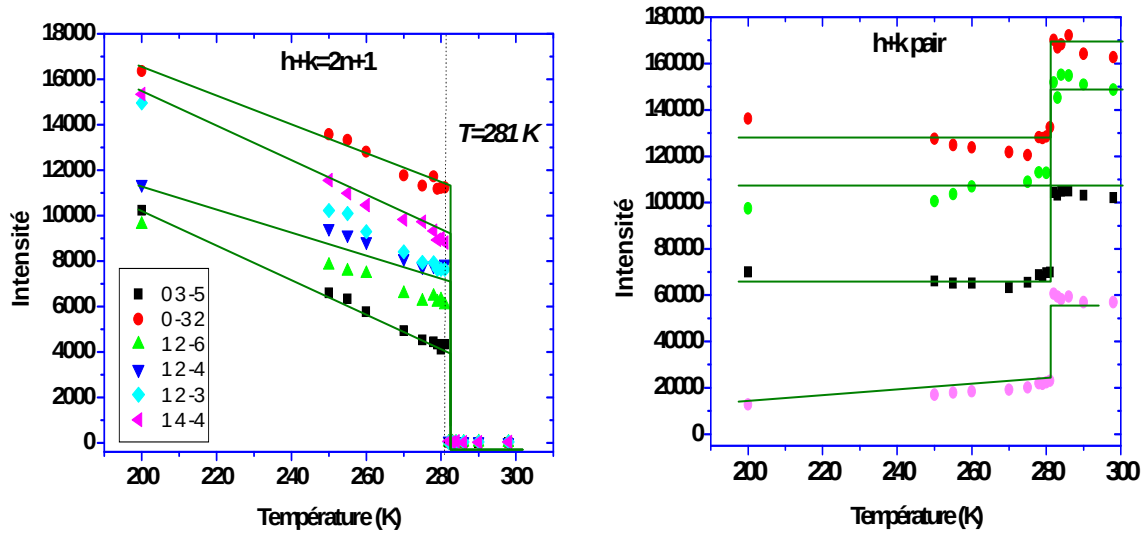


Figure 3.24 : Evolution en température de l'intensité intégrée des pics de Bragg indexés dans la phase basse température. Les lignes en vert représentent un guide pour l'œil.

L'évolution au sein de l'hystérésis donne des informations importantes sur le mécanisme de transition de phase. Une analyse plus fine en température (par pas de 0.5 K) permet de visualiser l'évolution de la coexistence de phase lors de la transition (figure 3.25).

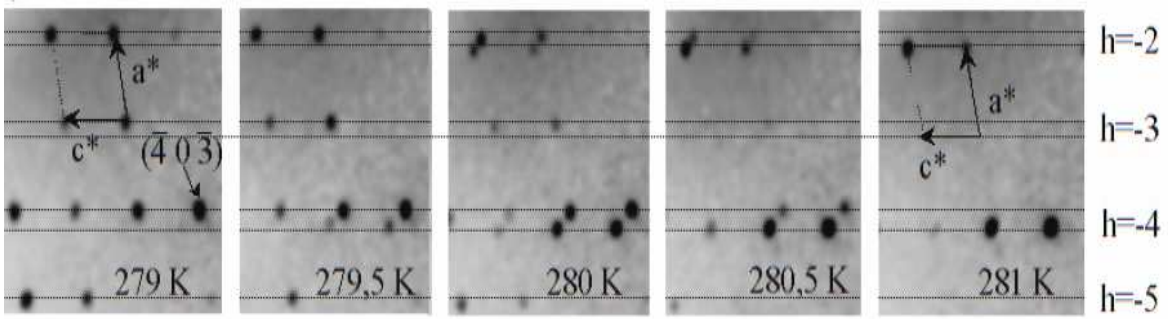


*Figure 3.25 : Dépendance en température de l'intensité de diffraction dans le réseau réciproque (h0l). Un zoom a été réalisé autour de la raie (-40-3) (pic de Bragg intense). Les lignes horizontales correspondent aux lignes relatives à l'indice de Miller h dans les deux réseaux réciproques. La coexistence des phases M et I donne lieu à la coexistence de pics de Bragg. Les pics de Bragg (-401) et (-501) sont uniquement présents dans la phase I de par la brisure de symétrie (Guérin, Glijer (**2005**)).*

La figure 3.25 présente les intensités diffractées reconstruites dans le plan réciproque (h0l) en fonction de la température autour de l'hystérésis. La division des réflections de Bragg en deux pics, clairement observés autour de 280 K est associée à la coexistence de phase (macroscopique) métal (M) et isolante (I) car les réflections de Bragg divisées sont localisées sur les mailles M ou I. Les réflections de Bragg coexistantes sont spatialement bien séparées car les paramètres de maille sont très différents dans les deux phases.

Il est alors possible d'étudier plus précisément une raie de Bragg intense et son évolution en fonction de la température.

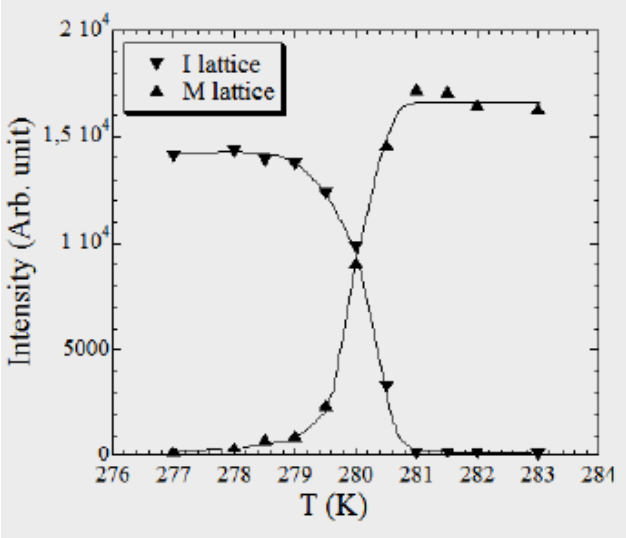


Figure 3.26 : Dépendance en température de l'intensité au maximum de la raie de Bragg (-40-3) dans les réseaux M et I.

L'hystérésis associée à la transition de phase du premier ordre donne lieu à un changement discontinu des paramètres à 276 K en refroidissant le cristal et à 280.5K en chauffant le monocristal (figure 3.26). L'intensité au maximum de la réflexion de Bragg indexée dans la maille I (*a=9.82 Å, b=11.02 Å, c=11.57 Å, α=102.41°, β=99.02°, γ=90.74°, groupe d'espace* Pī) et l'intensité de la réflexion indexée dans la maille M (*a=9.59 Å, b=10.97 Å, c=12.00 Å, α=102.80°, β=98.57°, γ=91.07°, groupe d'espace* Cī) ont été mesurés en fonction de la température et sont associés à la croissance de la phase M et la disparition de la phase I (Guérin, Glijer (**2005**)).

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres techniques comme la susceptibilité magnétique mais aussi la calorimétrie différentielle (Saito (**2005**)).

2.3. Expériences optiques résolues en temps menées sur la chaîne laser de la ligne ID09 de l'ESRF.

Nous avons ici voulu reproduire les résultats (mesures de réflectivité) obtenus en optique temporelle sur cet échantillon par l'équipe de Koshihara afin de maîtriser les conditions d'irradiation générant ce phénomène pour les études menées ensuite en diffraction X résolue en temps. Ces expériences d'optique résolue en temps ont été menées sur l'ancienne chaîne laser de la ligne ID09B de l'ESRF.

2.3.1. Conditions expérimentales et environnement échantillon.

Les impulsions femtosecondes utilisées dans le cadre de ces expériences sont générées par un laser Ti-Sa mode-locked (Coherent, MIRA) et amplifiées dans un étage d'amplification de type CPA 1 kHz (Spectra Physics, HURRICANE) pour délivrer en sortie environ 800 µJ. Les impulsions en sortie de chaîne laser sont centrées à 800 nm et leur durée est de l'ordre de 100 femtosecondes. Conformément au principe de la technique pompe-sonde introduit précédemment, le faisceau laser est divisé en deux faisceaux au moyen d'une lame séparatrice (90/10) taillée spécialement pour le régime femtoseconde où 90% de l'intensité totale du faisceau incident est envoyée dans notre cas vers un amplificateur paramétrique optique (TOPAS, Light Conversion) accordable en longueur d'onde entre 450 nm et 800 nm pour sonder l'échantillon à la longueur d'onde adéquate et les 10% restants ont été utilisés directement pour pomper optiquement le cristal (figure 3.27).

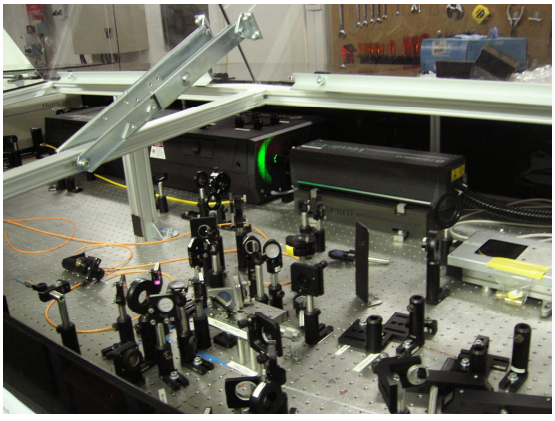


Figure 3.27 : Description de l'ancienne chaîne laser de la ligne ID09 de l'ESRF.

L'échantillon a été excité par un faisceau de pompe à 800 nm (1.55 eV), énergie de photons d'excitation presque résonante avec la bande de transfert de charge (Drozdova (**2003**)) comme le montre la figure 3.28.

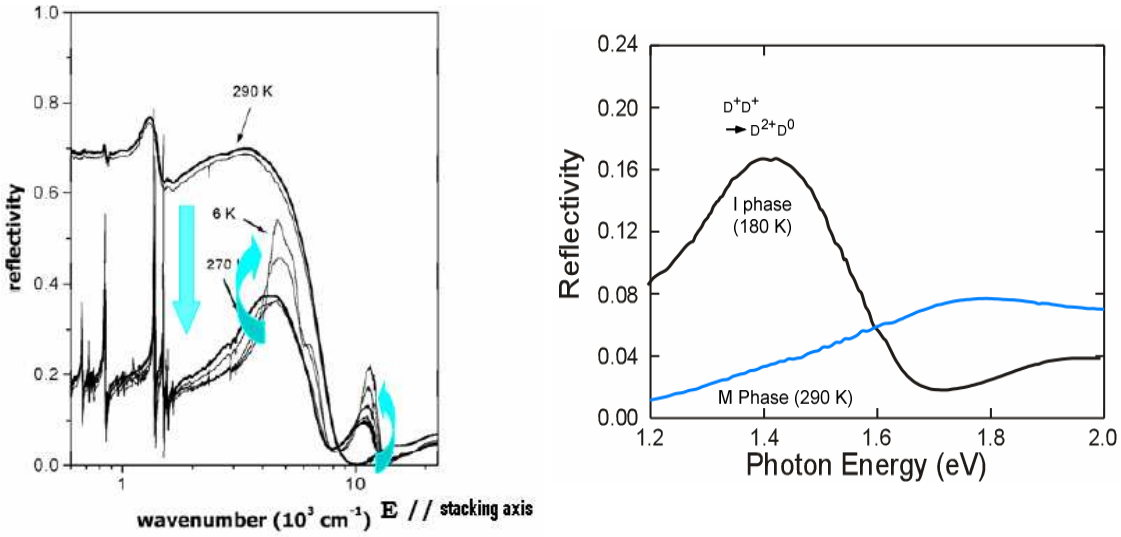


*Figure 3.28 : (A gauche) Spectre de réflectivité d'(EDOTTF)$_2$PF$_6$ le long de l'axe d'empilement à 310, 290, 270, 250, 200, 100 et 6 K. Deux bandes de transfert de charges sont mises en évidences autour de 4500 cm^{-1} (CT1) et 11150 cm^{-1} (CT2). (Drozdova (**2003**)). (A droite) Evolution de la deuxième bande de transfert de charges (CT2) dans les phases métal et isolant.(Chollet (**2005**)).*

Dans leur article (Drozdova (**2003**)), Drozdova et al. ont attribué les bandes de transfert de charge à partir de l'analyse du spectre électronique, en utilisant le modèle d'Hubbard pour un tétramère symétrique. La bande à 4500 cm^{-1} est du type $\mathbf{D^0D^+ \rightarrow D^+D^0}$ (dénoté bande CT1) et correspond à la plus basse excitation électronique de la phase basse température, ce qui est en accord avec l'énergie du gap Eg = 0.64 eV calculé par Ota (Ota (**2002**)). La bande à 11150 cm^{-1} correspond au transfert de charge $\mathbf{D^+D^+ \rightarrow D^{2+}D^0}$ (CT2). La bande observée autour de 1.3 eV dans le spectre de réflectivité dans la phase basse température peut être donc assignée au transfert de charges entre les molécules d'EDO-TTF accompagné de la mise en place d'un ordre de charges (figure 3.28).

Le délai entre les impulsions pompe et sonde est contrôlé par un moteur pas à pas avec un pas minimum de 66 fs. Afin d'obtenir un signal de réflectivité maximal, la longueur d'onde choisie en sortie du TOPAS pour sonder l'échantillon a été de 720 nm (1.72 eV), énergie de photon de sonde centrée sur la bande qui semble caractéristique de la phase M d'après les données obtenues par Chollet et al. (Chollet (**2005**)).

Lors de notre étude, la polarisation laser a été choisie parallèle à l'axe d'empilement des molécules d'EDO-TTF.

Pour une longueur d'onde donnée λ, la réflectivité est définie comme le rapport de deux intensités comme l'exprime simplement la relation suivante :

$$R=\frac{I_{ref}}{I_{inc}}$$

où I_{ref} est l'intensité du faisceau réfléchi et I_{inc} l'intensité du faisceau incident.

L'intensité du signal incident étant directement proportionnelle à l'intensité du signal de référence, la variation de réflectivité entre la phase photo-induite et la phase à l'équilibre thermodynamique prend la forme présentée par la relation suivante :

$$\Delta R(\Delta T)=\frac{I_{photo,\Delta T}/I_{référence,\Delta T}-I_{stable,0}/I_{référence,0}}{I_{stable,0}/I_{référence,0}}$$

avec $I_{photo,\Delta T}$ l'intensité du signal réfléchi de la phase photo-induite ΔT après excitation
$I_{référence,\ \Delta T}$ l'intensité du signal de référence ΔT après excitation
$I_{stable,\ 0}$ l'intensité du signal réfléchie sans excitation laser
$I_{référence,\ 0}$ l'intensité du signal de référence sans excitation laser.

Relation 3.3 : Expression de la variation de réflectivité.

En première approximation, $I_{référence,\ \Delta T}$ devrait être égale à $I_{référence,\ 0}$ si en effet le signal en sortie du TOPAS est constant dans le temps et ne connaît pas des variations suite à des baisses de puissance laser éventuelles en cours d'acquisition. En prenant en compte le signal de référence dans le traitement de données, on pallie cet effet de fluctuation du laser tout en améliorant le rapport signal/bruit.

Les monocristaux d'$(EDOTTF)_2PF_6$ utilisés dans le cadre de ces expériences ressemblent à des plaquettes noires brillantes en général de bonne qualité de surface sans aspérités (figure 3.29).

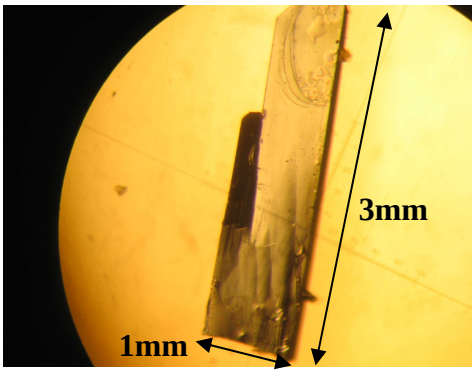


Figure 3.29: Photos des monocristaux d'$(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ observés sous loupe.

La taille du monocristal ayant servi lors des mesures est de l'ordre de 3×1×0.5mm. Il est placé sur une tête goniométrique à berceau sous le jet d'azote d'un cryojet Oxford Diffraction à une distance la plus proche possible de l'échantillon (inférieure à un centimètre) de manière à ce que l'échantillon soit à la température d'expérience désirée à savoir dans notre cas 100 K.

L'échantillon a été placé sur un système de translation XYZ permettant de le positionner avec précision à l'intersection des faisceaux pompe et sonde et d'en analyser différentes parties si nécessaire de manière à avoir le maximum de réfléchi possible. La figure 3.30 montre l'environnement échantillon ainsi que le dispositif de visualisation de l'échantillon ainsi que la détection mise en place lors ces expériences réalisées sur la chaîne laser de la ligne ID09B de l'ESRF.

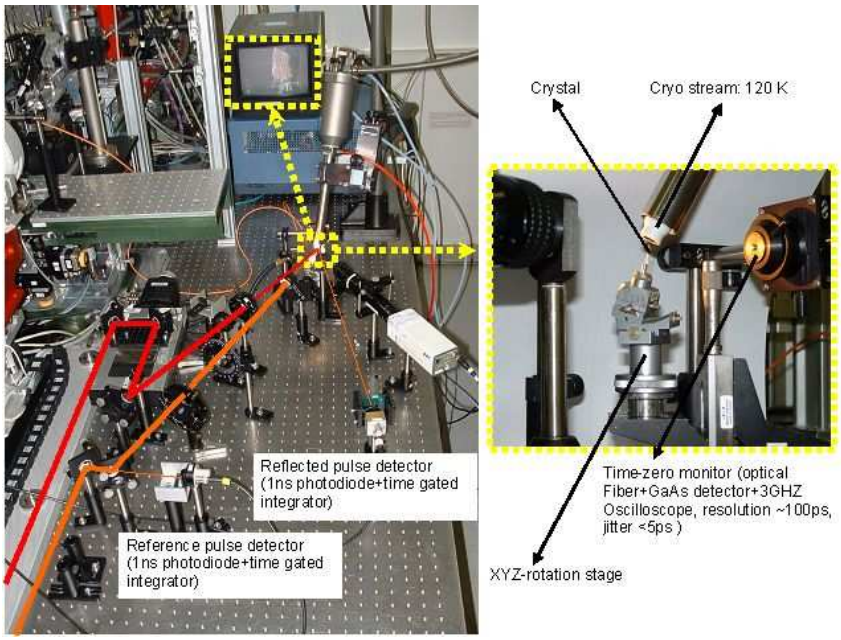


Figure 3.30 : Environnement échantillon et détection mis en place lors des mesures de réflectivité résolue en temps.

Les signaux réfléchis et référence ont été mesurés à l'aide de photodiodes commerciales classiques de temps de réponse 1 ns reliées à des intégrateurs à porte temporelle pour estimer la variation de signal (oscilloscope Lecroy, Wavesurfer 424, 200 MHz).

2.3.2. Résultats obtenus.

On suit donc l'évolution de la variation de réflectivité en fonction du retard de la pompe par rapport à la sonde. La figure 3.31 présente le profil temporel du changement de réflectivité ($\Delta R/R$) à 100 K observé à 1.72 eV (720 nm) avec une intensité d'excitation de 2.4×1019

photons.cm-3 et une polarisation parallèle à l'axe d'empilement des molécules d'EDO-TTF. Un changement de réflectivité important dans le cas où la polarisation du faisceau d'excitation est parallèle à l'axe d'empilement.

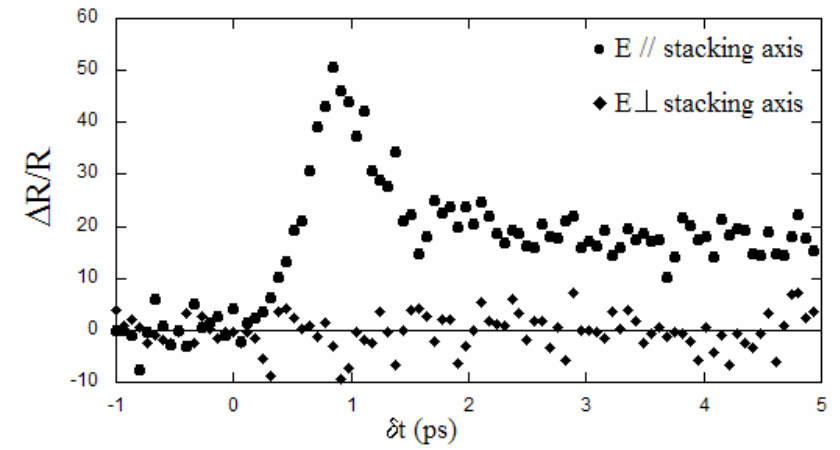


*Figure 3.31 : Profil temporel du signal ΔR/R d'(EDOTTF)$_2$PF$_6$ à 100K. L'énergie du photon de sonde est 1.72 eV. L'énergie du photon de pompe est 1.55eV et l'intensité est 2.4×10^{19} photons cm^{-3}. Lorsque la polarisation de la pompe est parallèle à l'axe d'empilement, un large changement de la réflectivité est observé caractéristique de la transition de la phase isolante à la phase métallique tandis que dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe d'empilement, aucun changement n'est observé. (Guérin (**2005**)).*

Pour un délai Δt >1.5ps, la réflectivité ΔR/R reste constante ; le processus de conversion de phase est ainsi achevé en 1.5 ps d'où l'importance d'utiliser un laser femtoseconde de résolution temporelle la plus courte possible. (Nous rappelons que la durée des impulsions laser dans le cadre de nos expériences est de 100 fs environ mais n'a pas été vérifiée). Or un tel processus ultrarapide ne peut être expliqué par un effet de chauffage laser. En effet, les processus thermiques sur le réseau ne peuvent être mis en jeu à l'échelle de temps de la picoseconde. A Δt=3 ps, le changement de réflectivité atteint 20 % avec une intensité d'excitation de 2.4×10^{19} photons cm^{-3}. Une telle conversion photo-induite témoigne d'un effet coopératif fort dans ce cristal.

Il est possible d'estimer le nombre de molécules excitées par photon à ce stade pour juger de l'efficacité de la coopérativité. Le nombre de molécules d'EDO-TTF excitées par un photon peut en effet être calculé par la formule suivante :

$$N = \frac{Z \times D \times \varphi}{V_{maille}}$$

avec Z le nombre de molécules EDOTTF dans une maille élémentaire,D la densité de photons, φ le taux de photoconversion et enfin V_{maille} le volume de la maille élémentaire.

Relation 3.4 : Expression du nombre de molécules excitées par photons.

Dans notre cas, il y a deux molécules d'EDO-TTF par maille (Z = 2) et le volume de la maille élémentaire est de 605 Å (Ota (**2002**)). Pour une densité d'excitation de 2.4×10^{19} photons.cm^{-3} et un taux de photoconversion observé de 20 %, un seul photon transforme environ 50 molécules d'EDO-TTF. Cette conversion efficace est caractéristique d'effets coopératifs importants dans ce cristal caractérisé par des couplages électron – phonon important observé dans ce composé. On semble deviner malgré une détection peu poussée compte tenu du court temps d'expérience mis à disposition des oscillations faisant penser à des phonons cohérents.

A cette intensité d'excitation, le changement de réflectivité peut atteindre 50 % comme l'équipe de Koshihara a pu l'observer alors que dans cette expérience, seul 20 % de changement est observé. Une des explications de cette différence peut provenir de la nature des systèmes cryogéniques différents dans les deux expériences (cryojet à azote dans le cas de ces expériences contre cryostat fermé dans le cadre des expériences japonaises). Dans le cas du cryostat à jet d'azote, la glace se forme sur la surface de l'échantillon de par les gouttes d'azote tombant sur l'échantillon et à cette température, la réflection par la glace à 800 nm est importante.

Une attention particulière avait été cependant accordée à ce problème en jouant sur la pression d'azote gaz à l'intérieur du cryojet pour laquelle on observe le moins de gouttelettes d'azote.

D'après la figure 3.32, on a pu observer l'importance de la polarisation du laser sur la variation de réflectivité observée dans le cadre de ces complexes à transfert de charge mais qu'en est-il quand on tourne la polarisation.

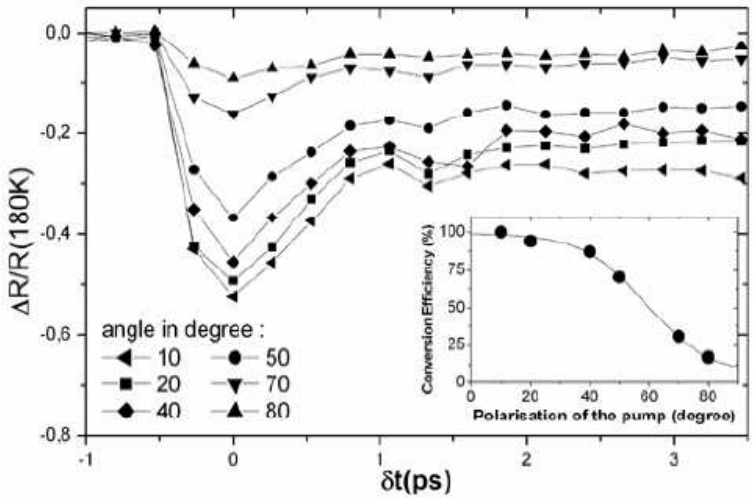


*Figure 3.32 : Influence de la polarisation du faisceau d'excitation sur le changement de réflectivité du composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$. L'angle est défini comme étant l'angle entre la polarisation du faisceau de pompe et l'axe d'empilement. La réflectivité change dramatiquement quand l'angle décroît. La conversion de phase est fortement corrélée à la polarisation de la pompe (encart). (Guérin, Glijer (**2005**)).*

L'expérience a été réalisée sous les mêmes conditions mais en changeant la polarisation de pompe de parallèle à perpendiculaire à l'axe d'empilement des molécules d' EDO-TTF et en se plaçant à 180 K. En utilisant un autre dispositif, l'évolution du changement de réflectivité a été étudiée en fonction de l'angle entre la polarisation du faisceau de pompe et l'axe d'empilement. L'efficacité maximale est atteinte quand la polarisation de la pompe est parallèle à l'axe d'empilement des molécules alors que seulement 10% d'efficacité n'est obtenue pour une polarisation perpendiculaire à l'axe d'empilement comme le montre clairement la figure 3.32. Afin de réaliser une conversion de phase efficace, il est donc indispensable d'exciter l'échantillon avec une polarisation laser parallèle à l'axe d'empilement.

Dans la littérature, concernant des oscillations observées en réflectivité résolue en temps, des études ont été largement discutées sur d'autres composés à transition de spin (Ogasawara (**2003**)), à transfert de charge (Iwai (**2002**)), ou dans les métaux de transition comme le bismuth qui a été un échantillon d'étude dans le cadre de ma thèse et présenté brièvement ((Hase (**2002**), Hase (**2005**)).

Cette expérience a été la première expérience d'optique pompe-sonde réalisée sur ID09B à l'ESRF et confirme bien la faisabilité de ce genre d'expériences sur cette ligne. Le fait d'avoir pu reproduire une expérience avec d'autres conditions d'irradiation et le matériel disponible sur la ligne ID09B est très encourageant même si un effort doit être fait pour améliorer les conditions de détectivité cruciales dans l'optique d'observer finement les oscillations de phonons cohérents au sein de ces composés à transfert de charge. Un travail semblable à celui réalisé au LOA peut être intéressant dans cet objectif. Ces premières mesures sont en outre d'une importance capitale afin de déterminer de bonnes conditions expérimentales, ceci dans le but de réaliser des expériences de diffraction X résolue en temps sur ce composé que je vais vous présenter dans la suite de l'exposé.

2.4. Etude par diffraction des rayons X résolue en temps de la transition photo-induite Isolant -Métal sur la ligne ID09B (ESRF).

Quelles que soient les différentes sources utilisées, le principe de la diffraction de rayons X sur les cristaux moléculaires est le même et peut être résumé par le schéma simplifié ci-dessous (figure 3.33).

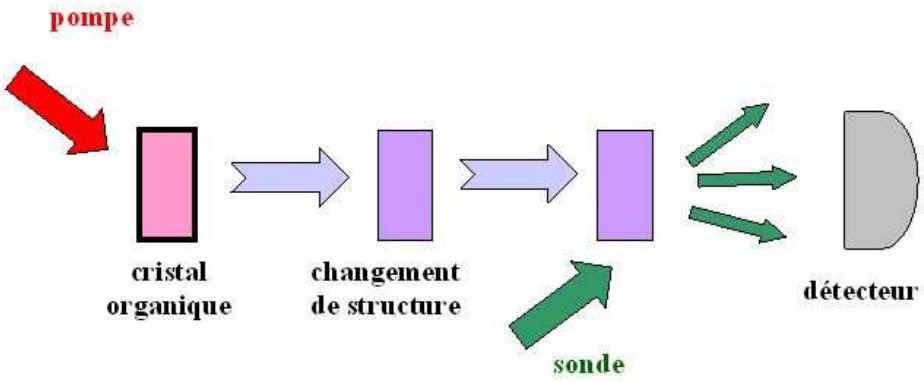


Figure 3.33 : Expérience de spectroscopie pompe optique sonde X.

ID09B est une ligne modulable dans les expériences qu'elle propose, dessinée pour des mesures résolues en temps de changements structuraux ultrarapides en cristallographie macromoléculaire et dans les liquides (Ihee (**2005**), (Plech (**2004**)). La caractéristique unique de cette ligne réside dans le faisceau de lumière blanche qui peut être utilisé en diffraction Laue résolue en temps sur des macromolécules. Les impulsions X qui sortent du dispositif d'insertion au début de la ligne sont formés spatialement (fentes, focalisation par un cristal toroïdal) et spectralement (fentes primaires, monochromateur, miroir) avant d'entrer dans la cabine expérimentale. La ligne ID09 présente un double monochromateur refroidi à l'eau et dessiné pour fonctionner entre 4.9 et 39.6 keV. (la distance entre les deux cristaux est fixée à 10 mm). Dans le cadre de nos expériences sur la ligne, nous avons travaillé à 16 keV.

Le temps d'exposition pour des petites protéines est de l'ordre de la milliseconde mais peut atteindre 100 ps en mode single-bunch. Dans les réactions macromoléculaires qui peuvent être déclenchées réversiblement par une impulsion laser, on peut construire le film de la réaction avec une résolution atomique comme l'a décrit Nelson (figure 3.34) (Nelson (**1999**)).

Sous l'effet d'un faisceau dit pompe provenant d'un laser, on initie un changement structurel au sein d'un cristal organique puis au moyen d'un autre faisceau sonde qui, comme je vais vous le présenter par la suite peut avoir des caractéristiques différentes selon le type d'étude à réaliser, va alors « sonder » les changements au sein de la matière. Un détecteur adéquat permet ensuite de mettre en évidence les modifications observées.

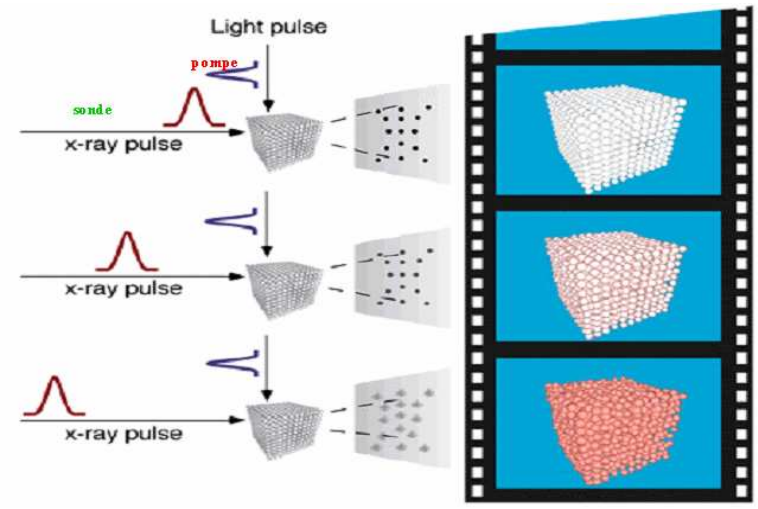


*Figure 3.34 : Observation du réarrangement de la matière (de 100 ps à 100 fs). (Nelson (**1999**))*

Le laser utilisé dans le cadre de nos expériences est le laser Ti :Sa décrit précédemment fonctionnant à un kilohertz mais essentiellement à 900 Hz avec un chopper présenté en annexe. Pour ces réactions réversibles qui ont lieu à des fréquences de 900 Hz, cet instrument offre une résolution temporelle de 100 ps lors des collectes de données monochromatiques pour les macromolécules, de diffusion diffuse résolue en temps et d'EXAFS.

2.4.1. Principe de la diffraction X résolue en temps sur la ligne ID09B.

La structure pulsée du rayonnement synchrotron rend possible de réduire la résolution temporelle à 100 ps, correspondant à la longueur du paquet d'électrons dans l'anneau de stockage. La diffraction résolue en temps est une technique pompe-sonde qui consiste à exciter l'échantillon avec un pulse optique (de durée typiquement 100 fs) et à le sonder avec un pulse X à un délai donné dt de façon à caractériser l'état métastable photo-induit et suivre la transformation et la relaxation de cet état à l'échelle des positions atomiques (figure 3.35).

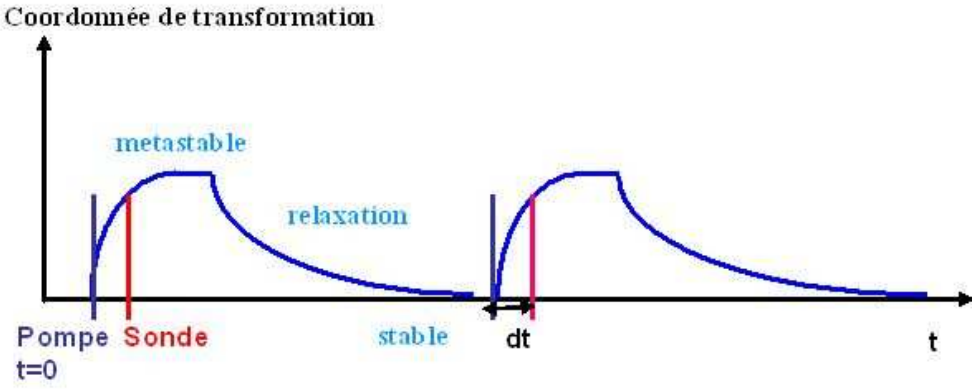


Figure 3.35 : Schéma du principe de la technique pompe laser et sonde X. L'expérience est réalisée de manière stroboscopique en faisant varier le délai entre la pompe laser et la sonde X.

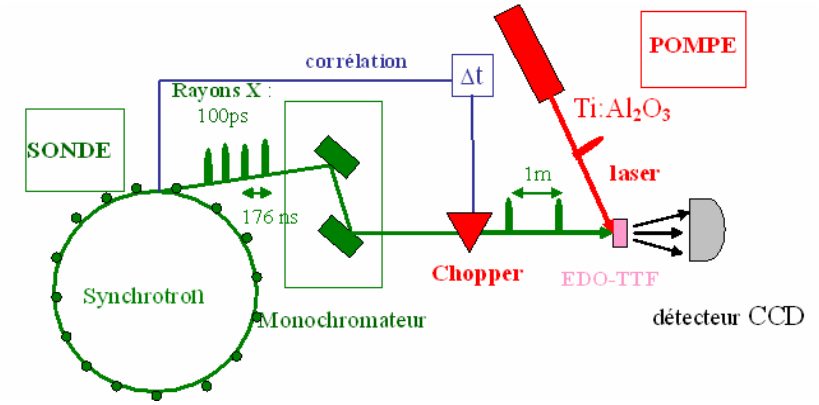


Figure 3.36 : Représentation schématique de la structure temporelle des impulsions de rayons X générées par le synchrotron ESRF dans le mode 16-bunch .

Un pulse laser est utilisé pour induire une commutation à l'échelle moléculaire ou d'autres phénomènes photo-induits. Un pulse X synchronisé peut sonder l'échantillon à un délai donné Δt. L'expérience est réalisée de manière stroboscopique, le pulse X sondant le même délai. Les pulses X générés par le synchrotron sont sélectionnés par un chopper afin de sonder l'échantillon à un délai Δt après excitation. Le diagramme de diffraction est collecté sur un détecteur 2D.

Comme le montre la figure 3.36, les différents pulse X de 100 ps, générés par les différents paquets d'électrons dans le mode remplissage 16 – bunch (16 paquets d'électrons dans l'anneau), sont séparés de seulement 176 ns. Pour sonder l'échantillon toutes les millisecondes (en relation avec le taux de répétition du laser de 1 KHz) un pulse tous les 6400 doit être sélectionné et utilisé pour l'expérience. Le chopper utilisé pour sélectionner sélectivement des impulsions sur la ligne ID09B a été décrit en annexe IV.

2.4.2. Résultats obtenus sur le composé $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ et discussions.

Fort du succès en réflectivité sur le composé et de l'expérience de l'équipe moléculaire sur le TTF-CA, nous avons entrepris de déterminer les signatures structurales associées à la transition photo-induite de l'état isolant (basse température) à l'état métallique par la technique pompe optique sonde X comme pour le TTF-CA. (Collet (**2003**), Guérin (**2004**)).

Les cristaux utilisés dans le cadre de nos expériences ont été des cristaux de petite taille d'environ 20 µm d'épaisseur. Le cristal a été irradié par une excitation laser assez importante et le but a été de suivre les changements éventuels d'intensité des réflexions de Bragg en fonction du délai entre la pompe laser et la sonde X.

Afin d'exciter une plus grande partie de l'échantillon, nous avons accru progressivement la densité d'excitation laser jusqu'au seuil de dommage de l'échantillon. Nous avons même été amené dans notre quête de résultat à pousser le dispositif expérimental de la ligne ID09B à ses limites possibles en développant une géométrie d'excitation inédite sur la ligne de double excitation laser des échantillons comme le résume le schéma afin d'exciter une plus grande fraction du cristal d'$(EDOTTF)_2PF_6$ (figure 3.37).

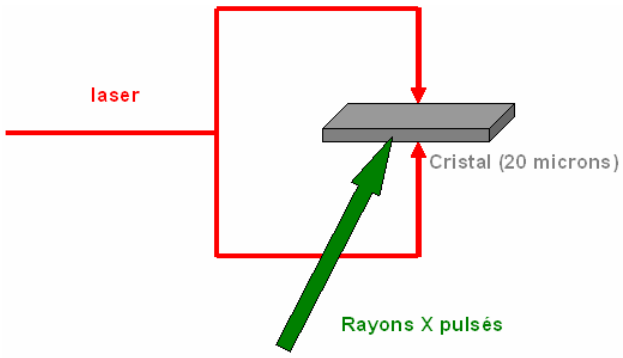


Figure 3.37 : Géométrie d'interaction mise en place sur le cristal d'$(EDOTTF)_2PF_6$.

Les deux impulsions laser ont été réalisées au moyen d'une lame séparatrice 50/50 et ont été synchronisées l'une par rapport à l'autre au niveau du cristal sur une échelle de temps beaucoup plus courte que celle des impulsions de rayons X (100 ps).

Des données de diffraction ont été collectées et les structures ont pu être résolues et affinées en très bon accord avec les structures déjà connues à l'équilibre thermique.

L'analyse brute des résultats sans une normalisation adéquate peut conduire à des erreurs d'interprétation et à de fausses analyses entre différents jeux de données et une réflexion a été menée par l'équipe du GMCM pour trouver la normalisation correspondant à la réalité des faits

expérimentaux. La solution envisagée consiste à tenir compte et à compenser de la décroissance de l'intensité du courant dans l'anneau entre les injections au sein de l'anneau. En effet, sur la ligne ID09 B, lorsque le synchrotron est en mode 16-bunch (paquet d'électrons), la durée de vie du faisceau d'électrons au sein de l'anneau est de l'ordre de 6 heures. Le courant maximal atteint au sein de l'anneau est de l'ordre de 90 mA et après chaque réinjection, le courant dans l'anneau varie exponentiellement dans le temps de sorte qu'environ 5 heures après l'injection, le courant a diminué de moitié.

Or pour avoir une statistique satisfaisante, le temps d'acquisition est d'environ 10 minutes pour chaque délai : un point a été enregistré à -1.5 ns et ensuite un point toutes les 100 ps a été enregistré entre -1 ns et 1.5 ns ce qui représente une prise de données complète de l'ordre de 4 heures au total. Ainsi, pour une durée aussi longue d'acquisition, il est évident que la décroissance du courant au sein de l'anneau a un effet sur la mesure.

On observe en effet sans normalisation des données brutes une décroissance de l'intensité des pics de Bragg en fonction du délai entre la pompe optique et la sonde X donc aussi du temps de mesure si les différentes mesures sont enregistrées dans le temps par ordre croissant en délai à chaque fois (-1.5ns, -1ns……..0, 100 ps,…….1.5 ns). Il apparaît clairement d'après la figure 3.48 que l'intensité des pics de Bragg suit de manière similaire la décroissance du courant dans l'anneau. Afin de remédier à cette décroissance, plusieurs normalisations ont été envisagées comme l'a développé L. Guérin dans le cadre de sa thèse (Guérin (**2005**)). La méthode de normalisation utilisée finalement au sein de l'équipe consiste à considérer le flux de rayons X constant pour chaque acquisition. Dans le cas de notre collecte de données, les mêmes raies de Bragg sont mesurées avec le même temps d'acquisition pour chaque délai entre la pompe laser et la sonde X (à savoir 10 minutes). On estime la somme des intensités des raies de Bragg pour chaque acquisition ce qui donne une mesure du flux de rayons X.

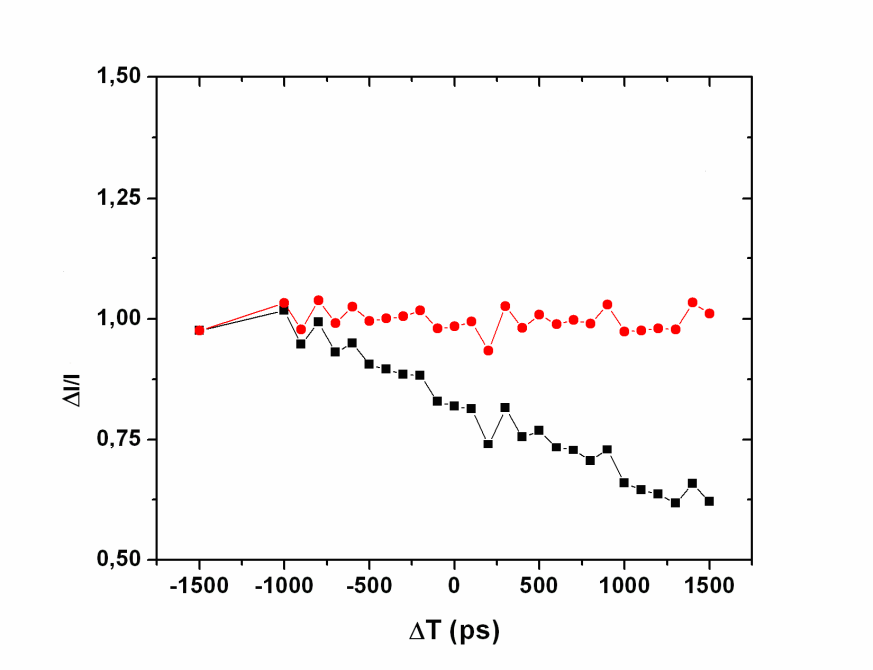


Figure 3.38 : Variation en fonction du délai entre la pompe laser et la sonde X de l'intensité d'une raie de Bragg. Les différentes acquisitions ayant été prises dans le temps par ordre croissant en délai, l'intensité des pics de Bragg suit de manière linéaire la décroissance du courant dans l'anneau. Sans normalisation (courbe en noir), l'intensité d'un pic de Bragg varie linéairement de 50 % au cours de la mesure alors qu'après normalisation, l'intensité reste constante autour de 1(courbe en rouge).

La figure 3.38 présente l'effet de cette normalisation sur une raie de Bragg dans un cas ne présentant pas de transformation photo-induite et on observe le caractère satisfaisant de cette méthode de normalisation avec une fluctuation autour de 1 de l'ordre de 5%. Ainsi, une variation de l'intensité des raies de Bragg de l'ordre de 10% est significative pour mettre en évidence la transformation photo-induite. Or, il était prévu des variations de l'intensité des raies de Bragg de quelques dizaines de pourcents pour le composé $(EDOTTF)_2PF_6$ ce qui doit être observable avec une normalisation de ce type.

Un grand nombre de mesures à été effectué sur plusieurs runs à Grenoble (environ une quinzaine de jours au total rien que sur cet échantillon) en travaillant en continue 24h/24h et en testant différentes configurations possibles (différentes polarisations, différentes puissances laser, variation du taux de répétition (10 Hz au moyen d'un chopper, un kilohertz), différentes tailles et épaisseurs d'échantillons disponibles…..) mais malheureusement nous n'avons pas été en mesure d'observer la dépendance temporelle ni sur les clichés de diffraction ni sur les structures mesurées avant et après excitation laser à différents délais temporels.

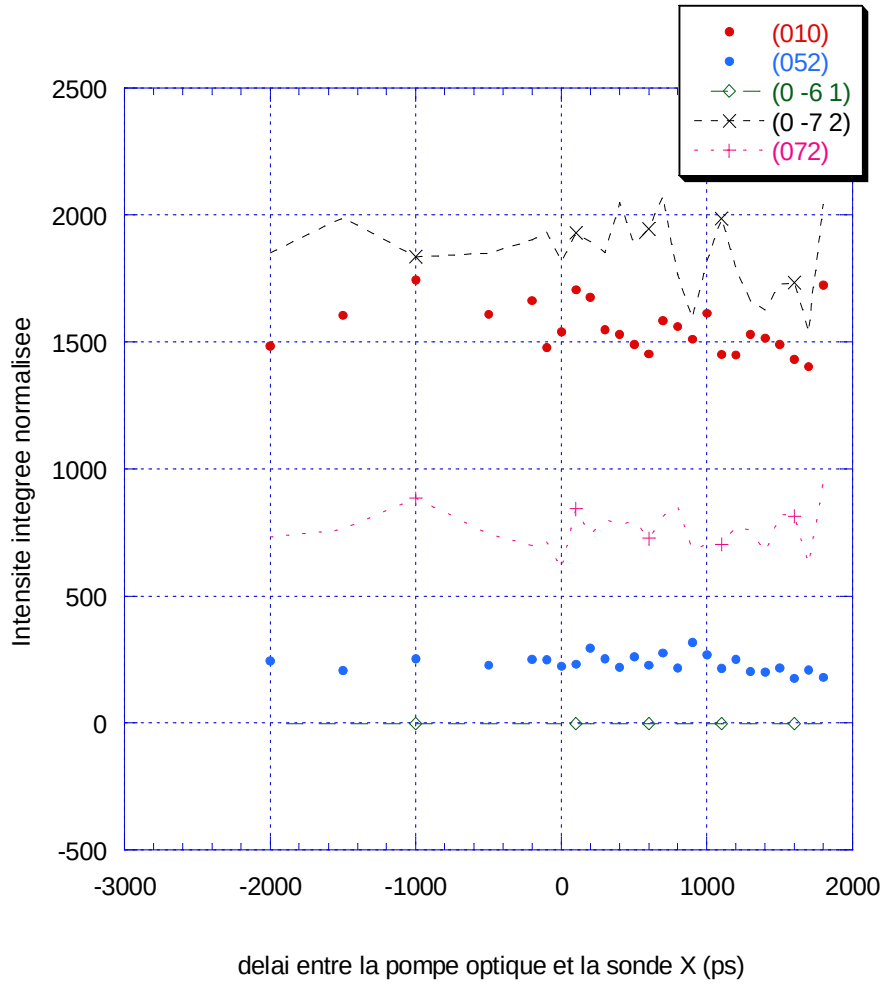


Figure 3.39 : Evolution de l'intensité après normalisation de quelques pics de Bragg du composé $(EDOTTF)_2PF_6$ en fonction du délai entre la pompe optique et la sonde X.

Les résultats présentés (figure 3.39) sont un exemple de courbes montrant l'évolution de l'intensité intégrée après normalisation en fonction du délai entre la pompe optique (λ=800 nm) et la sonde X. Je ne présente les résultats que pour quelques raies mais ce résultat a été observé sur un nombre conséquent de raies (plusieurs milliers) sur l'ensemble des runs réalisés à l'ESRF pour différentes conditions expérimentales. Nous n'avons pas été en mesure d'observer une évolution temporelle des intensités des pics de Bragg en fonction du temps comme ce fut observé dans le cas de l'échantillon prototype : le TTF-CA.

Les conditions expérimentales ont été vérifiées à chaque fois pour être sûr de la synchronisation entre les impulsions laser et X. De plus, il a été vérifié que la ligne à retard permettant le décalage temporel entre les impulsions X et laser avait un déplacement cohérent avec le signe du décalage temporel. La non obtention de résultat ne vient en aucun cas d'un problème sur la ligne résolue en temps ID09B.

Les mesures réalisées en optique temporelle montrent que la transformation photo-induite a lieu tant que la densité d'excitation est supérieure à une intensité seuil I_{th}. Lorsque le laser pénètre le cristal, la densité d'excitation décroît de manière exponentielle et pour une certaine épaisseur r, devient inférieure au seuil I_{th}. Pour une densité d'excitation donnée, le laser peut pénétrer dans le cristal sur plusieurs fois la longueur de pénétration Lp (figure 3.40). Le matériau se transforme alors sur une certaine épaisseur et la transformation n'est pas complète. Dans le cadre d'une excitation optique, l'intensité laser lors de la traversée du cristal suit la loi relation exponentielle suivante :

$$I(r) = I_0 \exp(-r/Lp)$$

avec Lp la longueur de pénétration laser.

Relation 3.6 : Expression de l'intensité optique lors de la traversée d'un échantillon.

Le coefficient d'absorption de la lumière est donné par la relation :

$$\alpha = (-1/I)\left(\frac{dI}{dz}\right) = \frac{4\pi k_a}{\lambda} = \frac{4\pi n k_0}{\lambda}$$

avec n partie réelle et k_a partie imagine de l'indice de réfraction complexe.

La valeur 1/α permet d'accéder à la valeur de la longueur de pénétration Lp et indique à quelle distance sur l'axe de propagation de la lumière, l'intensité lumineuse a diminué à la valeur 1/e.

Les rayons X, eux à la différence du laser, pénètrent entièrement dans le cristal et le sondent dans son ensemble. Le taux de transformation dépend donc de la densité de photons pompe mais aussi de l'épaisseur du cristal étudié.

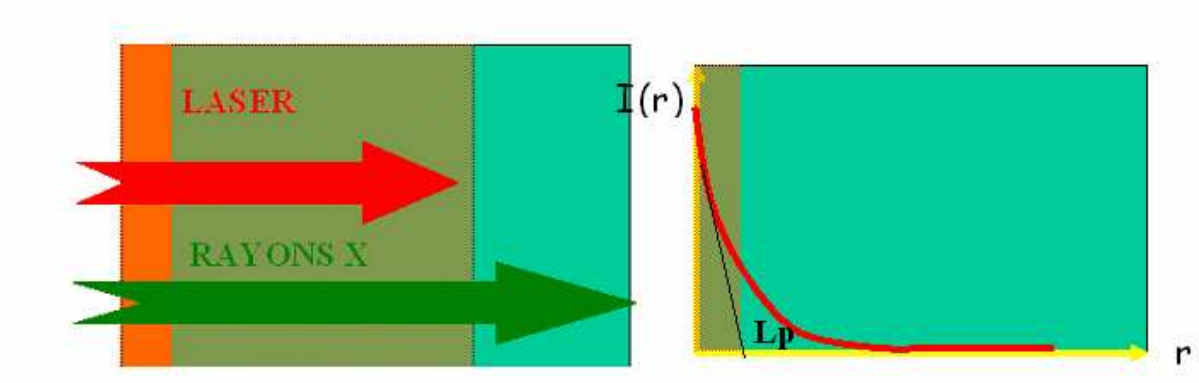


Figure 3.40: Description schématique du taux de transformation en fonction l'intensité laser. Pour cette intensité, le laser pénètre plusieurs fois la longueur de pénétration L. La transformation photo-induite a lieu tant que l'intensité pompe est supérieure à l'intensité seuil I_{th}. Le matériau se transforme alors sur une épaisseur r.

Lors de la réalisation de ces mesures de diffraction X résolue en temps à l'ESRF, la profondeur de pénétration laser était estimée à quelques micromètres. Or des mesures complémentaires ont récemment revu cette valeur à la baisse en considérant que cette valeur de profondeur de pénétration dans le cadre de ce composé *(*$EDOTTF)_2PF_6$ est plutôt de l'ordre de 0.1 μm. C'est pourquoi dans le cadre de nos expériences compte tenu de l'épaisseur de nos échantillons il n'était pas possible d'observer le moindre changement car la fraction de cristal, qui était transformée dans nos conditions expérimentales, était de l'ordre de quelques pourcents en fait. Le rapport signal/bruit que nous avions dans le cadre de nos mesures sur des cristaux de l'ordre de 20 μm d'épaisseur avec des temps d'acquisition relativement longs ne nous permettait pas d'observer un tel signal.

En résumé, afin d'éviter à nouveau des échecs de ce type, il est important à l'avenir de bénéficier de cristaux d'épaisseur variable et inférieure à la dizaine de microns pour espérer pouvoir observer une variation de l'intensité des pics de diffraction en fonction du délai entre la pompe optique et la sonde X. Les chimistes japonais travaillent sur de nouvelles méthodes de synthèse de manière à obtenir des échantillons d'épaisseur correspondant à quelques microns. Ce type d'épaisseur plus réaliste avec la contingence des profondeurs de pénétration laser au sein du matériau nous permettra à l'avenir d'obtenir des résultats en diffraction des rayons X résolue en temps sur ce type de matériaux. De plus, il sera nécessaire de travailler encore plus étroitement à l'avenir avec les chimistes pour trouver d'autres systèmes avec des longueurs de pénétration plus grandes. En outre, une étude devra être menée systématiquement en terme de choix de la longueur d'onde d'excitation de manière à déterminer celle correspondant à des longueurs de pénétration importantes au niveau de l'échantillon. En outre, il est nécessaire à l'avenir pour l'équipe de Rennes de préparer au préalable un développement en matière d'expériences optiques afin de vérifier si l'excitation à d'autres longueurs d'onde peut augmenter cette profondeur de pénétration. Ce sera bientôt possible avec l'installation à Rennes d'une chaîne laser complète COHERENT avec des deux OPA (TOPAS, Light Conversion) pour pouvoir ainsi réaliser ces études complètes et servir de plateforme laser en vue de futures expériences complémentaires des installations de diffraction présentes sur la ligne ID09B et au LOA. Des expériences d'optiques résolues en temps (d'ellipsométrie par la suite) permettront à l'équipe de pouvoir estimer au-delà de la réponse en surface des échantillons une meilleure

évaluation des profondeurs de pénétration nécessaire pour espérer observer l'évolution de l'intensité intégrée des raies de Bragg en fonction du délai entre la pompe optique et la sonde X.

Institute of Physics Publishing Journal of Physics: Conference Series **21** (2005) 149–154
doi:10.1088/1742-6596/21/1/024 Second International Conference on Photo-induced Phase Transitions

Phase transition in $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$: domain growth in the thermal hysteresis and ultra-fast photoinduced effects.

L Guérin[1], D Glijer[1], N Moisan[1], M Lorenc[2], M Buron-Le Cointe[1], E Collet[1], H Cailleau[1], A Ota[3], G Saito[3], X Shao[4], H Yamochi[4], M Chollet[5], K Onda[5], T Ishikawa[5], S Koshihara[5,6]

[1]Groupe Matière Condensée et Matériaux, UMR CNRS 6626, University Rennes 1, Campus Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
[2] European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.
[3] Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan
[4] Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.
[5]Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551 Japan.
[6]JST, ERATO, KEK

E-mail: laurent.guerin@univ-rennes1.fr

Abstract. The first order phase transition between the metal (M) and insulating (I) phases of the molecular compound $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ is investigated by single crystal X-ray diffraction. The coexistence of the insulating and metallic phases and the growth of the domains in the thermal hysteresis are clearly observed during the phase transition. We also present ultra-fast optical experiments using a nitrogen gas flow cryostat. A change of the reflectivity in the photoinduced phase was observed just after excitation. We will also discuss the influence of the excitation light polarisation on the efficiency of the photo-induced I-M phase transition.

1. Introduction

The photo-control of the physical properties of materials (optical, magnetic, conduction, …) represents a fascinating research field. It can occur by virtue of cooperative molecular switching between degenerate or quasi-degenerate ground states, involving changes in the molecular identity, such as charge or spin. The effect of coupling between electronic and lattice degrees of freedom is enhanced in low-dimensional multistable systems and may cause strong and fast photo-induced effects at the macroscopic scale triggered by a rather weak photoexcitation [1]. The generation of coherent processes using excitation by ultra-short laser pulses may generate ultra-fast phase transitions with dynamics on the time-scale of the atomic motion. These collective phenomena are very different in nature from conventional independent photochemical processes.

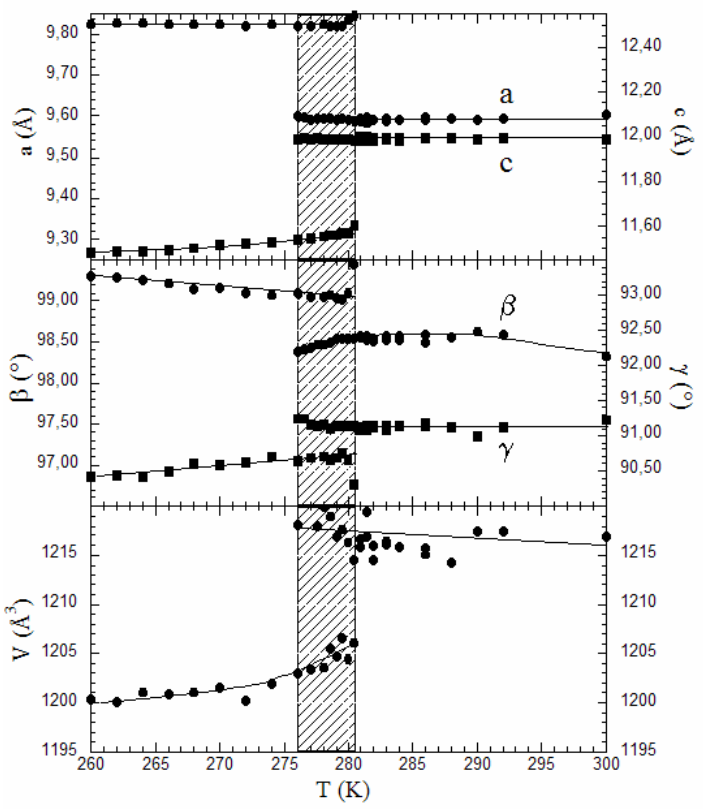
This is well exemplified in the organic $(EDO\text{-}TTF)_2PF_6$ molecular conductor crystal. This compound undergoes a first order Metal to Insulator (M-I) phase transition at T_c = 280 K. This phase transition implies the cooperative features of a Peierls-like distortion, charge ordering and anion ordering accompanied by a large molecular deformation of the EDO-TTF molecules below T_c. In this system, the donor layer consists of nearly uniform head to tail stacking of the EDO-TTF

(ethylenedioxytetrathiafulvalene) donor molecules (D) and the structural change is associated with a cell doubling [2-3], corresponding to the nesting vector expected from the calculated Fermi surface. The charge-ordering phenomenon coupled with the important structural relaxation of the molecules gives rise to a tetramerization process of the donors and an important bending of the neutral molecules [2,4]. The neutral D molecules are conventionally represented by D^0, the fully ionized by D^{+1}. In the M phase where the electrons are delocalized, the partially ionization is represented by $D^{+0.5}$. Therefore, the M-I phase transition is schematized as :

M phase : … $D^{+0.5}D^{+0.5}$ $D^{+0.5}D^{+0.5}$… to I phase : …(D^0D^0 $D^{+1}D^{+1}$) …

Recently the highly sensitive and ultra-fast photoinduced transition from the I (low temperature) state to the M one was evidenced in (EDO-TTF)$_2$PF$_6$ by ultra-fast time-resolved optical reflectivity up to about room temperature [5-7]. A large reflectivity change induced by the irradiation of femtosecond (fs) pulsed laser was observed using the optical pump-probe technique. The photoinduced I-to-M phase transition in this family of crystals occurs within a few ps as observed by the optical measurements. The I-to-M photo-induced phase transition may occur at relatively high temperature, approaching room temperature, and proceeds sensitively and ultra-fastly with one photon transforming a few hundreds of molecules.
The investigation of thermal hysteresis by X-ray diffraction and time resolved pump probe experiments are presented here.

a)



b)

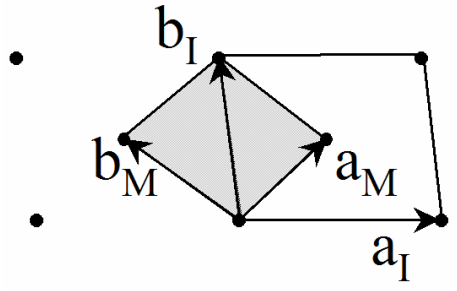
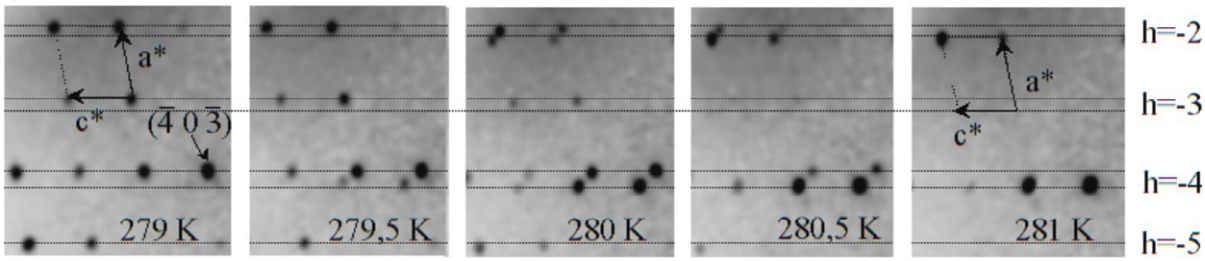


Figure 1. a) Temperature dependence of the lattice parameters ***a*** and ***c*** (top), β and γ (middle) and volume (V, bottom). The first order phase transition is associated with a thermal hysteresis of 4.5 K, and the discontinuous jump of the lattice parameters at 276 K during cooling and 280.5 K during heating.
b) The primitive lattice of the M phase (gray) can be described as a centered one in the lattice of the I phase (white).

2. X-ray diffraction investigation of the thermally induced phase transition

The thermally induced phase transition was investigated using resistivity, magnetic susceptibility [2], X-ray [2-4], calorimetry [8], Raman or reflectivity measurements [9,10]. X-ray diffraction experiments were performed on a single crystal, as a function of temperature, on a four-circle diffractometer Xcalibur3 with a 2D CCD detector. The single crystals were mounted in an Oxford cryosystem nitrogen flow cryostat. Diffraction data were collected in different experimental conditions. The size of the single crystal used was of about $30 \times 100 \times 400$ μm^3. Partial data collections were performed, allowing us to get the temperature dependence of the lattice parameters, the intensities of many Bragg reflections, and to observe the coexistence of the two phases in the hysteresis. Figure 1a shows the temperature dependence of the lattice parameters ***a***, ***c***, β, γ, and volume indexed in the low temperature lattice (***b*** and α are not sensitive to the phase transition and are not represented for clarity). With this convention, the space group of the M phase is not the conventional $P_{\bar{I}}$ but a centered $C_{\bar{I}}$ one. The correspondence between the $P_{\bar{I}}$ and $C_{\bar{I}}$ is shown schematically on figure 1b. The change from a centered to a primitive cell is characteristic of a symmetry breaking: the Bragg peaks (hkl) : h+k odd are absent in the M phase while they appear in the I phase. The hysteresis associated with the first-order phase transition gives rise to a discontinuous change of the lattice parameters at 276 K on cooling and at 280.5 K on heating the single crystal. The results are very consistent with the ones obtained by magnetic susceptibility [2] and differential scanning calorimetry [8].

a)



b)

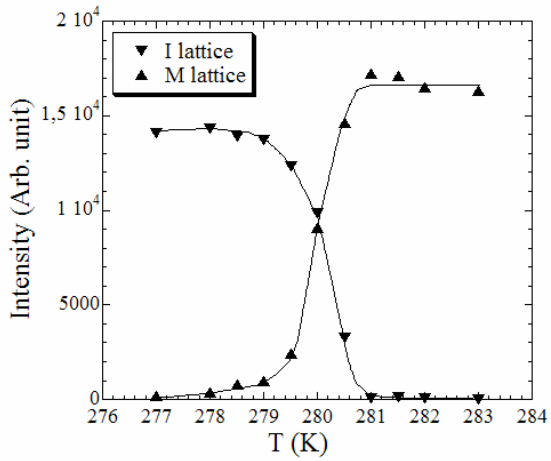


Figure 2. a) Temperature dependence of the diffraction intensity in the reciprocal lattice (h0l). For clarity a zoom is made around the ($\bar{4}0\bar{3}$) Bragg reflection (strong Bragg reflection). The horizontal dotted lines correspond to the h lines in the two reciprocal lattices. The coexistence of the M and I phases gives rise to the coexistence of the corresponding Bragg peaks. The ($\bar{4}$0l) and ($\bar{5}$0l) peaks are present only in the I phase due to the symmetry breaking.
b) Temperature dependence of the intensity at maximum of the ($\bar{4}0\bar{3}$) Bragg reflection in the M and I lattices. It is measured on heating where the phase transition occurs around 280 K.

3. Phase coexistence and growing of domains in the hysteresis

Looking in detail the system inside the hysteresis may give very important information on the mechanism of the phase transition. Figure 2a presents the reconstructed diffracted intensity in the (h0l) reciprocal plane as a function of temperature around the hysteresis. The Bragg reflections splitting into two peaks, clearly observed around 280 K, is associated with the coexisting M and I phases, since the splitted Bragg reflections are localized on the M or I lattices (figure 2a). The coexisting Bragg reflections are spatially well separated because the lattice parameters are very different in the two

phases (figure 1a). In figure 2b, the intensity at maximum of the $(\bar{4}0\bar{3})$ Bragg reflection indexed in the I lattice (***a***= 9,82, ***b***= 11,02, ***c***= 11,57, α= 102,41 , β= 99,02, γ= 90,74, space group : $P\bar{1}$) and the intensity of the one indexed in the M one (***a***= 9,59 , ***b***= 10,97, ***c***= 12,00, α= 102,80 , β= 98,57, γ= 91,07 space group : $C\bar{1}$) are plotted as a function of the temperature. As the temperature

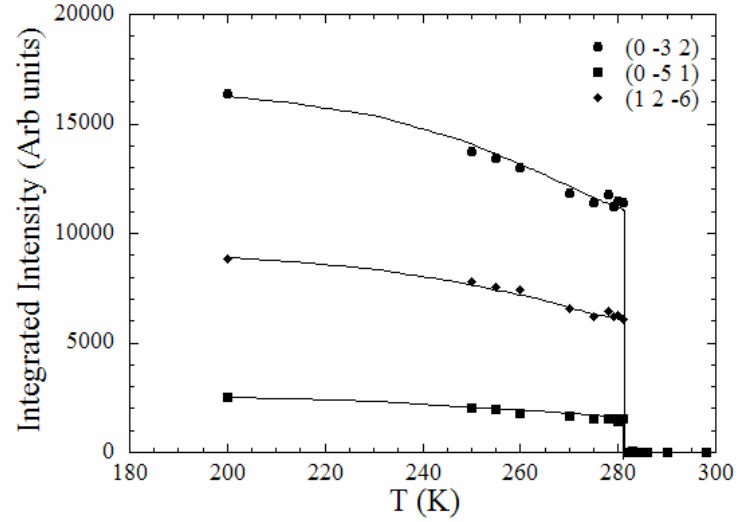


Figure 3. Temperature dependence of the integrated diffraction intensity of the (hkl) Bragg peaks with h+k=2n+1, characterizing the symmetry breaking between the primitive (I phase) to centered (M phase) unit cells.

increases, the change of the intensity in the M or I lattice corresponds to the growing of the M domains and the disappearance of the I phase between 278 K and 281 K. Because of the change of symmetry, the Bragg peaks indexed h+k=2n+1 are absent in the M phase as shown in figure 2a. The temperature dependence of the integrated intensity of some of these Bragg peaks is plotted on figure 3. The first order phase transition is well characterized by the sudden vanishing of the intensity of these Bragg peaks.

4. Time-resolved optical experiments

The photoinduced phase transition in $(EDOTTF)_2PF_6$ was investigated using a time-resolved pump-probe reflectivity measurement. The femtosecond pulses were generated in a mode-locked Ti:Sapphire laser (Coherent, MIRA) and amplified in a 1kHz CPA amplifier (SpectraPhysics, HURRICANE). The output pulses are centred at 800 nm and their duration is bandwidth limited (around 100 fs). The output power was split in 9:1 proportions, where 90% of the total pulse intensity seeds the optical parametric generator (Light Conversion, TOPAS), and the remaining 10% of the intensity was used directly for optical pumping of the crystal. The 800 nm pump light was used to excite the crystal and the excitation photon energy (1.55 eV) was nearly resonant with the charge transfer band [9]. The delay between pump and probe pulses was controlled with a stepper motor translation stage with a minimum step of 66 fs. In order to obtain a maximal reflectivity signal, the parametric generator was set to 720 nm for probing since at this wavelength, the probe photon energy (1.72 eV) is centered on a band which seems characteristic of the M phase [9]. Its polarization was parallel to the stacking axis of EDO-TTF molecules. The reference and reflected signals were picked up by 1ns photodiodes and then fed to time gated integrators (LeCory, Wavesurfer 424, 200 MHz oscilloscope). The single crystal (3×1×0.5 mm) was mounted in an adapted Oxford cryosystem nitrogen flow cryostat to reach a temperature down to 100 K.

In figure 4a, a time profile of the reflectivity change (ΔR/R) at 100 K was observed at 1.72 eV with an excitation intensity of 2.4×10^{19} photons cm^{-3} and a polarization parallel to the EDO-TTF molecules stacking axis. For δt > 1.5ps, the ΔR/R value remains constant; thus the phase conversion process is completed in 1.5ps. Such an ultrafast phenomena cannot be explained simply by a laser heating effect. At δt=3ps, the reflectivity change reaches about 20% with an excitation density of 2.4×10^{19} photons

cm^{-3}. Such photoinduced conversion indicates a strong cooperative effect in this crystal since one photon will excite about 50 EDO-TTF molecules.
The dependence of reflectivity change with the excitation intensity was reported in a previous paper [5]. At this excitation energy, the reflectivity change may reach more than 50% whereas in this experiment, only 20% change is observed. This discrepancy may come from the different cryogenic system used in this experiment. With the cryosystem nitrogen flow cryostat, ice was forming on the surface of the sample which reflected a large part of the pumping 800 nm light. Thus, the ice limits the excitation density on the crystal.

a)

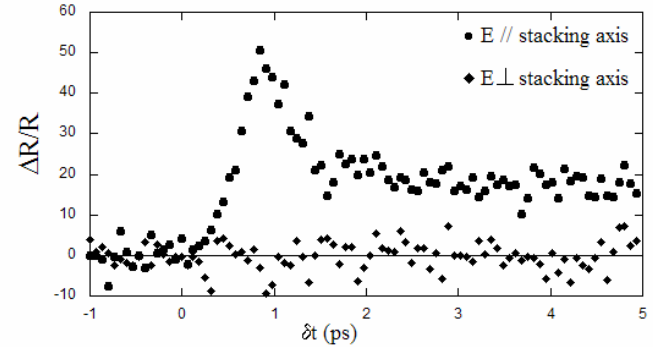
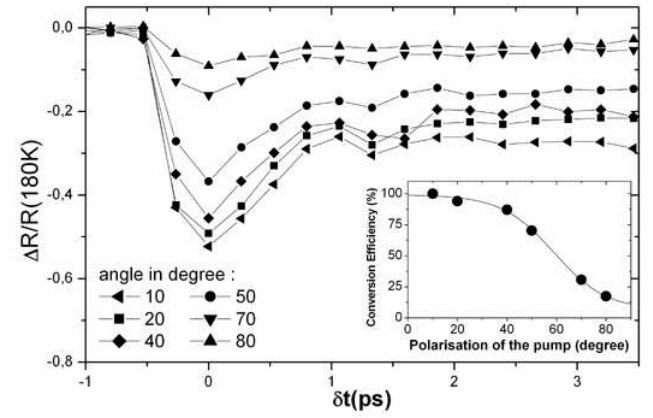


Figure 4. a) Time profile of the ΔR/R observed at 100K. The probe photon energy was 1.72 eV. The pump photon was 1.55 eV and the excitation intensity was 2.4×10^{19} photons cm^{-3}. With a pump polarization parallel to the stacking axis, a large change of the reflectivity is observed and corresponds to a transition from an insulator to a metallic phase, while no change is observed with perpendicular polarization.

b)



b) Excitation polarization dependence on the reflectivity change. The angle is defined as the angle between the pump light polarization and the stacking axis. The reflectivity change dramatically decreases as the angle increases. Phase conversion is strongly correlated to the pump polarization (inset).

This experiment was performed under the same conditions but changing the pump polarization from parallel to perpendicular to the EDO-TTF stacking axis. No reflectivity change was observed with regards to the incertitude of the measure (figure 4a). Using a different setup, the evolution of the reflectivity change was studied as a function of the angle between the pump light polarization and the stacking axis (figure 4b). The maximum efficiency is reached when the pump polarization is parallel to the stacking axis of the molecules while only 10% efficiency is obtained for a perpendicular to stacking axis polarization (inset, figure 4b and also [11]). Thus to achieve a strong phase conversion, it is fundamental to excite with a laser polarization parallel to the stacking axis.

5. Conclusion

These X-ray diffraction results present the first order M-I phase transition around 280K associated with a thermal hysteresis of 4.5K in (EDO-TTF)$_2$PF$_6$. The coexistence of insulating and metallic domains was evidenced by the appearance of bragg peaks of both phases in the hysteresis. The metallic phase was photoinduced with a rather low excitation at 100 K and with a polarization parallel to the stacking axis. At the present stage, this photoinduced phase transition is a wonderful example of the fastest switching of macroscopic properties of a molecular material (insulator to metal). This phase switching on these time scales is impossible to achieve using conventional techniques playing on external fields like temperature, pressure, electric field. This opens a new area for organic conductors

where a rather weak light excitation can control, with 1ps response time, a molecular phase switching. In the framework of photo-induced phase transitions, this family of crystals becomes an attractive candidate for applications in molecular devices.

References

[1] Nasu K 2004 *Photoinduced phase transitions* (Singapore: World Scientific)

[2] Ota A, Yamochi H and G. Saito 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2600

[3] Ota A, Yamochi H and Saito G 2003 *Synth Met* **135-136** 643-644

[4] Aoyagi S 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 3670-3673

[5] Chollet M, Guérin L, Uchida N, Fukaya S, Shimoda H, Ishikawa T, Matsuda K, Hasegawa T, Ota A, Yamochi H, Saito G, Tazaki R, Adachi S, Koshihara S 2005 *Science* 307 86-89

[6] Chollet M, Guérin L, Uchida N, Fukaya S, Ishikawa T, Koshihara S, Matsuda K, Yamochi H, Ota A and Saito G 2005 *Journal of Luminescence* **112** 275-278

[7] Ushida N, Koshihara S, Ishikawa T, Ota A, Fukaya S, Chollet M, Yamochi H and Saito G 2004 *J. Phys. IV France* **114** 143-145.

[8] Saito K, Ikeuchi S, Ota A, Yamochi H and Saito G 2005 *Chem. Phys. Lett.* **401** 76-79

[9] Drozdova O, Yakushi K, Ota A, Yamochi H and Saito G 2003 *Synth Met* **133-134** 277-279

[10] Drozdova O, Yakushi K, Yamamoto K, Ota A, Yamochi H, Saito G, Tashiro H and Tanner D B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 075107

[11] Chollet M, Guérin L,Uchida N, Fukaya S, Ishikawa T, Koshihara S, Matsuda K, Yamochi H, Ota A and Saito G 2005 *"Ultrafast Phenomena XIV" in Springer Series of Chemical Physics* **79** 771

CHAPITRE IV

NOUVELLES VOIES D'EXPERIENCES SUR LE COMPOSE A TRANSFERT DE CHARGE PROTOTYPE : LE TTF-CA.

Certains composés moléculaires ont la particularité de présenter plusieurs états dégénérés ou quasi-dégénérés entre lesquels une commutation, via des effets coopératifs, est possible sous l'effet de la température, de la pression et également sous irradiation laser, via des couplages entre changements électroniques et structuraux et des distorsions intra- et inter-moléculaires. C'est le cas de quelques complexes à transfert de charge à empilement mixte présentant une transition dite « neutre-ionique » associant un changement d'état électronique des molécules (transfert de charge) avec un changement structural. Elle a été découverte en 1981 par J.B. Torrance et al (Torrance (**1981**)) et le composé prototype en est le TTF-CA car il a l'avantage de présenter cette transition de phase non seulement sous pression mais aussi à basse température. Ces dernières années, ce composé a connu un regain d'intérêt car il a été montré que cette transition peut être générée sous irradiation laser pulsée (Koshihara (**1999**), Collet (**2003**)), Okamoto (**2004**)).

Comprendre les interactions subtiles entre changement d'état électronique et relaxation structurale stabilisant ces états excités représente un enjeu important pour la compréhension de la nature des états photo-induits, d'où l'intérêt grandissant autour des techniques de diffraction X ultrarapide.

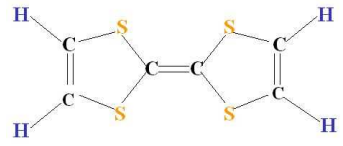
Ce chapitre présentera tout d'abord un état de l'art des résultats expérimentaux antérieurs obtenus sur le composé prototype TTF-CA et en rapport avec les études menées au cours de ma thèse. Dans une seconde partie, je présenterai les premiers résultats que nous avons obtenus sur la ligne NW14 au synchrotron KEK (Tsukuba, Japon) sur l'étude du mécanisme pilotant la transition photo-induite par diffusion diffuse résolue en temps. Nous avons ainsi mis en évidence les effets locaux précurseurs de la transition de phase neutre-ionique photo-induite. J'introduirai ensuite les résultats préliminaires obtenus sur ce composé prototype avec la nouvelle source de diffraction X résolue en temps à l'échelle de la centaine de femtoseconde développée au LOA dans le cadre de ma thèse.

1. Introduction au composé modèle à transfert de charge modèle : le TTF-CA.

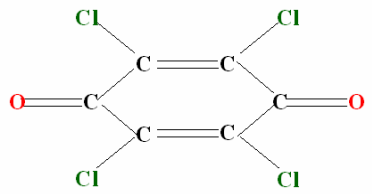
1.1. La transition neutre-ionique à l'équilibre thermique dans le TTF-CA.

Le composé à transfert de charge prototype TTF-CA est composé de deux types de molécules représentées sur la figure 4.1 et alternant le long de l'axe d'empilement a:

- le tetrathiafulvalène (TTF) : une molécule donneuse d'électrons.
- le tetrachloro-1,4-benzoquinone ou p-chloranile (CA) : une molécule accepteuse d'électrons.



Tetrathiafulvalene
$C_6H_4S_4$



Chloranil
$C_6Cl_4O_2$

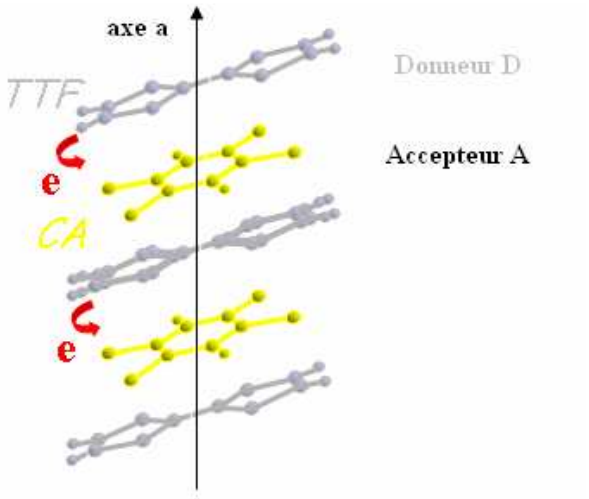


Figure 4.1 : Empilement mixte des molécules donneuses et acceptrices d'électrons dans le TTF-CA.

Suivant la valeur du degré de transfert de charge partiel ρ entre les molécules D et A, deux états moléculaires sont à distinguer : un état dit neutre lorsque ρ< 0.5 et un état dit ionique lorsque ρ> 0.5, noté respectivement **D°A°** et $\mathbf{D^+A^-}$ par la suite.

L'aspect quasi-unidimensionnel du TTF-CA stimule le transfert électronique coopératif le long des chaînes. Cependant, la relaxation structurale représente aussi un aspect important car il existe un processus de dimérisation donnant naissance à une multistabilité de chaînes entre une chaîne neutre N **…D°A° D°A° D°A° D°A° D°A°…** et deux chaînes ioniques ferroélectriques (de polarisations opposées) (Nagaosa (**1986**)):

I_A : **… D^+ (A^- D^+) (A^- D^+)(A^- D^+)(A^- D^+)A^-…**

I_B : **…(D^+ A^-)(D^+ A^-)(D^+ A^-)(D^+ A^-)(D^+ A^-) …**

Le mécanisme de la transition est associé à la création de segments d'excitation de transfert de charge thermiquement activés et relaxés structuralement (distorsions intra-et inter-moléculaires) ou « exciton-strings » dus aux effets coopératifs importants existants dans la

chaîne. Ce concept de chaîne inhomogène a été introduit par N.Nagaosa (Nagaosa (**1986**)) et ces longs segments d'excitation de transfert de charge sont responsables de propriétés physiques originales (propriétés diélectriques, transformation photo-induite,…) :

Domaine N-I 1D

… D° A° D° A° | ***(D+ A-) (D+ A-) (D+ A-)*** | **D° A° D° A°...**

Multi-excitons de transfert de charge relaxés structuralement

Le diagramme de phase (pression, température) a été étudiée en détail par différentes techniques (diffusion neutronique, résonance quadrupolaire du ^{35}Cl, mesures diélectriques…) (Le Cointe (**1995**), Lemée-Cailleau (**1997**), Collet (**1999**)). Trois phases ont été mises en évidence comme représenté sur le diagramme de phase de la figure 4.2 (analogue au diagramme solide-liquide-gaz (chapitre I) :

-une phase N comportant peu d'exciton-strings.

-une phase I_{para} présentant une concentration en exciton-strings élevée et désordonnée.

-une phase I_{ferro} où il y a une mise en ordre ferroélectrique 3D des exciton-strings.

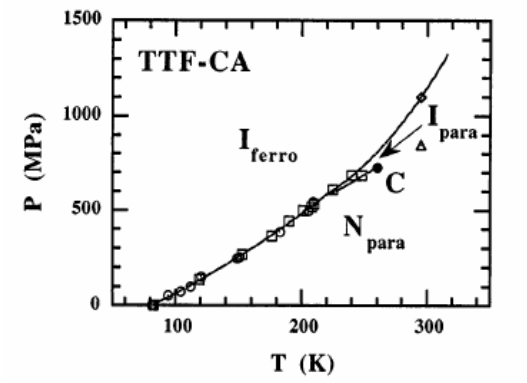


*Figure 4.2 : Diagramme de phase du complexe moléculaire à transfert de charge TTF-CA. (Lemée-Cailleau (**1997**)).*

Ce diagramme de phase peut s'expliquer en terme de condensation ($N_{para} \rightarrow I_{para}$), de cristallisation ($I_{para} \rightarrow I_{ferro}$) et de sublimation ($I_{ferro} \rightarrow N_{para}$) d'exciton-strings. En effet, conformément à la théorie de Landau (chapitre I), on peut définir η comme le paramètre d'ordre associé à la brisure de symétrie associé à l'ordre ferroélectrique et C_I comme le paramètre totalement symétrique relatif au changement d'ionicité à la transition N-I (concentration en espèces ioniques) et les trois phases peuvent être décrites comme suit :

- la phase neutre paraélectrique N_{para} caractérisée par une faible concentration en espèces ioniques (C_I<0.5) : il s'agit donc d'une phase désordonnée de haute symétrie ($\eta = 0$).
- la phase ionique paraélectrique I_{para}, également désordonnée de haute symétrie mais caractérisée par une concentration en espèces ioniques élevée (0.5<C_I<1).
- la phase ionique ferroélectrique I_{ferro} où il y a brisure de symétrie (perte du centre d'inversion sur les molécules et une mise en ordre entre les chaînes caractérisée par la perte de l'axe hélicoïdal ($\eta \neq 0$)).

La présence de ces multi-excitons de transfert de charge relaxés structuralement à haute température (c'est-à-dire ces chaînes inhomogènes dans la phase N) a été directement mise en évidence par un signal de diffusion diffuse de rayons X provenant de fluctuations ΔF du facteur de structure moyen F dues à la relaxation moléculaire de quelques molécules ioniques. Cette diffusion est dite diffuse car plus ou moins étendue dans l'espace réciproque, suivant la nature et l'importance des corrélations (annexe diffusion diffuse).Les excitons strings ont été mis en évidence par des expériences de diffusion diffuse menées sur un composé dérivé du TTF-CA: le diméthylTTF-CA (Collet (**2002**)) puis dans le TTF-CA (Buron (**2006**)). D'un point de vue qualitatif, des corrélations 1D dans l'espace réel se traduisent par des plans diffus dans l'espace réciproque. L'intensité diffusée est localisée perpendiculairement à l'axe de la chaîne de la chaîne ($\vec{a}$) suivant des plans dont la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la longueur de corrélation ξ. L'existence de ces plans diffus entre les pics de Bragg permet de mesurer ce signal de diffusion diffuse. Un signal diffus modulé le long de a* avec un profil clairement lorentzien (résultat de la transformation de Fourier d'une exponentielle décroissante (annexe diffusion diffuse)) a été observé dans la phase N haute température (figure 4.3).

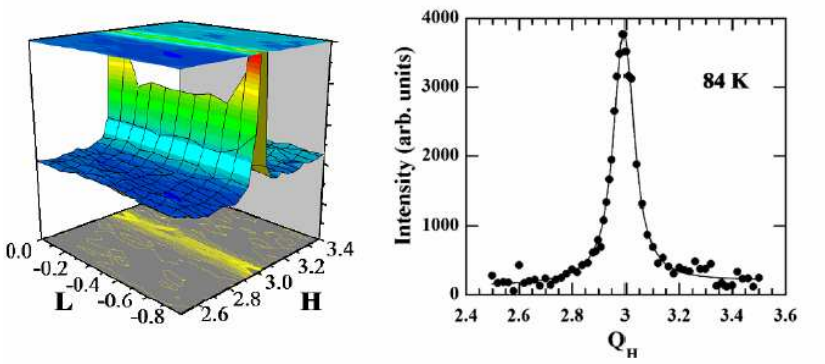


Figure 4.3 : Plan diffus perpendiculaire à l'axe a observé dans le TTF-CA entre les pics de Bragg (31-1) et (310) 2 K au dessus de la transition (du premier ordre) (à gauche). A droite, scan à travers le plan diffus le long de a à 84 K. La ligne correspond à un fit réalisé au moyen d'une fonction lorentzienne permettant d'avoir accès à la longueur de corrélation 1D ξ_{1D} associée à la taille des strings et à l'intensité au maximum I_M (Buron-Le Cointe(**2006**)).*

L'intensité du signal de diffusion diffuse est faible (contribution cohérente d'un petit nombre de molécules (annexe diffusion diffuse)) et doit donc être étudiée sur synchrotron : il y a, dans ce composé, environ cinq ordres de grandeur entre les mesures de diffusion diffuse les plus intenses et les pics de Bragg observés en diffraction.

En ajustant le signal obtenu avec le modèle thermodynamique (Collet (**2002**), Buron (**2006**)), il est possible d'extraire la longueur de corrélation 1D intrinsèque ξ_{1D} et la valeur de l'intensité au maximum I_M en fonction de la température (discuté en annexe).

1.2. La transition photo-induite dans le TTF-CA.

1.2.1. Effets photo-induits et optique temporelle.

Depuis le travail pionnier mené par S. Koshihara et ses collaborateurs (Koshihara (**1990**)), une attention particulière est accordée aux transitions de phase photo-induites (présentées dans le chapitre I), en particulier dans le TTF-CA qui en est le composé prototype.

La commutation photo-induite a été mise en évidence par des mesures optiques résolues en temps (Koshihara (**1995**), (**1999**)) et plus précisément en mesurant les spectres de réflectivité après une excitation laser (10 ns lors des premières études et maintenant de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes en durée). Cette étude est possible car le spectre de réflectivité de la phase N diffère clairement de celui de la phase I et se fait en utilisant la technique pompe sonde optique (introduite dans le chapitre III) en choisissant des longueurs d'onde susceptibles d'optimiser le phénomène au moyen d'OPA. La longueur d'onde de sonde est ainsi choisie pour que les différences entre les spectres de réflectivité des phases N et I soient aussi grandes que possibles. La pompe doit pénétrer dans l'échantillon afin d'induire la photo-commutation et avoir une longueur de pénétration cohérente avec celle de sonde pour optimiser le signal photo-induit.

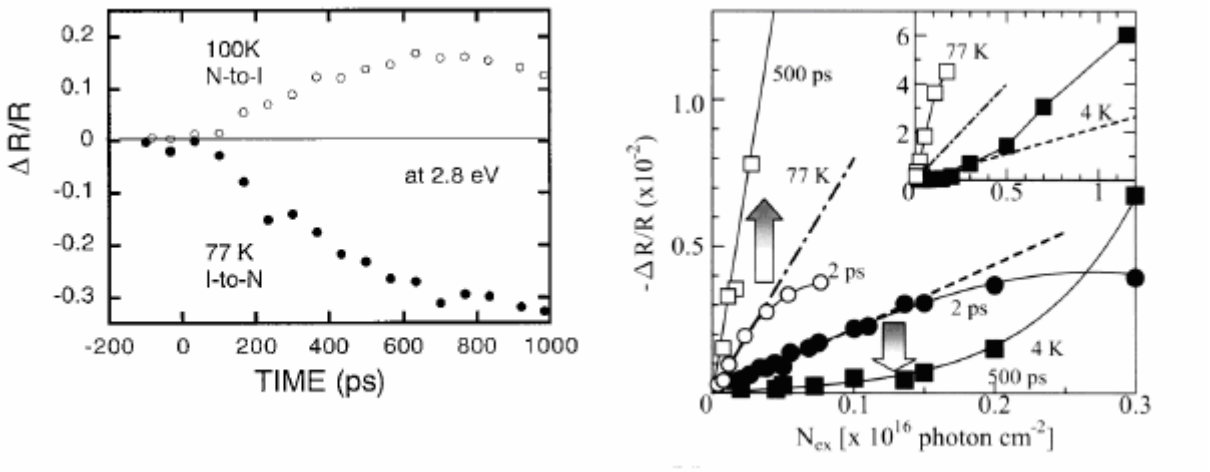


*Figure 4.4 : Changement de réflectivité résolue en temps (ΔR/R) à 77 K (phase I) et à 100 K (phase N) avec des excitations lasers (2.8 eV- flux de photons : 1×10^{14} cm^2) (à gauche). (A droite) Changements de réflectivité en fonction de la densité d'excitation à 4K et à 77 K à différentes résolutions temporelles (Excitation à 0.65 eV correspondant au maximum de la bande de transfert de charge). (Koshihara (**1999**), Iwai (**2002**)).*

La figure 4.4 gauche montre que dans la phase basse température (77 K), la phase N croît dans la phase I en une durée d'une nanoseconde (Koshihara (**1999**)). La photo-commutation opposée (100 K) est aussi observée avec le même temps de croissance de phase. Ce second type de transformation photo-induite (N vers I) exclut la possibilité d'un effet de chauffage laser dans la mesure où la phase I est la phase stable à basse température. La partie droite de la figure 4.4 montre clairement un effet de seuil à 4 K : en dessous du seuil de transformation photo-induite, les espèces photo-excitées relaxent vers l'état fondamental mais au-dessus du seuil, du fait de la coopérativité (partie I) un processus d'auto-multiplication des espèces excitées entraîne la transformation à l'échelle macroscopique. Au final, un photon peut alors transformer quelques centaines de molécules (figure 4.4, Koshihara (**1999**)).

Les différentes énergies de pompe et de durée d'impulsions référencées dans la littérature sont de 0.65 eV correspondant au maximum de la bande de transfert de charge et des durées d'impulsion de 100 fs, (Iwai (**2002**)), 1.165 eV (encore dans la bande de transfert de charge) et 2.3 eV (excitation intramoléculaire) et des impulsions de 0.9 μs (Suzuki (**1999**)), des excitations ns dans le domaine 2-2.5 eV (Koshihara (**1990**)) et des excitations de 80 fs à 1.55 eV (au-delà du gap de transfert de charge). Okamoto et al. ont publié récemment un travail complet en utilisant différentes énergies de pompe (0.65, 0.8, 1.0 et 1.55 eV). (Okamoto (**2004**)). Ils ont observé uniquement la photo-commutation I→N macroscopique et ont montré que les états photo-excités initialement formés par l'excitation résonante de transfert de charge ou ceux produits par des excitations d'énergie plus élevée sont de nature

différente. A partir de la phase ionique et lorsque le cristal de TTF-CA est excité à 0.65 eV, les états excités initialement sont de type …(D^+A^-)D°A°D°A°D°A°D°A°(D^+A^-)(D^+A^-)…(avec une résolution temporelle de 200 fs) et aucun changement dans les mesures de photo-conductivité n'est observé. En utilisant des énergies de pompe plus élevées, des solitons chargés sont générés et peuvent être représentés par: …(D^+A^-)(D^+A^-)(D^+A^-)D°(A^-D^+)(A^-D^+)… ou …(A^-D^+)(A^-D^+)A°(D^+A^-)(D^+A^-)(D^+A^-)… Une telle injection de porteurs de charge provoque l'instabilité des molécules I voisines et un large domaine chargé 1D se forme alors, représenté par convention par :

…(D^+A^-)D°A°D°A°D°A°D°(A^-D^+)(A^-D^+)… or …(A^-D^+)A°D°A°D°A°D°A°(D^+A^-) (D^+A^-)…

A basse densité d'excitation où les dynamiques sont indépendantes de la densité d'excitation, les auteurs ont montré que les états photo-excités initialement sont plus stables quand ils portent une charge. Leur durée de vie est plus longue (figure 4.5, gauche) et leur taille spatiale est estimée être plus longue également. Un autre résultat important et intéressant obtenu par Okamoto et al (Okamoto (**2004**), Iwai (**2005**)) résulte dans l'observation d'oscillations dans les mesures de réflectivité (figure 4.5, centre et à droite). La première oscillation a une période d'environ 0.6 ps et est attribuée à un changement de l'état neutre dimérisé (état photo-induit initial) en un état neutre non dimérisé. La deuxième oscillation cohérente avec une période de plusieurs dizaines de ps commence après 20 ps et est attribuée à un mouvement cohérent du domaine NI.

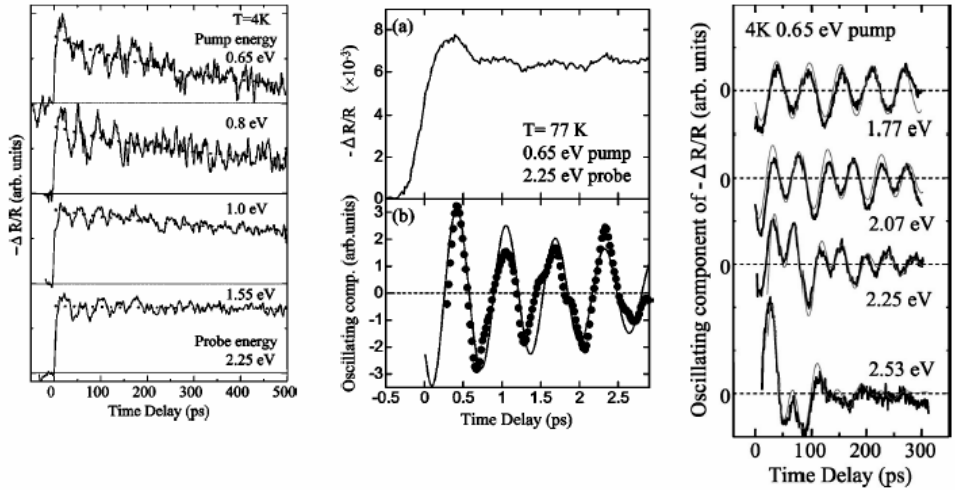


Figure 4.5 : Changement de réflectivité résolue en temps (ΔR/R) à 2.25 eV (E ⊥ a) pour différentes longueurs d'onde d'excitation (E//a) (à gauche). Changement de réflectivité (-ΔR/R) initial sur les premières ps (milieu a) et étude des composantes oscillatoires obtenues en soustrayant le fond (milieu b). (A droite) Composantes oscillatoires (-ΔR/R) obtenues pour différentes longueurs d'onde sonde. La densité d'excitation est de 1.210^{16} photons/cm^2.

De telles oscillations cohérentes sur des mesures de réflectivité avec une période de l'ordre de plusieurs dizaines de ps ont déjà été observées par Iwai et al (Iwai (**2002**)) et Tanimura et al. (Tanimura (**2001**), (**2004**)). Des expériences récentes en terme de contrôle cohérent au moyen de doubles impulsions laser femtosecondes ont mis en évidence un effet sur l'amplitude des oscillations de l'intensité du faisceau de pompe (Iwai (**2006**)). Cependant, ces mesures optiques n'apportent pas d'information à l'échelle atomique. Il est donc nécessaire d'utiliser la diffraction de rayons X résolue en temps pour observer les réorganisations structurales associées.

1.2.2. Etudes antérieures réalisées en diffraction X résolue en temps sur le TTF-CA.

La diffraction des rayons X résolues en temps à l'échelle de 100 ps comme sur la ligne ID09 de l'ESRF à Grenoble (chapitre III) offre la possibilité d'étudier en temps réel la réorganisation structurale à l'échelle atomique. Dans une première expérience réalisée au-dessus de la température de transition, Collet et al. (Collet (**2003**)) ont pu mettre en évidence une réorganisation structurale 3D donnant lieu à des changements nets sur les intensités de pics de Bragg (figure 4.6). La longueur d'onde laser utilisée dans ces expériences est 1.55 eV (800 nm), à savoir la longueur d'onde pour laquelle la pénétration est maximale (Tokura (**1982**)).

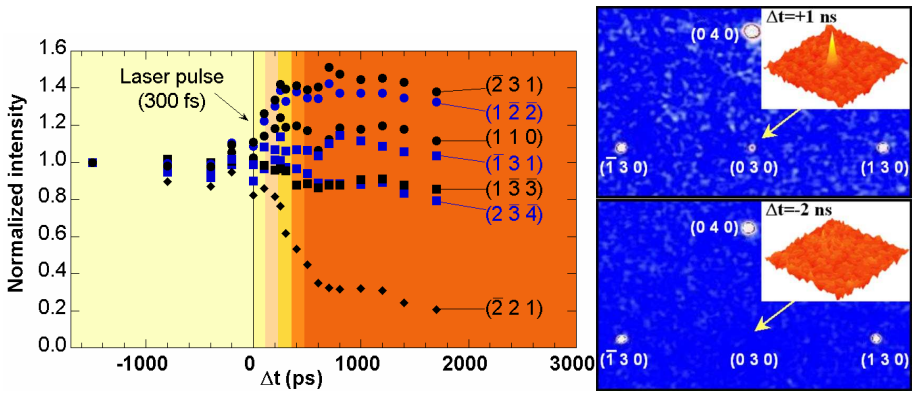


*Figure 4.6 : Intensités normalisées de quelques pics de Bragg pour un délai entre la pompe laser pulsé (1.55 eV, 800 nm) et la sonde pulsé X variant entre –1ns et +2ns par pas de 100ps (à gauche). (A droite) Apparition de la raie (030) caractéristique d'un ordre ferroélectrique intermédiaire +1ns après l'impulsion laser. Le monocristal était excité à 90 K dans la phase N haute température (Collet (**2003**)).*

L'apparition de nouvelles raies de Bragg (0k0) dans la transition de phase photoinduite (raie (030)) est la preuve directe que la lumière induit dans le TTF-CA un nouvel ordre

ferroélectrique 3D. –2ns avant le pulse laser, la structure résolue est en parfait accord avec celle de la phase neutre ($P2_{1/n}$, Z=2) obtenue à 90K à l'équilibre thermodynamique. 1 ns après irradiation laser, la raie (0 3 0), interdite par symétrie dans la phase neutre, apparaît et traduit une brisure de symétrie dans la phase photo-induite. Le groupe d'espace de la phase photo-induite est P_n, Z=2, similaire à la phase ionique à l'équilibre thermodynamique (figure 4.6 droite). Ce résultat était la première observation d'un ordre induit par la lumière. Puis Collet et al. ont étudié la transformation photo-induite I→N en partant de la phase ionique (Guérin (**2004**)) (figure 4.7) et en mesurant la dépendance temporelle entre -1 ns et +2 ns de nombreux pics de Bragg incluant les raies (0k0) (k impair) caractéristiques de l'ordre 3D ferroélectrique.

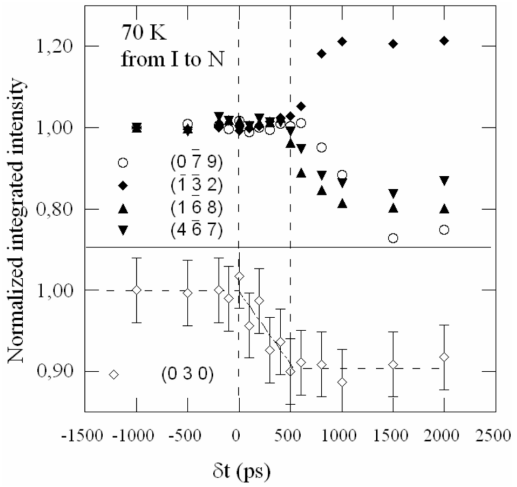


*Figure 4.7: Intensités normalisées de quelques pics de Bragg pour un délai entre la pompe (1.55 eV) et la sonde X pulsée variant entre -1 ns et 2 ns par pas de 100 ps (Guérin (**2004**)).*

Ainsi, la transformation photo-induite se fait en deux étapes : avant d'atteindre l'état photo-induit métastable, le système passe par un état désordonné conduisant à la perte de l'ordre ferroélectrique avant que les molécules ne s'ordonnent suivant une nouvelle position moyenne (nouvel ordre dans la phase photo-induite métastable) en accord avec les mesures optiques de génération de seconde harmonique (Luty (**2002**)). Les dynamiques observées en rayons X sont de manière significatives plus lentes que celles observées par des techniques optiques. Ceci semble être dû au fait que les techniques optiques sondent une partie de l'échantillon, principalement la surface alors que les rayons X sondent toujours tout le volume.

Le scénario le plus probable proposé pour décrire la transformation de phase photo-induite dans le TTF-CA est un mécanisme en trois étapes (figure 4.8) : au départ entre 100 fs et 1 ps, il se produit l'excitation instantanée des états électroniques par le laser accompagnée par la relaxation structurale d'exciton-strings. Puis ensuite dans une seconde étape, entre 1 ps et 100 ps, il se produit une transformation macroscopique 3D due à des effets coopératifs

entre les objets nanométriques mais limitée au voisinage de la surface (transformation à volume constant). Puis finalement, la transformation se propagerait à travers le bulk du cristal comme une onde de choc (1 ns) et serait accompagnée par un changement de volume.

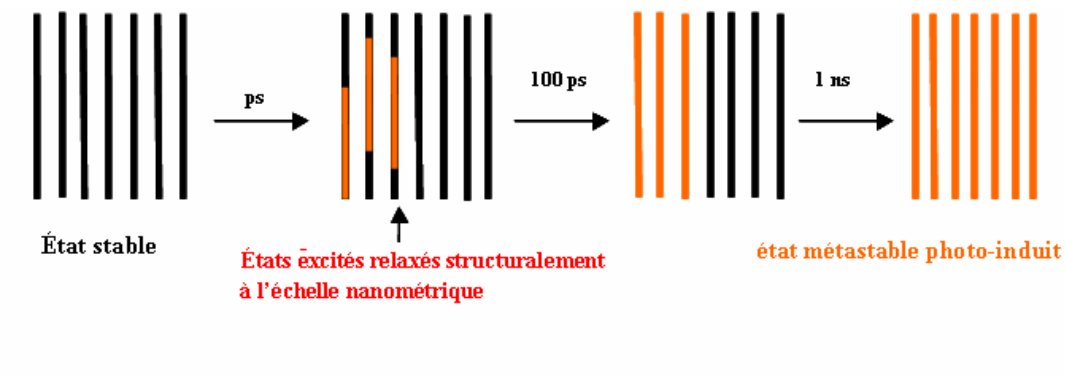


Figure 4.8 : Représentation schématique du scénario le plus probable pour la transition de phase photo-induite dans le TTF-CA. Dans cette représentation, le volume décroît comme c'est le cas pour la transformation N→I. Le même scénario se produit pour la transformation opposée avec une augmentation de volume.

Un tel scénario a été proposé après les observations expérimentales par Luty et al. (Luty (**2002**)), Okamoto et al. (Okamoto (**2004**)) et Tanimura et al. (Tanimura (**2004**)) et les travaux théoriques de Nasu et al. (Nasu (**1998**)). Okamoto et al observent seulement la toute première étape de la transformation avec des domaines photo-induits I qui relaxent en environ 20 ps ; ils n'observent donc pas d'effets coopératifs entre ces domaines et une commutation macroscopique N→I même à 1.55 eV (800 nm) alors que ceci a clairement été observé par Koshihara.

Ces résultats antérieurs ont constitué le point de départ de ma recherche sur les transitions de phase photo-induites par diffraction X résolue en temps sur le composé de TTF-CA. Depuis ma thèse, de nouveaux résultats sont venus compléter cette étude, en particulier sur l'étude d'effets précurseurs. Dans ce chapitre, je présenterai des études menées dans le TTF-CA sur de nouvelles sources. Une partie des résultats obtenus fait l'objet d'un article soumis à publication joint à la fin de ce chapitre.

2. Nouvelles expériences menées sur le TTF-CA en diffraction X à l'échelle picoseconde.

Dans le cadre de ma thèse, l'étude du composé prototype TTF-CA m'a amené à utiliser et à participer au développement de nouvelles sources récemment mise en service : une

nouvelle ligne de diffraction de rayons X résolue en temps (100 ps) mise en place sous l'impulsion de S. Koshihara et S. Adachi au Japon et la nouvelle source laser-plasma du Laboratoire d'Optique Appliquée à l'échelle de la femtoseconde. Je présenterai rapidement les caractéristiques de ces nouvelles sources et insisterai sur les premiers résultats obtenus.

2.1. Transition photo-induite de neutre à ionique étudiée sur la ligne NW2 (KEK).

Dans le cadre des fortes collaborations entre l'équipe de Rennes et le groupe de S. Koshihara, j'ai participé à une expérience de diffraction X résolue en temps pour étudier la transition photo-induite neutre-ionique sur le composé prototype TTF-CA sur la nouvelle ligne de lumière NW2 en développement sur le synchrotron « Photon-Factory Advanced Ring» à Tsukuba au Japon. Le but de ces expériences était d'une part de reproduire les résultats obtenus sur la ligne résolue en temps ID09B (ESRF, Grenoble) et d'autre part de valider les performances de cette nouvelle ligne. Cette ligne est basée sur le même principe que la ligne ID09B et le tableau suivant résume les caractéristiques des différentes lignes de lumière.

	KEK PF-AR	ESRF
Energie de l'anneau	6.5 GeV	6.0 GeV
Mode résolu en temps / an	~5000 heures (100% single bunch)	~1700 heures (~30% 16-bunch, hybrid)
Courant/paquet	60 mA 80 nC	16 mA 40 nC
Durée du paquet	50 ~ 100 psec	50 ~ 150 psec
Temps de vie du faisceau	15-20 h	6-8 h
Taille du faisceau sur l'échantillon	0.26 mm (v) x 0.6 mm (h)	0.06 mm (v) x 0.1 mm (h)
Emitance	290 nmrad	3 nmrad

Tableau 4.1: Tableau comparatif des principales caractéristiques entre les lignes de lumière NW2 et ID09B (d'après données des deux lignes de lumière).

Il s'agit de se placer dans des conditions expérimentales voisines de celles des expériences menées sur la ligne ID09B à l'origine des résultats expérimentaux (Collet (**2003**)). D'un point de vue expérimental, le monocristal de TTF-CA (de dimension 100 µm x 100 µm x 30 µm) est refroidi par un cryostat à jet d'azote à la température de 90 K, température à laquelle la phase neutre est stable. Le cristal est excité par un pulse laser de

durée 100 fs à un taux de répétition kilohertz et la longueur d'onde du faisceau de pompe est de 800 nm (1.55 eV). Le faisceau laser délivre $1x10^{17}$ photons/pulse/cm^2 sur l'échantillon de TTF-CA. Le flux X monochromatique sur l'échantillon est de 5×10^7 photons/s.

Différents clichés de diffractions ont été collectés pour différents délais entre le pulse pompe et le pulse sonde chaque 200 ps en faisant varier une ligne à retard placée sur le trajet du faisceau laser. Pour chaque délai, 5 images sont collectées avec 20 secondes d'exposition sur un détecteur CCD. Le programme Denzo est utilisé pour la réduction des données et l'intégration des données aboutit à 120 raies de Bragg non équivalentes pour chaque délai. Le faisceau X et le faisceau laser arrivent dans une configuration à 90° l'un par rapport à l'autre.

La synchronisation obtenue électroniquement entre le pulse laser pompe et le pulse X sonde sur la ligne NW2 n'était au moment de l'expérience que de 1 ns

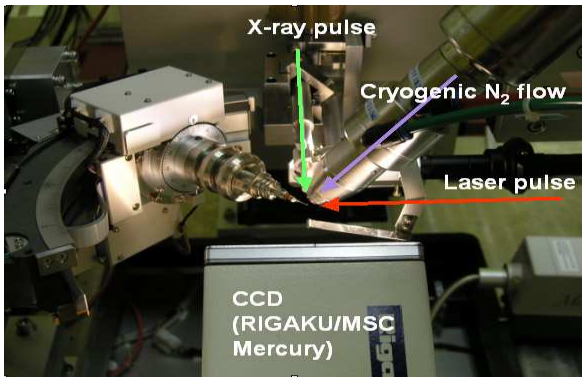


Figure 4.9 : Environnement échantillon sur la ligne de lumière NW2.
Le pulse laser excite le cristal refroidi par un cryostat à jet d'azote et monté sur un diffractomètre 4 axes. Le faisceau X arrive à 90° du faisceau laser.

Un changement important peut être observé sur l'intensité de certaines raies de Bragg après excitation laser (figure 4.10) bien que la plupart des raies varient peu. On observe une augmentation ou une diminution sur l'intensité des pics de Bragg : certaines raies diminuent fortement en intensité et les raies qui augmentent voient leur intensité doublée dans la phase photo-induite.

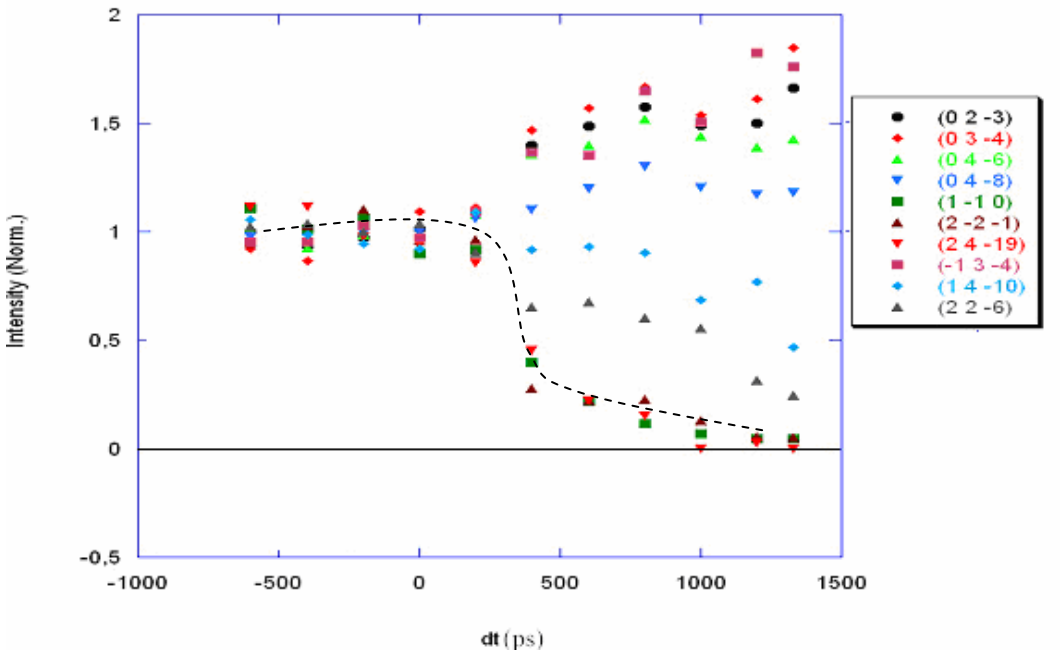


Figure 4.10 : Dépendance de l'intensité de certaines raies de Bragg en fonction du délai entre le laser pompe et le pulse X sonde. Après excitation, l'intensité augmente ou diminue et cette variation est associée à la transformation de la phase neutre vers la phase ionique. La courbe en tiret noir symbolisant l'évolution de la raie (2 –2 –1) est un guidage pour l'œil.

La raie (2 –2 –1) décroît de 95 % en intensité entre l'état N et l'état photo-induit I. La même diminution a été observée sur une raie équivalente par symétrie (-2 2 1) dans l'expérience réalisée sur ID09B (figure 4.6) et l'observation d'un même comportement pour cette raie indique la reproductibilité des résultats. Cependant, l'intensité du faisceau pompe est de $1x10^{17}$ photons/pulse/cm^2 soit 4 fois supérieure à l'intensité utilisée dans le cas de l'expérience réalisée sur ID09B (de l'ordre de $2.5x10^{16}$ photons/pulse/cm^2), pour exciter un cristal de faible épaisseur (30 µm). La variation relative observée est plus forte que celle observée à l'ESRF sur un cristal de 100 µm, ce qui est du à la fois à un problème de longueur de pénétration du laser (transformation plus grande) et à une augmentation de l'intensité du pulse laser.

Ainsi, cette expérience permet d'une part de confirmer sur une autre ligne de lumière les résultats obtenus précédemment sur la ligne ID09B (figure 4.6, Collet (**2003**)) et d'autre part de valider les paramètres expérimentaux de la ligne. La validation de cette ligne prototype a contribué à la construction et au développement d'une nouvelle ligne de lumière NW14 dédiée aux expériences résolues en temps (Adachi (**2005**)).

2.2 Résultats de l'expérience de diffusion diffuse résolue en temps sur la nouvelle ligne NW14.

Lors de la transition photo-induite, l'un des enjeux majeurs est la détermination de la nature des mécanismes en jeu pouvant être décrits suivant deux cas limites : le premier correspondant à un mécanisme collectif (phonon cohérent) avec formation d'excitations électroniques délocalisées à l'origine d'un mouvement atomique collectif et le second par génération d'excitations localisées (clusters précurseurs ordonnés à courte distance). La diffraction de rayons X est très sensible aux positions atomiques et le développement de techniques résolues en temps a permis d'étudier les oscillations atomiques cohérentes liées au premier cas (Sokolowski (**2003**), Cavalieri (**2006**)). Le second cas correspondant au TTF-CA est celui d'effets précurseurs locaux associés à la formation d'exciton-strings mais n'a à l'heure actuelle été interprété que de manière indirecte par des expériences optiques résolues en temps. Cette première étape locale apparaît avant la mise en ordre 3D (échelle 100 ps) et est associée à la formation de fluctuation 1D. Les mesures de diffusion diffuse ouvrent donc la voie à une mise en évidence, de manière directe, de ces effets locaux juste après excitation laser. A l'image du travail mené à l'équilibre thermodynamique (Collet (**2002**), Buron (**2006**)), nous avons donc mené des expériences de diffusion diffuse résolue en temps.

Je vais vous présenter nos premiers résultats en diffusion diffuse résolue en temps sur la ligne NW14 du KEK (Tsukuba, Japon). Nous démontrons par notre étude que la diffusion diffuse de rayons X résolue en temps permet d'avoir accès au second mécanisme, ouvrant ainsi de nouvelles opportunités dans le domaine en pleine émergence de la science des rayons X ultra-rapides (chapitre I).

2.2.1. Conditions expérimentales.

Les mesures ont été menées sur la nouvelle ligne résolue en temps NW14 du synchrotron Photon-Factory Advanced Ring (Tsukuba, Japon) sur un monocristal de taille (800x500x30 μm^3), monté sur un diffractomètre 4 cercles équipé d'un détecteur ponctuel et maintenu dans la phase neutre haute température à 105 K par un cryostat à jet d'azote. Un cristal très fin (figure 4.11) a été utilisé pour optimiser le taux de transformation et donc le changement du signal de diffusion diffuse (les rayons X sondent le cristal entier : la partie photo-excitée et la partie stable).

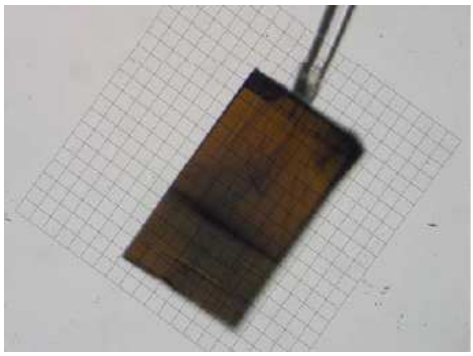


Figure 4.11 : Photo du cristal de TTF-CA utilisé dans le cadre de l'expérience de diffusion diffuse résolue en temps (800x 500x30 μm^3).

2.2.2. Diffusion diffuse en statique.

Avant de mesurer la diffusion diffuse dynamique, nous avons réalisé des expériences de diffusion diffuse en statique pour mettre en évidence les exciton-strings induits thermiquement (typiquement cinq ordres de grandeur plus faible que la diffraction de Bragg) à 105 K en utilisant tous les pulses X (mode 794 kHz pour les rayons X) de manière à connaître les performances de cette nouvelle ligne en terme de rapport signal/bruit et de résolution spatiale.

Comme expliqué sur la figure 4.12, l'intensité diffusée est localisée dans l'espace réciproque perpendiculairement à l'axe de la chaîne **a** suivant des plans diffus (transformée de Fourier de la fonction périodique de corrélation 1D). Ces fluctuations étant d'origine intrinsèques, ces plans diffus ont un profil en h de type lorentzien et la largeur à mi-hauteur sera inversement proportionnelle à la longueur de corrélation ξ (Collet (**2002**), Buron (**2006**)). L'intensité au maximum est elle proportionnelle à $N \times \xi^2$, où N est le nombre d'excitons de transfert de charge relaxés structuralement.

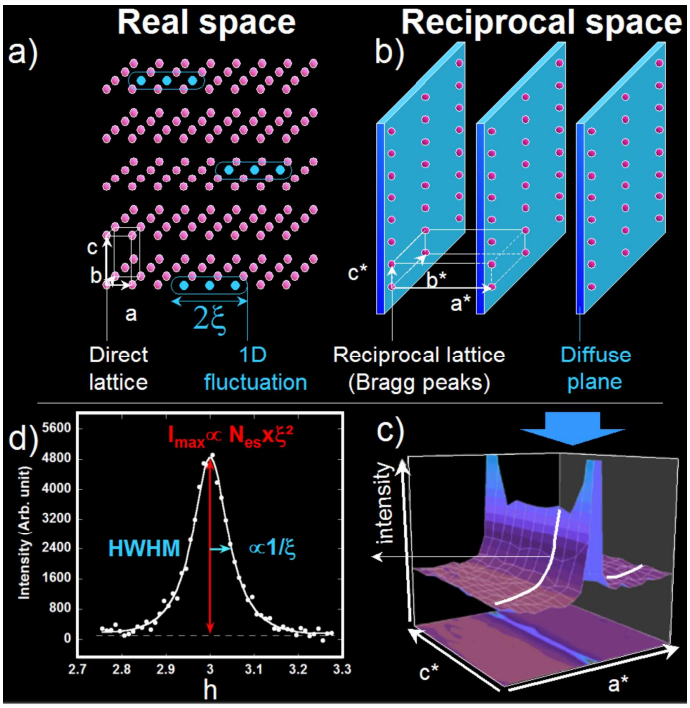


*Figure 4.12 : Diffusion diffuse issue de fluctuation 1D. Corrélation entre fluctuation 1D dans l'espace réel (a) et plan diffuse dans l'espace réciproque (b). Plans diffus perpendiculaires à l'axe d'empilement a observés dans le TTF-CA et associés aux excitons de transfert de charge 1D (c). Dépendance en h selon a** (h 1 –0.8) *de l'intensité de diffusion diffuse à travers le plan diffus et ajustement lorentzien donnant accès à la longueur de corrélation, qui combinée à l'intensité au maximum, donne accès au changement relatif du nombre d'excitons de transfert de charge relaxés structuralement N (d).*

La taille caractéristique de ces excitons de transfert de charge relaxés structuralement à 105 K ainsi obtenue est d'environ 7 paires (D^+A^-) (double de la longueur de corrélation ξ) et est en accord avec les résultats obtenus lors d'expériences précédentes (Buron (**2006**)) avec un rapport signal/bruit en mode 794 kHz tout à fait satisfaisant.

Un facteur limitant dans le cadre d'étude de diffusion diffuse réside alors dans le flux de rayons X. En effet, pour réaliser l'étude dynamique des effets photo-induits, il faut utiliser la technique pompe optique-sonde X (chapitre III), ce qui impose de diminuer le taux de répétition des rayons X à 1 kHz (figure 4.13). Etant donné que l'état photo-induit dans le composé moléculaire TTF-CA a une durée de vie inférieure à 1 ms (Koshihara (**1999**)), les données X peuvent être enregistrées strosboscopiquement au kilohertz (taux de répétition du laser utilisé pour exciter le composé). Il est nécessaire de sélectionner les impulsions X générées à 794 kHz en sortie de l'anneau. Ceci s'effectue au moyen d'un chopper semblable à celui utilisé sur la ligne ID09B (Adachi (**2005**)) ce qui a pour effet de diminuer le flux d'un

facteur 794 (figure 4.13). Le flux de rayons X (λ=0.826 Å) est alors de l'ordre de 10^9 photons/seconde.

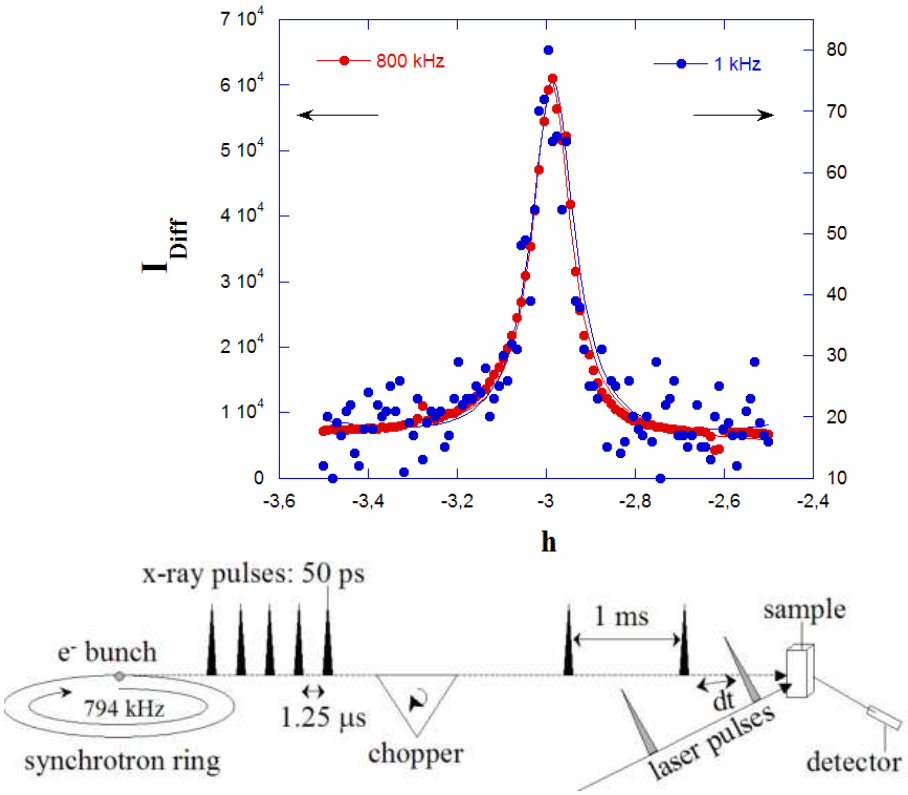


Figure 4.13: Comparaison expérimentale des intensités de diffusion diffuse pour deux taux de répétition des impulsions X : 800 kHz (en rouge) et 1kHZ (en bleu). Le rapport entre les maxima des intensités de diffusion diffuse est de l'ordre de 800 correspondant à la perte de flux enregistrée en travaillant à 1kHz avec un chopper.

2.2.3. Diffusion diffuse en dynamique.

Les mesures de diffusion diffuse résolue en temps ont été réalisées en mode 1 kHz. Le cristal est pompé par un laser Ti-Sa mode-locked de 150 fs de durée d'impulsions synchronisés avec les rayons X pulsés (principe décrit dans le chapitre III). La densité d'excitation (2×10^{16} ph/cm^2/pulse) est semblable à celle utilisée dans le cadre des études de diffraction X antérieures réalisées par l'équipe (Collet (**2003**), Guérin (**2004**)). On a montré dans le chapitre III l'importance de la profondeur de pénétration de l'impulsion laser qui est une condition indispensable au succès des expériences. Dans le cas de nos expériences, la profondeur de pénétration des impulsions laser à 800 nm est estimée autour de 2-3 µm pour une excitation perpendiculaire à la plaque avec une polarisation parallèle à l'axe d'empilement a (E//a) (Okamoto (**2004**)). Le faisceau laser est perpendiculaire à l'épaisseur

de 30 µm de manière à optimiser le changement relatif du signal de diffusion diffuse. Le signal étant alors très faible, nous avons mesuré l'évolution de l'intensité au maximum : les temps de comptage très longs ne permettent pas de réaliser des scans complets.

La figure 4.14 montre la dépendance temporelle du maximum de l'intensité du plan diffus obtenue en fonction du retard entre la pompe laser et la sonde X pulsée (50 ps).

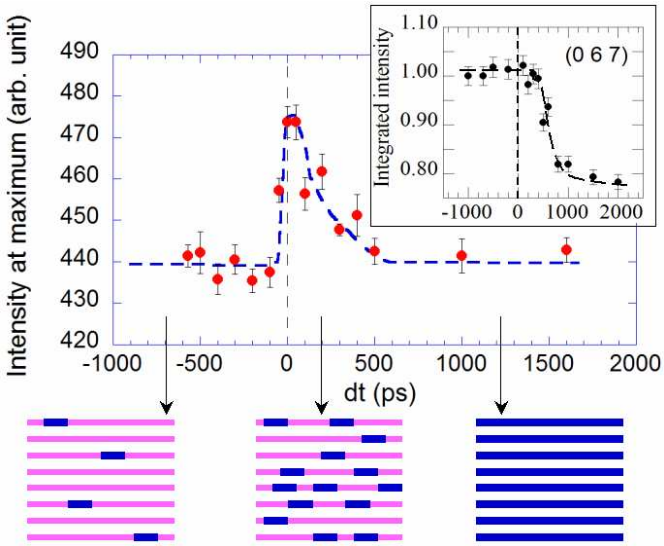


Figure 4.14 : Dépendance temporelle du maximum de l'intensité de la diffusion diffuse mesurée sur la raie (3 1 -0.8). La formation de chaînes d'excitons (chaînes bleues sur le schéma) en tant que phénomène précurseur local donne lieu à une augmentation du signal de diffusion diffuse. La transition de phase macroscopique 3D prend place dans un second temps, changeant ainsi l'intensité des pics de Bragg tels que le (0 6 7) (encart).

On observe clairement une montée juste après l'excitation laser puis une descente dans un second temps. Ce comportement est la signature directe d'une photo-formation d'excitons relaxés structuralement, apparaissant dans les toutes premières étapes de la transition de phase photo-induite. Le temps de montée de diffusion diffuse observé entre -50 ps et 50 ps est du à la convolution du signal avec la résolution temporelle de 50 ps utilisée. La photo-formation des chaînes d'excitons est alors ultrarapide, ce qui est cohérent avec les expériences d'optique résolue en temps montrant des changements de réflectivité sur l'échelle de temps de la picoseconde (Tanimura (**2004**), Iwai (**2006**)). Cependant, l'échelle de temps pour la seconde étape avec la décroissance du signal de diffusion diffuse diffère des dynamiques observées dans les expériences d'optiques résolues en temps et sera discutée par la suite.

Le changement maximum relatif de la diffusion diffuse est d'environ 10% entre 0 et 50 ps et est dû à la formation déterministique de chaînes d'excitons photo-induites N' (avec leur

longueur caractéristique ξ') s'ajoutant aux chaînes d'excitons N observées à l'équilibre thermique avec leur longueur caractéristique ξ. ξ' est liée à l'énergie de photon absorbée et peut donc être différente de la longueur de corrélation ξ.

Nous avons discuté le fait que l'intensité au maximum du signal de diffusion diffuse photo-induit est donc proportionnelle à $\mathbf{N' \times \xi'^2}$. Lors de cette première étape, le processus peut être considéré comme linéaire et donc, dans la direction perpendiculaire à la surface irradiée, la concentration de chaînes suit une loi exponentielle liée à la profondeur de pénétration de l'impulsion laser. La taille des excitons de transfert de charge relaxés structuralement a été estimée par mesure optique (Iwai (**2006**)) égale à $2\xi' \approx 10$ paires (D^+A^-) et est du même ordre de grandeur que celle des exciton-strings induits thermiquement ($2\xi \approx 7$ paires (D^+A^-)). En assumant que la plupart des photons sont absorbés dans les premier 10 % du volume du cristal (pénétration de 3 μm pour 30 μm d'épaisseur du cristal), une augmentation de 10 % du signal total signifie le doublage de l'intensité I_{max} de diffusion diffuse.

Le signal de diffusion diffuse photo-induite disparaît sur une échelle de temps de l'ordre de 500 ps, par delà la résolution temporelle de 50 ps. Il est important de noter que cette échelle de temps est la même que celle observée pour l'établissement de l'ordre structural à longue distance 3D. Ce dernier a été observé en effet lors d'une étude de diffraction de rayons X antérieure (Guérin (**2004**)), comme le souligne l'encart de la figure 4.17, où le changement de phase photo-induit macroscopique est caractérisé par l'évolution des intensités des pics de Bragg. La comparaison entre les résultats de diffraction de rayons X et de diffusion diffuse montre un accord avec l'image phénoménologique et théorique mise en place pour expliquer la transition de phase dans le TTF-CA (Collet (**2003**), Nasu (**2001**)) introduit précédemment.

L'irradiation laser génère dans une première étape (500 fs – 1 ps) des excitons de transfert de charge additionnels entre les différents empilements du cristal. Ce qui conduit à une augmentation instantanée de la diffusion diffuse (observation limitée ici du fait de la résolution temporelle).

Lorsque la concentration de ces chaînes d'excitons est au-delà d'une valeur seuil, les effets coopératifs entre les chaînes d'excitons (couplage inter-empilement) devient alors efficace et conduit dans une deuxième étape à la mise en ordre 3D des dimères (D^+A^-) (en moins de 500 ps). L'intensité des pics de Bragg est également affectée lors de cette deuxième étape (Guérin (**2004**)). A ce moment, le nombre de fluctuations locales décroît puis l'ordre prend place, logique que suit le signal de diffusion diffuse.

2.2.4. Conclusion sur la diffusion diffuse.

Les résultats obtenus mettent directement en évidence la photo-formation d'excitons de transfert de charge relaxés structuralement précurseurs de la transition de phase photo-induite. Nous avons ainsi démontré la possibilité d'observer dans des solides des clusters nanométriques induits par irradiation laser au moyen de diffusion diffuse de rayons X résolue en temps. Ce concept d'expériences ouvre ainsi de nouvelles voies pour la compréhension des mécanismes d'une transition de phase photo-induite en observant de manière directe la transformation de précurseurs locaux jouant un rôle déterminant. La nature qualitative du couplage entre les molécules constituantes d'un solide avec des informations quantitatives comme les longueurs de corrélation peut être obtenue. Cela représente une information fondamentale pour regarder la propagation d'une excitation d'un niveau moléculaire à un niveau macroscopique, afin de comprendre les physiques de dynamique hors équilibre et de développer des matériaux photo-actifs.

Des mesures précises, dans le cadre du développement de futures sources, devraient ouvrir la voie à l'étude de la dynamique des chaînes d'excitons et deux questions importantes doivent être discutées pour la suite des études à mener.

La première, quelle est la taille des chaînes d'excitons photo-induites (ξ') et quelle est la dynamique de leur formation ? Cela peut être obtenu par une mesure précise de la largeur des plans diffus comme dans le cas de la figure montrant la dépendance selon h de l'intensité de la diffusion diffuse mais juste après la photo-excitation. La taille des chaînes d'excitons doit aussi dépendre fortement des conditions de photo-irradiation comme l'énergie des photons.

La deuxième, sur quelle échelle de temps le couplage inter-empilement entre les chaînes d'excitons apparaît-il et comment se met-il en place ? Ceci nécessite de mesurer l'évolution temporelle de la diffusion diffuse dans des directions parallèle et perpendiculaire aux empilements mais avec une résolution temporelle meilleure que 50 ps.

Mais il est important d'insister sur le fait que la résolution temporelle n'est pas la seule limitation. Le signal de diffusion diffuse est si faible qu'une augmentation significative du flux de rayons X est indispensable. En effet, les mesures présentées sur la figure de dépendance sur h de l'intensité de diffusion diffuse ont été réalisées en 30 minutes au taux de répétition de rayons X de 794 kHz. En mode résolu en temps, du fait de la diminution du taux de répétition des rayons X à 1 kHz (10^9 ph/s), cela prendrait environ deux semaines pour réaliser les même mesures pour chaque point temporel (en assumant que le même cristal ne se

dégrade pas et puisse supporter un si grand temps d'exposition). De plus, du point de vue du contrôle cohérent de la transition de phase photo-induite avec des excitations résonantes observé dans le TTF-CA sur des échelles de temps ultracourtes (Iwai (**2006**)), les couplages inter-empilement devraient aussi jouer un rôle important, ce qui est mesuré quantitativement et qualitativement par diffusion diffuse (Le Cointe (**1995**)).

De plus, en connexion avec la présentation des sources du chapitre I, on peut facilement penser que la nouvelle génération de sources de rayons X pulsés (Kapteyen (**2002**)), comme X-FEL, promettant des flux en X beaucoup plus importants que ceux proposés à l'heure actuelle et également ce qui fait défaut à l'heure actuelle aux synchrotrons actuels par rapport aux sources laser-plasma une résolution temporelle plus courte (100 fs), révolutionnera les expériences et étendra le champ des études.

3. Diffraction résolue en temps à l'échelle femtoseconde au Laboratoire d'Optique Appliquée.

L'aventure de la diffraction X résolue en temps à l'échelle femtoseconde a commencé au Laboratoire d'Optique Appliquée sous l'égide d'Antoine Rousse et a donné lieu à de nombreux articles et résultats importants (fusion non thermique décrite au chapitre I (Rousse (**2001**))). Les expériences ont été réalisées avec le système laser de la salle « verte » du LOA délivrant des impulsions infrarouges (800 nm) de 120 fs à 10 Hz. Le faisceau laser est séparé en deux bras : un premier faisceau laser de 15.5 mJ est utilisé pour générer la source de rayonnement X-Kα sur une cible solide de silicium par exemple. Le rayonnement X-Kα (λ=7.13 Å) est collecté dans un angle solide de 5.10^{-3} stéradians par un cristal toroïdal de quartz (orientation 100). Il est focalisé sur la surface d'un film de Langmuir-Blodgett d'arachidate de cadmium qui diffracte le premier ordre de Bragg. Le signal de diffraction X est enregistré grâce à une caméra CCD sensible au rayonnement X. L'impulsion de pompe à 800 nm de plusieurs mJ est focalisée sur une tâche focale de 250 µm à mi-hauteur.

Or le problème des sources X-Kα (chapitre I) réside dans le fait que le flux de rayons X obtenus est faible comparativement aux autres sources de rayonnement X pulsés. Aussi, l'augmentation en terme de flux est un objectif à atteindre ce qui a été réalisé au LOA grâce à l'utilisation d'un nouveau système kilohertz en salle rouge (annexe laser).

Le flux moyen a ainsi été augmenté d'un facteur 100 grâce à ce nouveau système laser mis à disposition. Dans la suite de ce chapitre, je vais vous décrire le nouveau dispositif de diffraction X femtoseconde mis en place dans le cadre de ma thèse, expliquer la stratégie

permettant l'orientation d'un échantillon lors du passage d'une source à l'autre et les résultats préliminaires obtenus avec cette nouvelle source sur l'échantillon prototype TTF-CA.

3.1. Description du dispositif de diffraction X femtoseconde mis en place.

Complémentaire des techniques de diffraction résolue en temps (synchrotrons, laser à électrons libres….), la technique de diffraction X basée sur l'interaction laser-plasma (chapitre I) présente l'avantage conséquent d'avoir une résolution temporelle femtoseconde, ce qui permet d'accéder à d'autres données physiques en commutation de matériaux moléculaires.

Parti du constat qu'il est important de pouvoir orienter des échantillons complexes pour pouvoir estimer précisément les raies de Bragg susceptibles d'évoluer en fonction du temps, l'objectif a donc été d'allier un dispositif prototype type tube de rayons X sur un goniomètre 4 cercles Xcalibur vendu par la société Oxford Diffraction (adapté aux contraintes techniques de notre expérience) à la source elle-même de diffraction X femtoseconde. Il est possible de passer aisément d'une source à l'autre en orientant l'échantillon en tenant compte d'une stratégie que nous expliciterons. Cette caractéristique importante fait l'originalité et l'unicité à l'heure actuelle du dispositif mis en place.

3.1.1. Le diffractomètre 4 cercles Xcalibur.

Le dispositif Xcalibur est un diffractomètre de type 4 cercles contrôlé par un software Crysalis CCD. Grâce à trois premiers cercles, le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ, ω et κ. La position respective de ces trois axes est indiquée sur la figure 4.15. Grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation à l'échantillon.

L'angle 2θ correspond à l'angle entre le faisceau de rayons X incident et le détecteur et constitue le premier cercle. Cet angle varie dans le plan horizontal. Plus le détecteur est placé loin de l'échantillon, plus le domaine angulaire accessible en 2θ diminue, mais plus la précision sur la position des raies augmente car le pouvoir séparateur augmente.

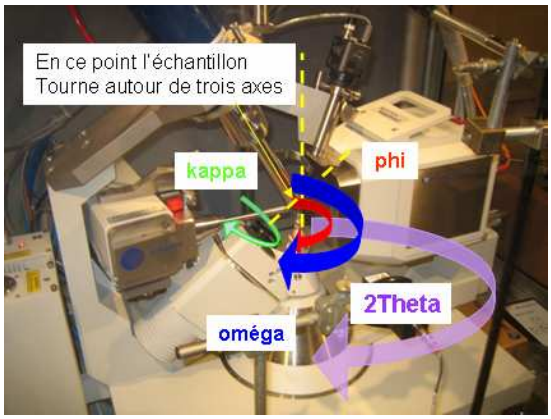


Figure 4.15 : Les quatre angles du diffractomètre Kappa CCD.

Ce système est particulièrement intéressant puisqu'il permet de mettre en condition de diffraction tous les plans de diffraction existants dans le monocristal. Dans le cas de ce diffractomètre, les rayons X sont produits à partir d'une anode fixe en cuivre (λ=1.54056 Å).

La surface de détection du détecteur CCD Sapphire 2 est constituée d'une mosaïque polycristalline d'oxysulfure de gadolinium dopé au terbium, avec une longueur d'onde maximum très proche de la raie Kα du molybdène. Chaque photon diffracté par l'échantillon est absorbé par la surface du détecteur et converti par phosphorescence en lumière visible.

Le béryllium placé devant la matrice de pixel a pour but d'éviter que la lumière visible ne parasite le faisceau diffracté. La caméra est refroidie par effet Peltier au moyen d'un circuit de refroidissement à eau et présente un rendement quantique correct.

Ce diffractomètre a été placé sur une table constituée de profilés aluminium modulables offrant une excellente stabilité et une adaptabilité suivant les besoins expérimentaux (figure 4.16).



Figure 4.16 : Table supportant le dispositif de diffraction de rayons X.

Il repose sur un ensemble de platines de translation X Y Z micrométriques permettant de déplacer, malgré son poids (environ 100 kg), le diffractomètre de façon indépendante de la table pour positionner au mieux l'échantillon dans le faisceau de rayons X.

3.1.2. Le système optique et technique mis en place.

Compte tenu de la taille du faisceau initial du laser en sortie de chaîne laser (50mm non diaphragmé) (annexe laser), j'ai été amené à utiliser des miroirs de très grande réflectivité à 800nm et qualité de surface présentant un diamètre de 100mm. L'objectif du système optique mis en place consiste à pouvoir aisément basculer de l'expérience de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps (chapitre III) à l'expérience de diffraction X résolue en temps. Le chemin optique mis en place tient compte de certaines exigences : à savoir limiter au maximum le nombre d'optiques sur le trajet laser susceptibles d'augmenter la durée de l'impulsion, tenir compte de l'encombrement et offrir la possibilité de pouvoir utiliser l'amplificateur paramétrique optique. Ce cahier des charges a été respecté et le dispositif mis en place offre une bonne adaptabilité.

Le système expérimental de diffraction X femtoseconde comporte principalement deux lignes distinctes : une première ligne d'excitation laser de l'échantillon (en rouge sur la figure 2.18) et une ligne de production des rayons X pulsés (en bleu sur la figure 2.18).

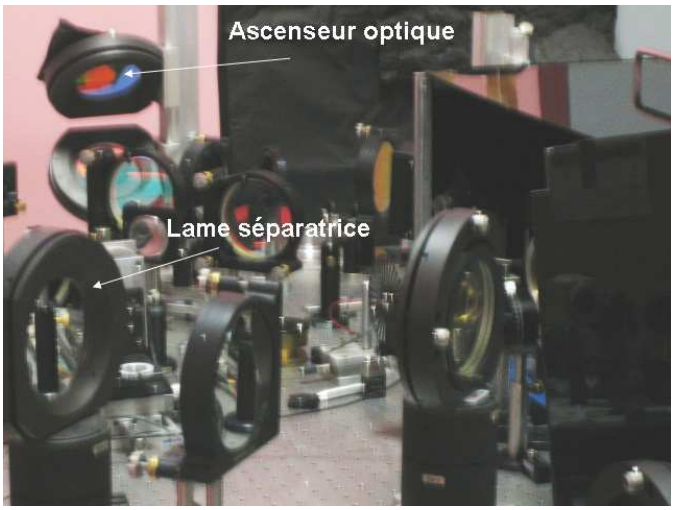


Figure 4.17 : Photo du dispositif optique mis en place en salle bordeaux.

La ligne d'excitation laser est obtenue après séparation du faisceau laser par une lame séparatrice qui transmet 20 % du faisceau initial (figure 4.16). Le maximum d'énergie (à savoir 80% en réflexion) est en effet utilisé sur la ligne de production des rayons X. Ce faisceau laser d'excitation passe ensuite par une ligne à retard constituée par un jeu de miroirs placés sur une platine motorisée de précision micrométrique. L'utilisation de cette ligne à retard permet de contrôler précisément la différence de chemin optique (et par conséquent le retard) entre le faisceau d'excitation et le faisceau de rayons X. Au moyen d'un dernier miroir, ce faisceau laser d'excitation est ensuite envoyé sur la table expérimentale où est placé le diffractomètre.

La ligne de production des rayons X utilise les 80 % de l'énergie laser réfléchie par la lame séparatrice. Un jeu de miroirs permet d'adapter le chemin optique de cette ligne avant passage par une lentille convergente (de longue focale 500 mm et de diamètre 100 mm) permettant de focaliser le faisceau laser sur la cible.

La figure 4.18 résume le dispositif pompe optique sonde X mis en place en salle Bordeaux du LOA.

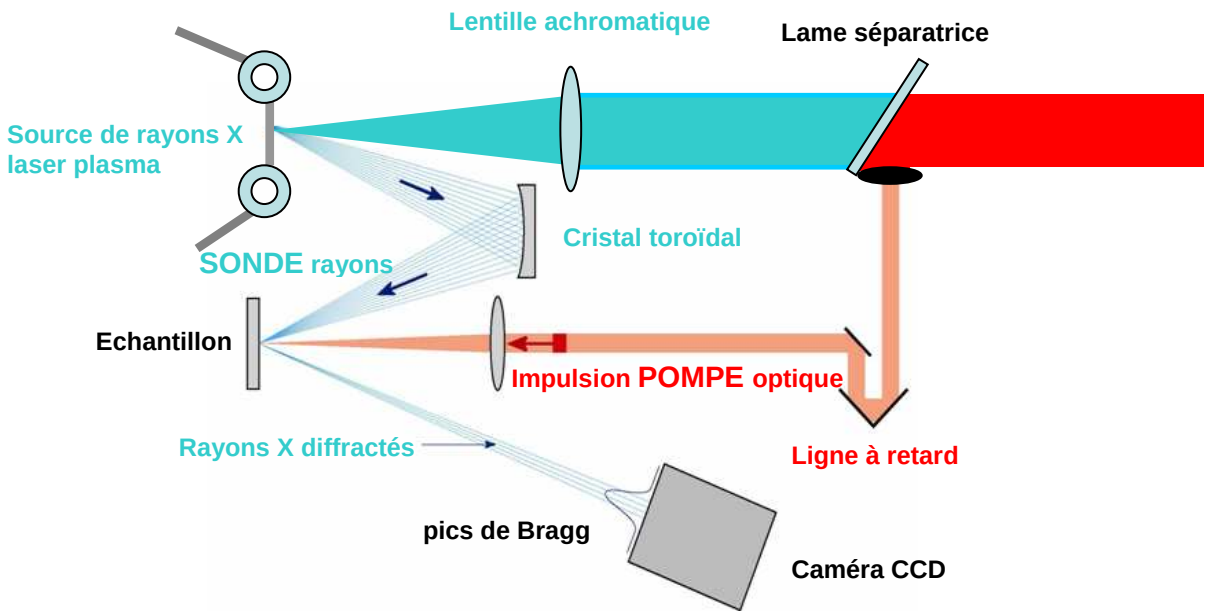


Figure 4.18 : Schéma du dispositif pompe optique sonde X mis en place au LOA.

Le choix du matériau à utiliser comme cible dépend de la longueur d'onde du rayonnement X souhaitée pour les expériences mais aussi de sa disponibilité sous une forme commerciale adaptée à nos contraintes expérimentales. La cible utilisée dans le cadre des expériences de diffraction X est un fil de fer métallique pur à 99.5% de diamètre de 0.25mm (λ= 1.9360 Å) commercial et enroulé sur une bobine de 80mm de diamètre. Notre objectif a donc consisté à mettre au point un dispositif permettant de faire circuler et d'assurer le guidage de ce fil de fer préalablement aplati uniformément entre deux roues dès son support cylindrique sans que ce dernier ne sorte du point focal du faisceau laser du fait de sources de vibrations. Il était en outre important de tenir compte de contraintes mécaniques appliquées à la cible lors du guidage en tenant compte de son élasticité. A condition que la vitesse de rotation du fil soit suffisante pour le kilohertz, ce système nous permet d'exposer une surface « non détruite » à chaque tir laser lors de l'interaction laser-cible et de préserver ainsi l'efficacité de conversion en rayonnement X-Kα et d'obtenir ainsi des temps d'accumulation de quelques minutes à plusieurs heures à ce taux de répétition sans changer de cible (la longueur de la cible de fer étant de 4 km).

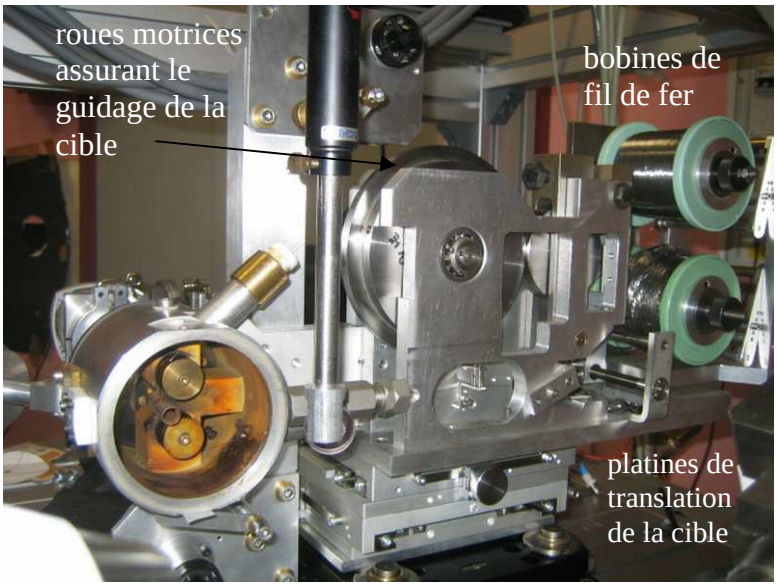


Figure 4.19 : Photo du dispositif de déroulement de la cible

.

Un système optique permet de visualiser la position du fil par rapport au faisceau laser et de vérifier que la cible déroulante, entraînée aux moyens de roues motrices, ne se déplace pas en dehors du point focal du faisceau laser lors de l'expérience. En premier lieu, cette vérification est effectuée au moyen d'un laser He-Ne dont l'alignement est calé sur celui du faisceau laser au moyen de deux diaphragmes placés sur le trajet optique. On peut ainsi visualiser très facilement la position du fil en mouvement par rapport à la position de la tache focale laser avant de réaliser la même visualisation avec le faisceau laser atténué au moyen de filtre de grande densité optique. Il faut bien évidemment adapter la distance focale en jouant sur la translation de la lentille focalisante située avant la chambre d'interaction car les deux faisceaux compte tenu de leur longueur d'onde différente ne focalisent pas à la même position de la lentille.

La génération du plasma et des rayons X se fait sous vide primaire (2-3 mbars) au sein d'une chambre d'interaction dans laquelle la cible doit être guidée malgré le vide. Une particularité de la cible réside donc dans le fait qu'en premier lieu elle circule à l'air libre avant de rentrer dans la chambre d'interaction où règne un vide primaire pour ressortir de la chambre et être à nouveau à l'air libre.

Il a ainsi fallu tenir compte de ces variations de pression et adapter une enceinte sous vide tenant compte de la circulation du fil. La chambre d'interaction (figure 4.19) a été dessinée pour répondre aux contingences imposées par l'expérience en tenant compte de

facteurs comme l'encombrement, une structure capable de résister sans déformation aux contraintes du vide et un agencement permettant au faisceau laser d'entrer dans la chambre et d'être focalisé sur la cible tout en permettant aux rayons X générés de sortir de la chambre. Le vide est quant à lui réalisé au moyen d'une pompe primaire classique reliée à la chambre d'interaction par des systèmes permettant d'atténuer les vibrations de pompe susceptibles d'influer sur les mouvements de la cible par rapport au faisceau laser.

Le guidage de la cible est réalisé en entrée et en sortie de chambre au moyen de demi cylindres en téflon de surface parfaitement planes qui ont pour fonction d'une part de réaliser une étanchéité assurant le vide au sein de la chambre à vide et également de permettre au fil en mouvement de créer librement son propre canal de guidage dans le téflon. Grâce à sa texture, le téflon permet ainsi ne pas entraver le bon déroulement du fil lors de l'expérience et ni de le comprimer ce qui pourrait avoir pour effet de le casser.

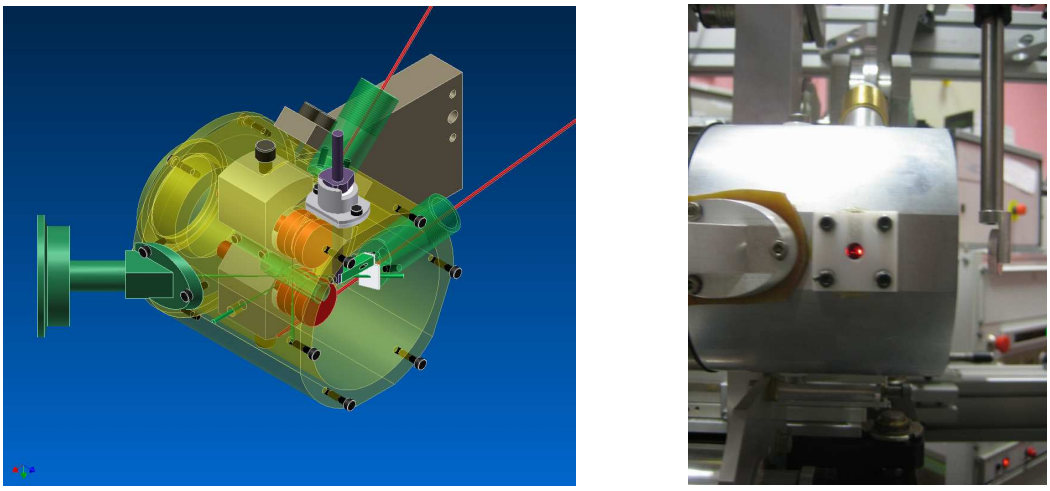


Figure 4.20 : Schéma technique de la chambre d'interaction (réalisation N.Artemiev) (gauche). (A droite) Photo de la chambre d'interaction au sein de laquelle sont générés le plasma et les rayons X. Le trou au centre de la photo représente l'ouverture par laquelle les rayons X sont émis. Le point rouge représente le laser He-Ne focalisé sur le fil.

Un système de translation XYZ permet de déplacer micrométriquement la chambre d'interaction et donc la cible ce qui a pour but d'optimiser également le flux en sortie de chambre d'interaction en favorisant l'interaction laser-matière.

Il faut de l'ordre de 10^{17}W/cm² pour générer un plasma permettant d'obtenir un flux de rayons X intéressant (figure 4.21). Le principal problème provient du flux laser seuil pour la vaporisation des matériaux solides, qui est de l'ordre de 10^{9} W/cm^{2}, soit sept à neuf ordres de

grandeur inférieur à l'intensité crête des lasers utilisés. Pour interagir avec un solide non perturbé, il faut donc un laser dont le contraste entre le pic de l'impulsion principale et le « pied » soit de cet ordre de grandeur. La mesure du contraste demande un dispositif ayant une dynamique de l'ordre de 10^9, avec une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde, ce qui est possible sur les installations laser à haut taux de répétition (le kilohertz du laser de la salle rouge par exemple). L'interaction laser en impulsions brèves conduisant à une expansion très faible de la surface du solide, l'état de surface initial de la cible est très important et peut modifier complètement les processus d'absorption.

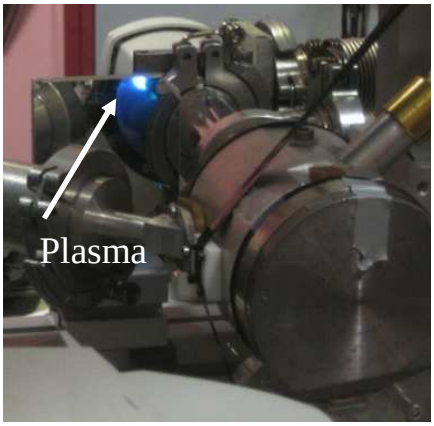


Figure 4.21 : Visualisation du plasma créé lors de l'interaction laser-matière.

Une fois les rayons X émis (chapitre I), le rayonnement X-Kα est ensuite collecté et focalisé sur l'échantillon par un cristal toroïdal de quartz (figure 4.22) orienté suivant le plan (4 0 0).



Figure 4.22 : Photo du cristal toroïdal issu pour collecter les rayons X générés lors de l'interaction laser-matière.

Ce cristal toroïdal est placé sur un support orientable au moyen de différents moteurs micrométriques assurant une translation X Y Z de l'échantillon mais aussi de moteurs permettant de tourner finement le cristal dans le but de collecter au mieux le flux de rayons X divergent issu de la source. En jouant sur ces différentes voies d'orientation du cristal, il est ainsi aisé d'augmenter le flux.

Le cristal toroïdal utilisé pour la cible de fer a pour caractéristiques les éléments référencés dans le tableau suivant :

Nature de la cible utilisée	Fe
Rayon tangentiel	167.9 mm
Rayon sagittal	139.2 mm
Image focale tangentielle	152.8 mm
Image focale sagittale	153.24 mm
Dimensions	Diamètre : 13 mm
¨Pic de diffraction	(400)
Angle de Bragg	65.5°

Tableau 4.2 : Tableau référençant les caractéristiques du cristal toroïdal dans le cas d'une cible de fer.

La source de rayons X, le cristal toroïdal et l'échantillon placé sur la tête goniométrique du diffractomètre sont placés sur un cercle appelé cercle de Rowland assurant un grandissement optique égal à 1.

La divergence latérale dans le cas du fer (énergie 6.4 keV) est de l'ordre de 4°. Le diamètre de la tâche focale au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 90 μm.

Un calfeutrage en plomb autour de l'enceinte laissant un trou de petite dimension permet de blinder et ainsi de limiter au mieux la présence d'X durs fortement énergétiques thermique et de rayonnement de Bremsstrahlung lors de nos mesures et qui constituent une source de bruit non négligeable.

Le téflon placé autour du trou de l'enceinte permet lui de décélérer les électrons rapides produits au sein du plasma et qui sont autant de sources de bruit non désirables lors des expériences de diffraction X.

Le rayonnement X émis est en effet isotrope et nécessite un système de radioprotection adapté réalisé au moyen de plaque de plastique plombée.

3.1.3. Stratégie d'étude en diffraction X résolue en temps.

L'un des gros avantages présenté par la source de diffraction de rayons X femtosecondes du LOA réside dans le fait qu'elle est combinée à la fois à une source de rayons X classique permettant d'orienter l'échantillon. Ceci est un atout important compte tenu des caractéristiques des sources laser plasma présentées au chapitre I. En effet, du fait de la divergence, le flux de rayons X étant faible (chapitre I), il n'est possible de s'intéresser qu'à quelques pics de Bragg et en général les plus intenses lors d'une étude résolue en temps : ce qui constitue une limitation expérimentale. Or en pré orientant l'échantillon, on s'assure ainsi de positionner l'échantillon dans les bonnes conditions de diffraction avec la source X femtoseconde.

Pour des questions d'encombrement, lors du passage d'une source à l'autre, l'orientation de l'échantillon est limitée au mouvement du seul l'angle φ dans le cadre de notre géométrie de diffraction (κ reste fixe) et la tête goniométrique reste verticale de sorte que l'échantillon tourne autour de son axe (l'axe long du cristal est collé parallèlement à l'axe de la tête goniométrique).

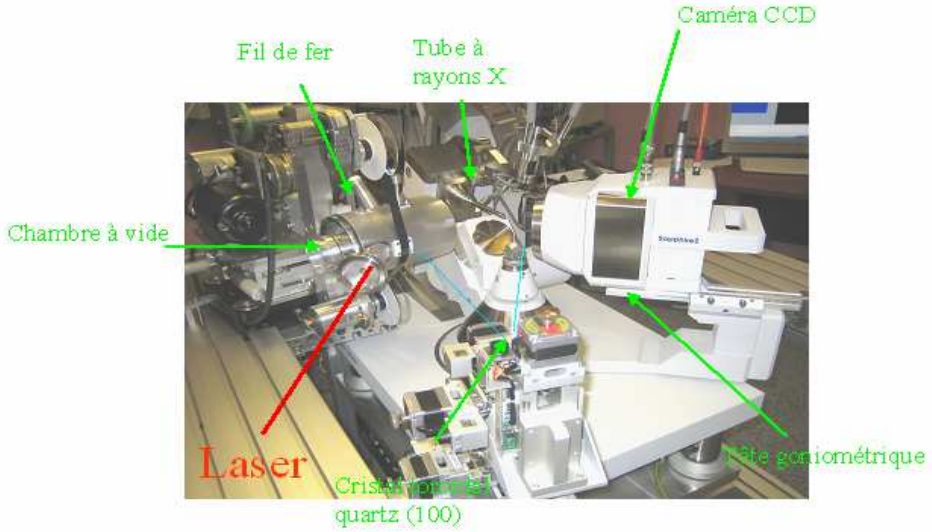


Figure 4.23 : Dispositif de diffraction X résolue en temps à l'échelle femtoseconde mis en place au LOA en salle Bordeaux.

Il convient alors d'adapter une stratégie permettant de sélectionner les pics de Bragg susceptibles d'être observables.

Dans un premier temps, on réalise une indexation des pics de Bragg de l'échantillon (après avoir testé et vérifié sa qualité cristalline) à l'aide du tube X continu à anode en cuivre du diffractomètre 4 cercles. La longueur d'onde des raies Kα1 du cuivre (λ= 1,54056 Å) permet d'observer le phénomène de diffraction pour une grande plage de distances inter-réticulaires d (allant de 0,9 à 9,2 Å sur une plage angulaire 2θ de 10 à 120°). Cette indexation à partir des images collectées du cristal étudié est réalisée au moyen du logiciel d'analyse cristallographique Crysalis-Red qui permet de déterminer les paramètres de la maille élémentaire et d'intégrer les intensités des différentes taches de diffraction dans l'espace 3D. De plus, les logiciels Sir-97 et ShellX permettent de remonter aux positions atomiques à partir de ces intensités intégrées grâce à un affinement de la structure par la méthode des moindres carrés.

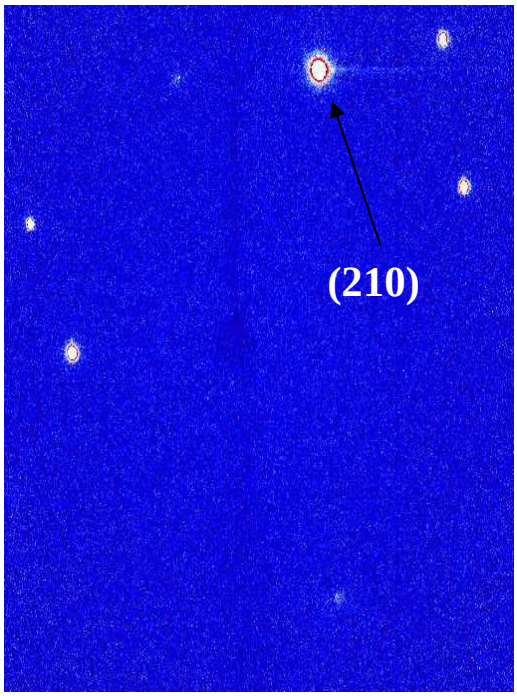


Figure 4.24 : Cliché de diffraction obtenue à partir de la source X continue et présentant une raie forte (5s d'exposition par image, distance entre échantillon et détecteur D=50 mm).

L'échantillon est alors orienté suivant une valeur initiale de l'angle φ et la raie est observée pour une valeur en angle 2θ du détecteur conformément à la loi de Bragg 2dsin θ =λ (figure 4.25).

Une fois cette position fixée, on place l'échantillon en condition de diffraction avec la source de diffraction X femtoseconde. Cela correspond à une autre valeur de l'angle 2θ du détecteur soit 2θ' pour la source X femtoseconde (figure 4.25 droite).

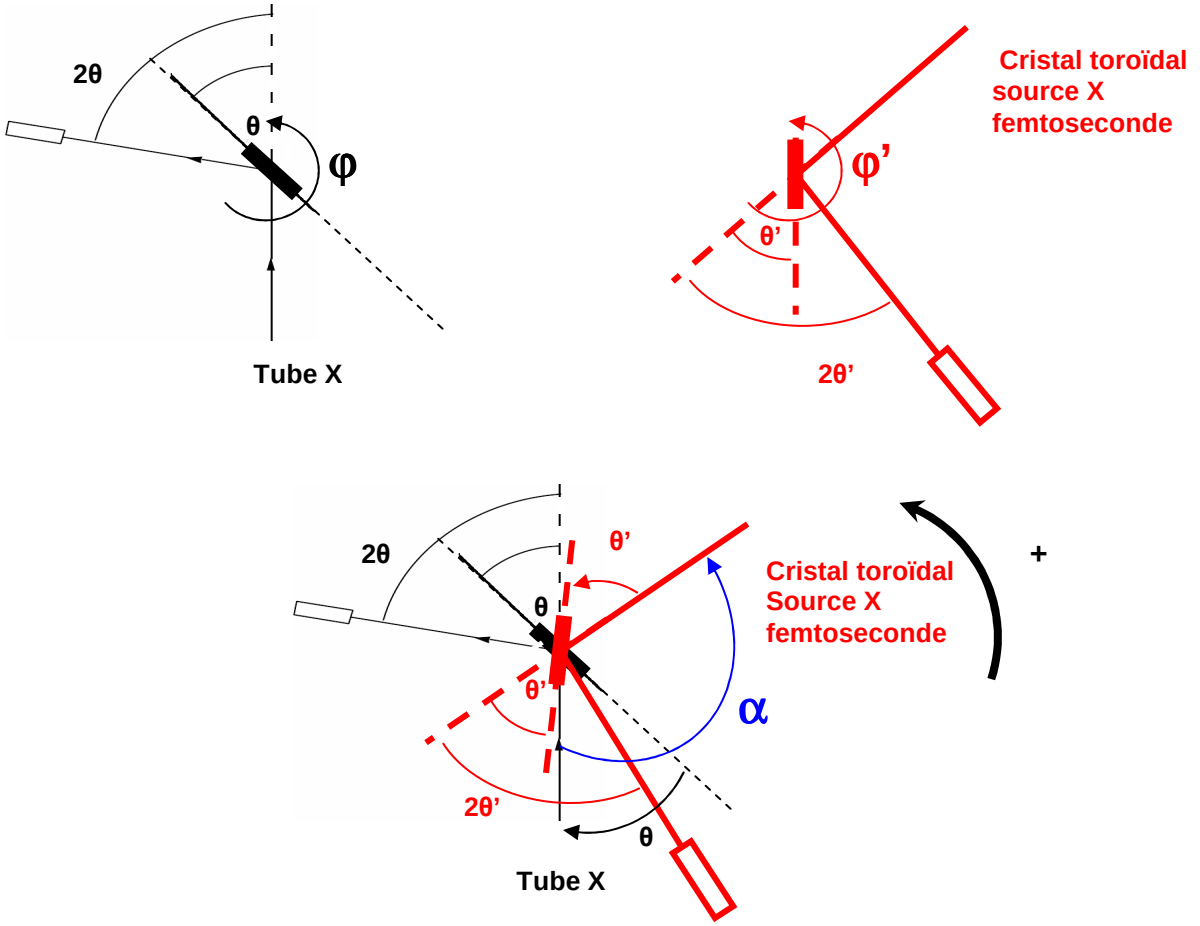


Figure 4.25 : Condition de diffraction et passage de la source continue à la source femtoseconde. L'angle entre les deux sources est matérialisé par l'angle α. L'angle de Bragg θ est lié au tube X tandis que l'angle θ' est lié à la source de diffraction X femtoseconde.

Les deux sources n'ont pas la même longueur d'onde : dans le cas de la source continue, λ=1,54056 Å (longueur d'onde des raies Kα1 du cuivre) alors que dans le cas de la source femtoseconde, λ'=1,93604 Å (longueur d'onde des raies Kα1 du fer) ce qui a des conséquences en terme de rayon de sphère d'Ewald.

Pour déterminer les conditions de diffraction de l'échantillon dans la configuration de la source X femtoseconde de longueur d'onde λ', il est nécessaire d'estimer la nouvelle position 2θ' du détecteur en fonction de la condition de diffraction avec le tube X grâce à la loi de Bragg:

$$sin\theta/\lambda = sin\theta'/\lambda' \rightarrow \theta' = sin^{-1}(\lambda'/\lambda \times sin\theta) \qquad (1)$$

Considérons l'exemple d'une raie dans le plan horizontal : la raie (0 2 0). En condition de diffraction, cette raie correspond à une valeur de 2θ = 23,35 ° soit θ= 11.67°. En appliquant la relation (1), cette raie correspondra dans la configuration de la source X femtoseconde à une valeur 2θ'=29.46° (et par conséquent θ'=14.73°).

En raison de contraintes techniques, les sources X femtoseconde et continue ne sont pas colinéaires et on peut définir un angle entre les deux sources que l'on appellera α. Cet angle a été estimé égal à 131°.

L'échantillon doit se trouver en une nouvelle position en φ pour être en condition de diffraction et être orienté de manière à visualiser la même raie avec la source X femtoseconde.

Cette valeur de φ notée Δφ peut être obtenue à partir de la figure 4.23 et s'écrit pour des raies dans le plan équatorial :

$$\Delta\varphi = \alpha - (\theta - \theta')$$

En reprenant l'exemple de la raie précédente et en appliquant cette stratégie, la nouvelle position Δφ de l'échantillon permettant d'avoir accès à la raie (020) sur le détecteur dans le cas de la source femtoseconde est estimée égale à environ 134.06°. Un tableau fourni en annexe rassemble les valeurs pour les 50 raies les plus intenses du composé prototype TTF-CA.

Cette stratégie est applicable à l'ensemble des raies se trouvant dans le plan équatorial mais il est possible à l'aide des rotations des trois cercles du diffractomètre de pouvoir orienter l'échantillon de sorte à observer l'ensemble des raies dans le plan équatorial.

Etant donné que les longueurs d'onde sont différentes, les rayons des sphères d'Ewald diffèrent également et il est important de vérifier que la raie coupe toujours la sphère d'Ewald en passant de la source X continue à la source X femtoseconde. Pour cela, le caractère divergent du faisceau de rayons X de la source Kα est utile et permet d'explorer l'espace réciproque en tournant la sphère d'Ewald autour de la direction centrale de propagation du faisceau.

La longueur d'onde de la raie Kα du fer étant supérieure à celle du cuivre, le rayon de la sphère d'Ewald dans le cas de la diffraction X femtoseconde est plus petit que celui dans le cas du tube X. Cependant, suivant la valeur de la divergence de la source, la raie peut également couper la sphère d'Ewald correspondant à la source X femtoseconde. La limite (en terme de flux) liée à la divergence peut être un atout pour permettre à une raie d'être observable avec la source X femtoseconde. Pour une longueur d'onde et une divergence fixée, le nombre de pics de diffraction pouvant être mesuré dépend de la densité de l'espace réciproque, qui est inversement proportionnel aux dimensions de la maille élémentaire.

Le rayonnement X-Kα est capable malgré sa monochromaticité de donner accès à l'enregistrement simultané de plusieurs pics de diffraction au cours d'une expérience de diffraction X femtoseconde. La divergence naturelle de cette source compensée par un cristal spécifique est utilisée comme point fort permettant de sonder la dynamique atomique à partir de l'évolution de plusieurs plans (hkl) du réseau réciproque. Le flux de la source ne permet pas de résoudre des structures grâce à cette technique. Elle trouve au contraire son intérêt dans l'étude d'échantillon dont les structures initiales et finales sont bien connues comme le TTF-CA par exemple avec la possibilité de zoomer sur quelques pics de Bragg transitoires dont l'évolution temporelle a été mise en évidence par des simulations numériques au préalable.

3.3. Premiers résultats obtenus avec la source femtoseconde.

Le nombre de jours dédiés à ce genre d'expériences résolues en temps étant limité par an, il est nécessaire de réfléchir au préalable à la faisabilité des mesures afin de se doter des meilleures conditions expérimentales. Cette faisabilité expérimentale se traduit par une estimation du rapport signal/bruit. En effet, le flux de la source X Kα étant limité, la seule marge de manœuvre pour augmenter le rapport signal/bruit consiste à réduire le bruit au minimum d'où l'utilisation de plomb, de téflon.

3.3.1. Faisabilité des expériences.

Une expression générale pour estimer le nombre de photons X requis pour voir un signal avec un rapport signal/bruit (SNR) est donnée par l'équation 4.1.

$$N_{xray} \approx \left[\frac{SNR}{\exp\left\{\frac{-\sigma_u Nd}{2}\right\}\left[\Delta\sigma FNd\right]} \right]^2$$

Relation 4.1 : Relation entre le nombre de photons X et le rapport signal/bruit.

Le rapport SNR (signal/bruit) est simplement un rapport ; l'unité de signal/bruit est obtenue quand le signal est de même amplitude que les fluctuations du bruit au cours de la mesure.

Les autres paramètres sont :

- σ_u : la section efficace d'absorption de rayons X non excités à la longueur d'onde de sonde.
- $\Delta\sigma$: le changement de section efficace d'absorption de rayons X à la longueur d'onde de sonde.
- N : la densité de l'échantillon.
- d : l'épaisseur de l'échantillon.
- F : la fraction d'échantillon qui est excitée ; F est compris entre 0 et 1.

Pour des excitations optiques, ce facteur peut être évalué par la relation :

$$F = \frac{\phi\sigma_{opt}}{d} \int_{sample} J(z)dz = \frac{J_0\phi}{Nd}\left[1 - \exp\left\{-\sigma_{opt} Nd\right\}\right]$$

Relation 4.2 : Expression traduisant la fraction d'échantillon excitée.

Cette équation prend en compte l'absorption de photons par l'échantillon conformément à la loi de Beer-Lambert avec :

-σ_{opt} : la section efficace de photo-absorption à la longueur d'onde d'excitation.

-Φ : l'efficacité quantique du processus d'absorption.

-J_0 : la fluence sur l'échantillon en unité de photons par unité de surface.

Une expression complémentaire pour calculer le rapport signal/bruit pour un flux de photons X donné s'écrit de la manière suivante :

$$SNR = \frac{I_0 \exp\{-\sigma_e FNd - \sigma_u (1-F) Nd\} - I_0 \exp\{-\sigma_u Nd\}}{I_0^{1/2} \exp\left\{\frac{-\sigma_e FNd - \sigma_u (1-F) Nd}{2}\right\}}$$

$$\approx I_0^{1/2} \exp\left\{\frac{-\sigma_u Nd}{2}\right\} [\Delta\sigma FNd]$$

Relation 4.3 : Relation permettant l'estimation du rapport signal/bruit nécessaire dans le cadre d'expérience en fonction des conditions expérimentales.

Avec :

- I_0 le nombre de photons X sur l'échantillon.
- σe : la section efficace d'absorption de rayons X de l'état excité à la longueur d'onde de sonde donc Δσ=σe-σu. Le numérateur est composé du signal différentiel mesuré, le dénominateur est le bruit calculé comme la racine carrée du nombre de photons mesurés sur le détecteur.

Ces formules pourront être appliquées dans le cas de systèmes dont on connaît l'ensemble de ces caractéristiques et permettront d'optimiser les conditions de faisabilité des expériences pompe optique-sonde X.

Notre choix en matière d'échantillon pour valider le dispositif s'est porté sur le TTF-CA pour lequel les questions et interrogations en terme de mécanisme sont nombreuses et ainsi pouvoir comparer les résultats obtenus en surface à l'échelle de la femtoseconde en optique à la réponse en volume à l'échelle femtoseconde après excitation laser par diffraction X. Dans le cadre de ma thèse, nous avons pu disposer au total de cinq semaines d'expériences compte tenu des temps de faisceaux attribués et du temps nécessaire à la mise en place du dispositif. Les résultats présentés sont les premiers clichés obtenus avec la nouvelle source laser-plasma de la salle bordeaux.

3.3.2. Présentation des résultats préliminaires obtenus.

On applique donc la stratégie développée précédemment sur l'échantillon de TTF-CA à température ambiante (faute de système cryogénique au LOA) en cherchant tout d'abord à l'aide de la source X continue un monocristal présentant de beaux clichés de diffraction. Une

fois les raies indexées, on cherche donc à déterminer les intensités des raies et à trouver les positions des raies les plus intenses.

Compte tenu de nos conditions expérimentales, seules les raies présentant un indice de Miller h compris entre -3 et 3, l'indice k compris entre -3 et 3 et enfin l'indice l compris entre -7 et 7 sont accessibles (environ 300 raies) mais toutes ne sont pas cependant intenses. (environ 20).

On cherche à placer l'échantillon dans le faisceau en utilisant les translations X Y Z des platines micrométriques supportant le diffractomètre. Cette opération est délicate car compte tenu du fait que les échantillons sont de petites dimensions, ils sont collés au bout d'un fin capillaire en verre et il faut donc s'assurer que le faisceau X est bien masqué par l'échantillon et non pas par le capillaire ou le support échantillon.

La taille de l'échantillon étudié est environ 700* 500* 70 μm^3. La figure 4.26 montre l'échantillon de TTF-CA placé dans le faisceau de rayons X Kα non focalisé.

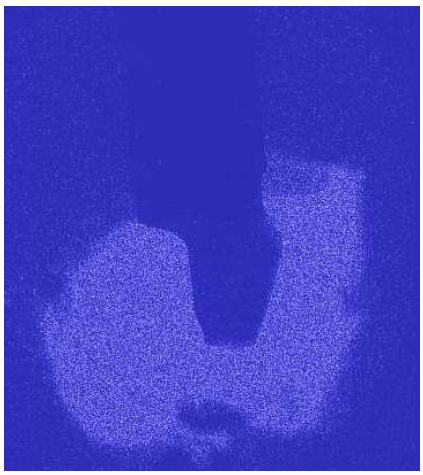


Figure 4.26 : Cristal de TTF-CA placé dans le faisceau de rayons X Kα non focalisé.

Une fois l'échantillon placé dans le faisceau X focalisé, il est nécessaire de déterminer le rapport signal/ bruit suffisant pour observer une raie intense. Dans notre étude, faute de meilleure estimation pour le moment, nous avons choisi de comparer sur les différents clichés les intensités relatives d'une zone de pixels au niveau de la source et d'une zone de même taille dans une région bruitée du cliché. On réalise des acquisitions de l'ordre de 10 secondes et on vérifie que le bruit environnant diminue et est suffisant pour visualiser la raie de Bragg ;

nous avons estimé un rapport signal/bruit de l'ordre de 10^3 dans le cas des raies les plus intenses du TTF-CA.

Un blindage complémentaire en plomb et en téflon est donc réalisé de manière à absorber au maximum le rayonnement X thermique et de Bremsstrahlung et décélérer les électrons rapides produits au sein du plasma et à augmenter ainsi le rapport signal/ bruit (annexe détection). De plus, l'utilisation d'une caméra CCD de haut rendement quantique (Roper Scientific) et refroidie à 120 K contribue à améliorer la sensibilité de la détection. Un filtre de béryllium est positionné devant la matrice de pixel de manière à éviter la présence de lumière visible parasite du signal diffracté.

Contrairement aux mesures réalisées à l'ESRF où il faut 2 secondes d'exposition par cliché de diffraction, il est nécessaire d'accumuler pendant plusieurs minutes lors des expériences de diffraction X avec la source Kα. Le cliché présenté en figure 4.36 a été obtenu avec un temps d'acquisition de cinq minutes au kilohertz. On observe clairement un pic de Bragg en bas à droite du cliché de diffraction à l'intérieur du rectangle blanc. La tâche en bas de cliché correspond à la partie de source non cachée par l'échantillon. Il apparaît clairement que le bruit, du fait de notre blindage, est très faible : on observe très peu de rayonnement cosmique ou de rayons X durs sur le cliché.

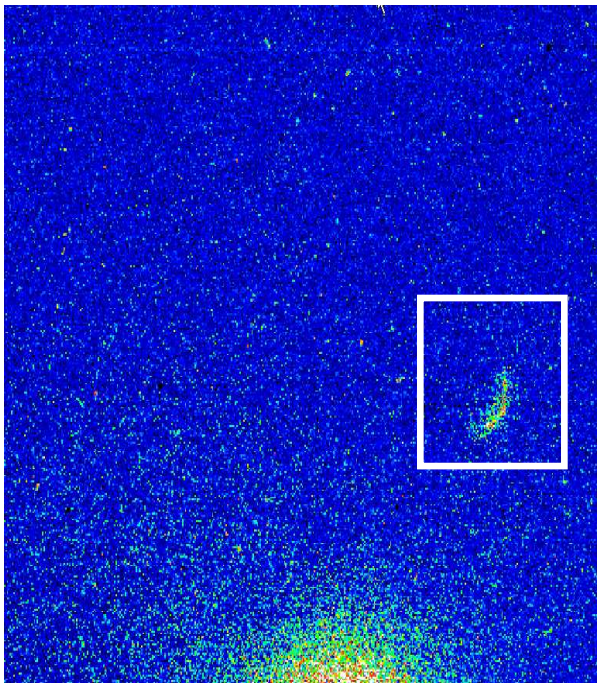


Figure 4.27: Premier pic de diffraction observée sur le TTF-CA avec la nouvelle source X de diffraction femtoseconde kilohertz du LOA.

On remarque que le pic observé est allongé et a la forme d'un trait. Cette forme particulière tient à la géométrie de diffraction particulière du fait de la divergence et de la monochromaticité de notre faisceau de rayons X et proposée pour la première fois par V. W. Kossel (Kossel (**1935**)) qui a expliqué que pour de faibles valeurs de divergence, le pic de diffraction prend la forme d'un trait appelé « ligne de Kossel » de longueur limitée par cette divergence de faisceau.

Ce résultat encourageant montre la faisabilité des mesures de diffraction X femtoseconde sur des échantillons complexes sur la nouvelle source mise en place au LOA.

Malgré la stratégie introduite précédemment, nous n'avons pas été en mesure pour des raisons expérimentales d'indexer la raie de Bragg obtenue avec certitude compte tenu des imprécisions à la fois sur les valeurs obtenues en θ' et en particulier en φ'. En effet, l'incertitude sur la valeur de φ' provient de l'échantillon de TTF-CA lui-même car ce composé prototype se dégrade rapidement à température ambiante, ce qui se traduit par un élargissement des raies de Bragg en φ sur plusieurs degrés et il est donc délicat de donner une valeur de φ' raisonnable. De plus, compte tenu du changement de caméra CCD lors de l'expérience (remplacement de la caméra Sapphire du diffractomètre par une caméra de haut rendement quantique refroidie à l'azote liquide), il existe une incertitude expérimentale sur la distance entre l'échantillon et le détecteur qui se traduit par une imprécision sur la mesure de l'angle θ' de l'ordre de ± 2°. Ainsi, ces incertitudes cumulées ne permettent d'obtenir avec précision l'indexation du pic de Bragg obtenu.

Le TTF-CA est un échantillon difficile à étudier par cette technique et même si nous avons voulu réaliser ces expériences sur cet échantillon pour tenter d'apporter des informations complémentaires sur les mécanismes mis en jeu dans ce composé, ce n'était pas le meilleur candidat car cet échantillon se dégrade rapidement à température ambiante (les échantillons sont ainsi conservés au réfrigérateur) et c'est pourquoi il a été difficile de reproduire les résultats obtenus compte tenu du faible nombre de jours d'expérience à disposition. En outre, des soucis de laser de pompe se sont greffés à cette étude entraînant des variations de flux non négligeables dans le cadre de nos études pour nous permettre un rapport signal/bruit suffisant à l'observation des pics de Bragg.

Mais le problème majeur que nous avons rencontré consiste en un problème technique concernant la cible déroulante à l'origine de la génération des X pulsés. En effet, malgré un

travail important mené par l'équipe pour stabiliser le fil déroulant de façon suffisante, il arrive en cours d'expériences que la cible bouge et sorte du faisceau laser entraînant la disparition des rayons X. On a donc joué sur le temps d'acquisition pour compenser ce problème mais aussi en apportant quelques modifications techniques rapides mais cela ne fut pas suffisant sur le temps de faisceau limité attribué.

Ce problème sera rapidement résolu par une refonte du système de déroulement de la cible menée par une société experte et laisse donc augurer un ensemble de résultats prometteurs et complémentaires des informations apportées par les autres sources de diffraction X pulsés comme les synchrotrons. Ces difficultés rendent délicates les interprétations des expériences et la comparaison des résultats obtenus par différents laboratoires. C'est une des limitations de cette technique et cela peut jouer sur la qualité des résultats obtenus.

Ce premier résultat est cependant encourageant et valide la nouvelle ligne de diffraction X mise en place au LOA.De plus, la complémentarité du dispositif de spectroscopie pompe sonde optique avec cette ligne de diffraction X résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde permettra dans un avenir proche d'apporter une connaissance plus complète des processus transitoires en jeu dans un cristal complexe photo-commutable dès les premiers instants qui suivent l'excitation optique.

Un enjeu très important est donc de parvenir à caractériser la source et à mesurer la durée de l'émission de rayons X. Une méthode pour mesurer la durée d'impulsion X est d'effectuer une expérience d'inter-corrélation entre le laser et le rayonnement X en mesurant le spectre des électrons produits par effet Auger (relaxation extrêmement rapide, de l'ordre de la femtoseconde, de l'électron initialement excité dont l'énergie permet d'émettre un autre électron, l'électron Auger, dont l'énergie est caractéristique de l'élément étudié). En effet, la superposition de ces deux sources de rayonnement doit faire apparaître des structures séparées par l'énergie d'un photon laser de part et d'autre du pic Auger principal généré par les X seuls. L'amplitude de ces pics sera maximale lorsque les deux impulsions seront superposées temporellement. En les décalant, on doit observer le passage par un maximum qui permet de déduire la durée de l'impulsion X connaissant celle du laser.

Avant d'effectuer une telle mesure, il était indispensable de montrer que la source était suffisamment intense pour produire un nombre détectable d'électrons Auger. Pour le moment, par faute de temps, nous n'avons pas eu la possibilité de caractériser la durée des impulsions

X générées d'autant plus que nous n'étions pas dans les conditions optimales du point de vue de la cible.

4. Conclusion sur le chapitre.

Au cours de ma thèse, nous avons réalisé des expériences nouvelles sur le composé à transfert de charge prototype TTF-CA. Nous avons d'une part confirmé sur une autre ligne de lumière les résultats obtenus précédemment en diffraction X résolue en temps sur la ligne ID09B (Collet (**2003**)) sur la nouvelle ligne de lumière NW2 en développement sur le synchrotron « Photon-Factory Advanced Ring» à Tsukuba au Japon. La validation de cette ligne prototype a contribué à la construction et au développement d'une nouvelle ligne de lumière NW14 dédiée aux expériences résolues en temps (Adachi (**2005**)) sur laquelle nous avons mis en évidence des transformations locales avec un ordre à courte distance par diffusion diffuse résolue en temps dans le TTF-CA. Nous avons ainsi montré que les mécanismes dans le domaine temporel sont similaires aux mécanismes associés à la transition de phase en température (formation d'excitations locales puis mise en ordre ferroélectrique). La comparaison entre les résultats de diffraction de rayons X et de diffusion diffuse montre un accord avec l'image phénoménologique et théorique mise en place pour expliquer la transition de phase dans le TTF-CA (Collet (**2003**), Nasu (**2001**)) avec photo-génération dans une première étape (500 fs – 1 ps) des excitons de transfert de charge additionnels entre les différents empilements du cristal et via les effets coopératifs entre chaînes d'excitons dans une deuxième étape la mise en ordre 3D des dimères ($D^{+}A^{-}$) (en moins de 500 ps). J'ai participé au développement expérimental d'une nouvelle ligne de diffraction résolue en temps couplée à la fois un tube X (continue) monté sur un diffractomètre 4 cercles et ai mis au point une stratégie permettant de passer de la source continue à la source pulsée en orientant de manière spécifique le cristal et le détecteur.

Nous avons obtenu des résultats préliminaires et observé un premier pic de diffraction sur le composé TTF-CA avec cette nouvelle source. Ce premier résultat est encourageant même si des développements techniques doivent encore être menés. Cette source apportera un complément à la nouvelle génération de sources de rayons X pulsés (Kapteyen (**2002**)), comme X-FEL, promettant des flux en X beaucoup plus importants que ceux proposés à l'heure actuelle (synchrotrons) et étendra le champ des études.

Ultrafast formation of local 1D clusters precursor to a photoinduced phase transition detected by time-resolved diffuse scattering

E. Collet[1,21], M. Buron-Le Cointe[1,2], L. Guérin[2,3], J. Hébert[1], D. Glijer[1], A. Tomita[2,4], T. Sato[2,4], N. Moisan[1], E. Trzop[1], M. Chollet[4], R. Tazaki[2,3], S. Nozawa[2,3], S. Adachi[2,3], H. Cailleau[1,2] and S. Koshihara[2,3,4]

1Groupe Matière Condensée et Matériaux, UMR 6626 CNRS-Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

2JST, Exploratory Research for Advanced Technology (ERATO), 1-1 O-ho, Tsukuba 305-0801, Japan.

3High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan.

4Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan.

We investigate the precursor stage of the photoinduced phase transition in the prototype photo-active compound TTF-CA. By extending x-ray diffuse scattering experiments in the time domain we directly observed (with 50 ps resolution) the ultrafast formation of local cooperative exciton-strings, which are 1D charge-lattice coupled nanoscale clusters. Within the emerging field of dynamical structural science, this concept of experiment opens new opportunities for understanding the mechanisms driving photoinduced transformations.

PACS Codes : 61.10.-i, 61.46.+w, 71.35.-y, 63.20.Kr, 78.47.+p

Photoinduced phase transitions[i] represent challenging issues for the scientific and technological purpose of controlling the cooperative switching of the macroscopic physical state of a material by an ultra-short laser pulse. The direct observation of precursor phenomena is key to understand the driving mechanisms of such new out-of-equilibrium processes, where two limit cases can be considered. The first case corresponds to delocalized electronic excitations giving rise to collective atomic vibration and, as such, was observed by ultrafast oscillation of x-ray Bragg peak intensities[ii,iii]. The second case corresponds to localized excitations, generating precursor short-range ordered clusters and was not investigated up to now. Here we show that the formation of such nano-scale phase separation[iv] can be practically detected through the use of a new concept of technique, namely the time-resolved diffuse scattering from the solid. Our experiment, performed with 50-picosecond time resolution, reveals the photo-generation of cooperative one-dimensional short range clusters during the first step of the photoinduced phase transition of the prototype charge-transfer (CT) molecular crystal TTF-CA[v,vi,vii,viii,ix,x,xi](tetrathiafulvalene -*p*- chloranil, $C_6H_4S_4$ - $C_6Cl_4O_2$,). Thus, within the emerging field of dynamical structural science, which is developing in terms of interdisciplinary applications and new generation x-ray sources[2,3,5-6,xii,xiii,xiv,xv,xvi,xvii,xviii,xix], this concept of experiments opens new opportunities to investigate light-driven transformations from local to macroscopic level.

In the new field of photoinduced phase transition at solid state[1] TTF-CA is a prototype material[5-11]. The mixed-stack sequence of alternating TTF donor (D) and CA acceptor (A) molecules stimulates the cooperative electron transfer along the stack. The strong coupling between structural and electronic degrees of freedom gives rise to a chain multistability[8,xx] between a regular neutral (N) state, …D^0 A^0 D^0 A^0…, and two degenerated and polar dimerized ionic (I) states, …(D^+A^-) (D^+A^-)… and …(A^-D^+) (A^-D^+)… Both thermal equilibrium and photo-induced phase transitions are discussed in the literature as resulting from a new class of cooperative excitations[7-11,20], the so-called one-dimensional (1D) lattice-relaxed charge-transfer exciton-strings (called hereafter exciton-strings). Introduced at first theoretically by Nagaosa[20], and latter to explain unusual optical properties[xxi], these nano-scale objects, represented by …$D^0A^0(D^+A^-)(D^+A^-)(D^+A^-)D^0A^0$… are made of train of dimerized I molecules, and embedded in a regular N matrix. The phase transition at thermal equilibrium (81 K) towards the low temperature I phase results from the 3D coupling between the lattice-relaxed exciton-strings, leading to a ferroelectric order of the dimers[xxii].

Experimental evidences of thermally-induced 1D exciton-strings were obtained recently for TTF-CA[xxiii] by diffuse scattering.

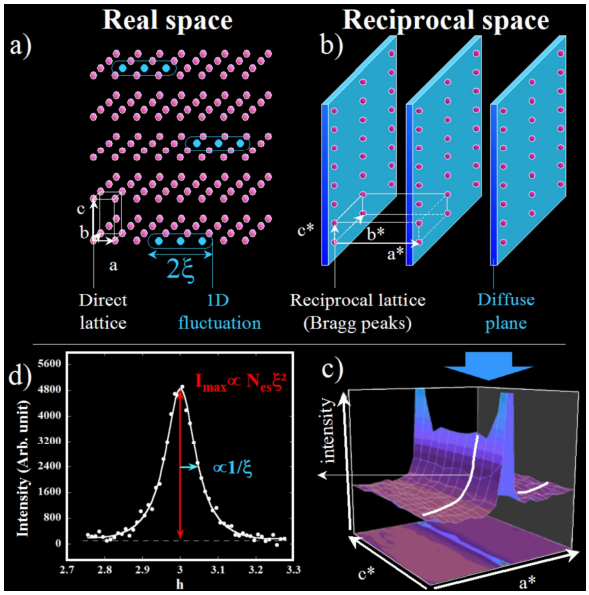


Fig. 1 : A 3D crystalline lattice (pink spheres, a) diffract x-ray at the node of the reciprocal lattice (sphere, b). Local deviations from the average structure factor F ($\Delta F_n=F-F_n$ blue spheres, a) may appear within a unit cell n. 1D transformations extending over a correlation length ξ, give rise to diffuse scattering planes (bleu, b) passing through some nodes of the reciprocal lattice. c) For TTF-CA, diffuse planes perpendicular to the stacking axis a, are associated with the 1D exciton-strings. d) Dependence on the Miller index h along a^* (h 1 –0.8) of the diffuse scattering through the plane (white line in c). From the Lorentzian fit on d, the correlation length ξ is obtained (from the HWHM), which combined to the intensity at maximum gives the relative change of the number of exciton-strings N_{es}.

As explained on Fig. 1, the x-ray scattering by a crystal can be indeed divided in two terms[24]: Bragg diffraction and diffuse scattering. The first one probes the average 3D crystalline structure (structure factor F), and was previously used to investigate the photoinduced ferroelectric I ordering[5,6]. The second one used here, much lower in intensity, is associated with the local deviation ΔF from F. Diffuse scattering is more or less spread out within the reciprocal space, depending on the spatial extension of these local deviations[23, xxiv]. Therefore 1D lattice-relaxed exciton-strings give rise to diffuse planes. Here we investigate the photo-generation of exciton-strings, discussed as a possible mechanism driving the photoinduced transition in TTF-CA[7-11,xxv].
x-ray diffuse scattering experiments were performed at the Photon-Factory Advanced Ring synchrotron, on the time-resolved beamline NW-14A[xxvi] by using a four-circles diffractometer equipped with a point detector. The high spatial resolution made it possible to precisely measure the diffuse scattering in the reciprocal space, without contribution from the Bragg peaks.

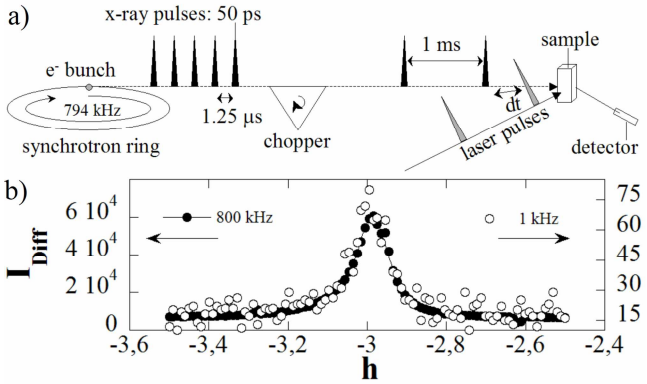


Fig. 2 : a) Schematic drawing of the temporal structure of KEK-AR synchrotron, generating x-ray pulses at 794 kHz. For time-resolved experiments, a chopper selects 1 pulse every ms to probe the sample at the delay dt after excitation by a synchronized 150 fs laser. The data are collected in a stroboscopic way on the detector. b) Evolution of the diffuse scattering between the 794 kHz (chopper off) and 1 kHz (chopper on) x-ray mode.

The single crystal was maintained, by a nitrogen stream cryostat, in the neutral phase at 105 K where some exciton-strings are thermally activated. The resulting diffuse scattering signal shown on Fig. 1c and 1d is centered in the reciprocal space on planes corresponding to integer Miller indexes h, since the exciton-strings extend along the crystalline axis **a**. It presents a Lorentzian dependence with h. The size of the thermal fluctuations is characterized by a correlation length ξ, obtained from the HWHM ($\propto 1/\xi$). The intensity at maximum I_{max} is proportional to $N_{es} \times \xi^2$, where N_{es} is the number of exciton-strings. The characteristic size for the exciton-strings at 105 K is ≈ 7 (D^+A^-) pairs (twice ξ), in good agreement with previous experiments[23].

For observing signatures associated with the photo-generation of exciton-strings in the time domain, time-resolved experiments were performed, by using the optical-pump and x-ray probe technique (Fig. 2a). The crystal was pumped by a 150-fs mode-locked Ti:sapphire laser, synchronized to the x-ray pulses. The excitation density (2×10^{16} photons/cm^2/pulse and λ=800 nm) was similar to the one used for previous x-ray diffraction investigations[5,6]. The laser excitation beam was perpendicular to the plate-shape crystal with a polarization nearly parallel to the stacking axis **a**, for which the penetration depth of the laser pulses is estimated around 2–3 μm[10]. The lifetime of the photoinduced state (shorter than 1 ms[7-11]), allows to collect x-ray data stroboscopically at 1 kHz. In order to decrease the repetition rate of the x-ray generated from the synchrotron (794 kHz) to the one of the laser (1 kHz), an x-ray pulse selector (chopper) was used[26]. As shown on Fig. 2b, the resulting decrease of the x-ray flux on the sample (at 0.826 Å from $\approx10^{12}$ photons/s at 794 kHz to $\approx10^9$ photons/s at 1 kHz) strongly affects the intensity of the diffuse scattering signal, as measured on a few hundred μm thick crystal. As x-rays probe the whole crystal (the photo-excited part and the stable

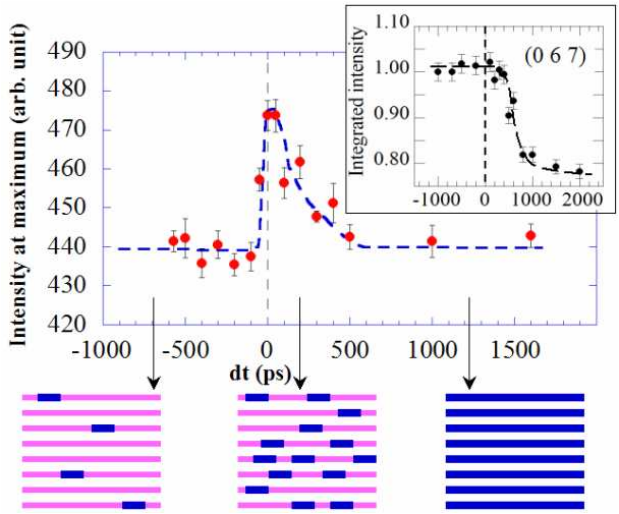


Fig.3 : Time dependence of the intensity at maximum of the diffuse scattering. The increase of the diffuse scattering signal, measured at (3 1 -0.8) as on Fig. 1d, is associated with the formation of exciton-strings (blue strings in the scheme) and is characteristic of local precursor phenomenon. The macroscopic 3D transition takes place in a second step, changing the intensity of Bragg peaks such as the (0 6 7) (inset from ref. 6).

one) and the photo-generated exciton-strings adds to the thermal one, we then used a very thin crystal ($800\times500\times30$ μm^3) in order to maximize the relative change of the diffuse scattering. As the signal became very weak on this thick crystal, we only focused on the evolution of the intensity at maximum in order to improve the statistic.

Fig. 3 shows the time dependence of the intensity at maximum (I_{max}) of the diffuse plane. It is increasing just after the laser excitation and decreasing in a second stage. This is a direct signature of the ultrafast photo-generation of the local precursor clusters with short-range structural order, appearing in the first steps of the photoinduced transformation. The observed rising time of the diffuse scattering between –50-ps and 50-ps (Fig. 3) is clearly limited by the convolution of the signal with the 50-ps time resolution used. This is in agreement with the interpretation of optical experiments, showing changes of the reflectivity on the ps time scale[9-11], based on the concept of ultrafast photo-generation of exciton-strings.

The maximum relative change of the diffuse scattering is about 10% around 0 – 50-ps. It is due to the deterministic formation of N_{es}' photo-induced exciton-strings (with characteristic length ξ') adding to the N_{es} exciton-strings observed at thermal equilibrium. Since ξ' is governed by the energy of the photon, it may differ from ξ, and the intensity at maximum of this photoinduced signal is proportional to $N_{es}' \times \xi'^2$. Within this first stage, the process can be considered as linear: one absorbed photon generates one exciton-string. In the direction

perpendicular to the irradiated surface, the concentration of strings follows an exponential law related to the penetration depth of the laser. If we assume that most of the photons are absorbed within the first 10% of the crystal volume (penetration of 3 μm *versus* 30 μm in thickness of the crystal), an increase of 10% of the total signal means a doubling of the diffuse scattering intensity I_{max} in this part. The size of the photoinduced exciton-strings, estimated from optical data[11] as $2\xi' \cong 10$ (D^+A^-) pairs, is of the same order as the one of the thermally induced exciton-strings $2\xi \cong 7$ (D^+A^-) pairs. Based on this hypothesis, and as $I_{max} \propto (N_{es} \times \xi^2 + N_{es}' \times \xi'^2)$, the number of photo-generated exciton-strings N_{es}' is in the present case of the same order as the thermally activated ones within this first 10% of the volume.

The photoinduced diffuse scattering signal disappears on the 500-ps time-scale, beyond the 50-ps time resolution. It should be noted that this time-scale is the same as the one observed in the establishment of the 3D long-range structural order, observed in a previous x-ray diffraction experiment[6] as shown in the inset of Fig. 3. The macroscopic photoinduced phase change (generated with the same laser excitation conditions) is characterized by the evolution of intensities of Bragg peaks. The comparison between x-ray diffraction and diffuse scattering results is then very consistent with the phenomenological and theoretical pictures developed to explain the photoinduced phase transition in TTF-CA[5-11,25], summarized as follows (scheme Fig. 3). Laser irradiation generates in the first stage (500-fs – 1-ps), additional exciton-strings within the different stacks of the crystal. It results in an instantaneous increase of the diffuse scattering (observation limited here by the 50-ps resolution). When the concentration of such exciton-strings is above a threshold value, the cooperative effects between the exciton-strings become efficient and drive in this second stage the 3D ordering of the (D^+A^-) dimers (within 500-ps). The key role of the enhancement of the cooperativity by the inter-stack coupling starts to be underlined by theoretical models[xxvii]. The intensity of the Bragg reflections is then significantly affected only in this second stage[5,6]. At this moment, the weight of local fluctuations decreases (and so does the diffuse scattering signal) since the ordering takes place. The time-scale of this second stage differs from optical experiments[9-11] showing a faster variation of the reflectivity change. It has to be noticed that light probes the vicinity of the surface (≅0.16 μm at 2.25 eV), whereas x-ray probes the bulk where the dynamics for the formation and the stabilization of a new phase can be different. In addition, as discussed by Iwai and Okamoto[1], the thermalization of the lattice for the internal structural degrees of freedom of the unit cell (relative intra- and inter-molecular displacements at constant volume) takes place above a few 10-ps and the resulting increase of temperature can stabilize a high-temperature high-pressure I phase, in agreement with the phase diagram[22]. In other words, the impulsive formation of coherent CT strings in the first stage (ps) is followed by the thermalization at constant volume (100 ps), which induces via stochastic processes the formation of the new 3D ordered phase. The relaxation of the volume on a longer time-scale can induce the propagation of this phase in the bulk, as observed for iron for example[19].

In any case, our results represent the first direct evidence of the ultrafast photo-generation of short-range precursor clusters, resulting from cooperative electron-lattice interactions. This precursor state as lattice-relaxed CT exciton-string have been imaged as a seeding process of the photoinduced phase transition in CT crystals. The new x-ray technique presented here, combined with fs laser made clear their role in the initial process of the photoinduced phase transition. Regarding the dynamics, two fascinating questions have to be discussed for future investigations. First, what is the size of the photoinduced exciton-string (ξ') and what is their dynamic of formation? This should strongly depend on the pumping photon energy. Second, on which time scale the interstack ordering between the exciton-strings appears and how does it proceed? Both answers may be obtained by a precise mapping of the diffuse scattering in direction parallel (as in Fig. 1d) or perpendicular to the stack, as performed in this family of material at thermal equilibrium[23,xxviii]. This will require a time resolution much better than 50-ps and a large x-ray flux. The next generation of pulsed x-ray sources[12], such as X-FEL, promising larger x-ray flux than the one available nowadays and a shorter time resolution (100-fs), will revolutionize such experiments. In addition, this will provide the opportunity to investigate the dynamics of the photo-generation of the exciton-strings, out of the present time resolution, as well as the coherent optical phonon excitation resulting from the confinement of these ones[11].

Until today, diffuse scattering experiments from neutron and x-ray have been evaluated as an essential tool for understanding pre-transitional phenomena around phase transitions at thermal equilibrium[24]. By expanding this technique into the time-domain, we have shown that it brings essential and new information about the mechanisms driving photoinduced transformations, where local and cooperative phenomena play a key role. Important understanding of such dynamical out-of-equilibrium and non-linear physics can be obtained, which are of fundamental interest for both basic science and photonic applications.

This work was partly supported by the Ministry of Research of France (ACI JC E. Collet, ANR 'Fast-switch' NT05-3_45333, European FLASH network (MRTN-CT-2003-503641), NOE MAGMANet (515767-2), EGIDE (Lavoisier program), Région Bretagne (PRIR Femtocom 2178, SIE MagBreiz 2142) and Rennes Métropole. The authors are indebted to H. Sawa, H. Kawata and T. Matsushita for continuous support to the project and to Y. Tokura for use of the Huber diffractometer. This research was partially supported by the Grant-in-Aid for Scientific Research and COE21 Program of Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

L'étude des transitions de phase photo-induites représente un nouveau domaine scientifique en pleine émergence dont l'objectif le plus ambitieux est de contrôler la commutation ultra-rapide par un pulse laser l'état macroscopique d'un matériau (c'est-à-dire à l'échelle des mouvements atomiques de quelques centaines de femtosecondes à quelques centaines de picosecondes) vers un nouvel ordre électrique et structural. Ceci ouvrira des perspectives intéressantes avec des applications potentielles en matière de stockage optique d'informations (état photo-induit permanent) ainsi que de procédés opto-électroniques, comme des portes gouvernées par des impulsions laser….(état photo-induit transitoire). Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié particulièrement deux familles de composés photo-commutables : les complexes à transition de spin et les composés moléculaires à transfert de charge.

En ce qui concerne les complexes à transition de spin, nous avons pu mettre en évidence, en particulier par diffraction X, sur un composé encore peu étudié dans la littérature, le $Fe(DPEA)(NCS)_2$, une transition photo-induite sous irradiation laser continue à basse température et caractériser l'état photo-induit généré similaire à l'état HS de l'équilibre thermodynamique. Le photo-contrôle de l'état de spin dans les solides apparaît possible dans un futur proche. L'objectif est de trouver des systèmes à transition de spin induite par une excitation laser pulsée et des résultats encourageants à l'échelle nanoseconde pour le moment ont été obtenus récemment (Freysz (**2004**)). Des expériences préliminaires sous irradiation pulsée nanoseconde ont été réalisées sur le complexe $Fe(DPEA)(NCS)_2$, mais pour le moment sans succès.

Mais bien évidemment l'enjeu consistera à trouver un système capable d'avoir le même type de comportement à l'échelle femtoseconde. Cette recherche est encore à ces prémices. C'est pourquoi il est essentiel de pouvoir un grand nombre de composés par des mesures optiques résolues en temps en réflectivité et en transmission afin de pouvoir estimer précisément les conditions d'excitation laser (longueur d'onde, puissance laser, durée d'impulsion…..). Ceci est vrai aussi pour l'estimation des longueurs de pénétration, facteur limitant dont la non-connaissance ou la sous-estimation a été un handicap lors des mesures de diffraction résolue en temps sur source synchrotron. Les dispositifs optiques mis au point dans le cadre de ma thèse (OPA, expérience de spectroscopie pompe sonde de haute détectivité) permettront d'apporter des informations indispensables à cette étude.

Un autre enjeu concerne la compréhension et la maîtrise des mécanismes coopératifs à l'origine d'une transition de phase photo-induite. La communauté scientifique s'est récemment intéressé à la possibilité de produire des phénomènes d'ondes cohérentes en

excitant des modes optiques collectifs de vibration par un pulse laser ultracourt femtoseconde. Des observations intéressantes, en accord avec ceux obtenus de façon pionnière au Japon par S. Koshihara et collaborateurs, ont pu être réalisées sur le complexe moléculaire (EDO-TTF)$_2$PF$_6$ en optique ultrarapide. Ces résultats nécessitent d'être approfondis en portant un effort en matière de détection, compte tenu des faibles variations de réflectivité observées la plupart du temps dans ces systèmes.

Pour ces échantillons à transfert de charge ((TTF-CA) ou (EDO-TTF)$_2$PF$_6$), pour lesquels la durée de vie de la phase photo-excitée est courte (typiquement inférieure à la milliseconde), il est important de continuer à mener des études de diffraction X rapide (comme à l'ESRF ou au KEK à Tsukuba) ou ultrarapides (comme avec le système monté au LOA) pour analyser de façon directe le processus de photo-commutation lui-même. La ligne de diffraction X femtoseconde mis en place au LOA dans le cadre de ma thèse offrira ainsi un outil indispensable à la compréhension des mécanismes en jeu dans les premiers instants de la transformation photo-induite. Le résultat préliminaire obtenu en diffraction avec cette nouvelle source sur le TTF-CA valide le dispositif. Un travail en terme de caractérisation de la source (flux, durée d'impulsions X) reste à être mené quand les problèmes techniques seront résolus.

Les récents résultats que nous avons obtenus en matière de diffusion diffuse résolue en temps constituent une première. Ils nous encouragent à continuer en ce sens et à essayer de mieux comprendre l'importance de la corrélation dans ces systèmes complexes. Ceci est important dans le cas où l'excitation est plus localisée et conduit à des effets précurseurs photo-induits de type clusters présentant un ordre à courte distance. Ainsi pour le complexe moléculaire TTF-CA, prototype de la transition de phase neutre-ionique, un processus de photo-formation de nanodomaines unidimensionnels d'excitations de transfert de charge relaxées structuralement a été mis en évidence. Ce type d'étude ouvre la voie à l'observation de la propagation de la photo-transformation de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique et ainsi permettra d'apporter des informations essentielles sur les mécanismes à l'origine des transformations photo-induites, où les phénomènes locaux et coopératifs jouent un rôle essentiel.

Ces familles d'échantillons constitueront donc de bons candidats en vue de futures expériences sur les nouvelles sources de rayons X ultrarapides mises en place à l'échelle mondiale (Soleil, LCLS……) qui vont offrir des impulsions de rayons X ultracourtes avec un faisceau peu divergent et un bon ou même très haut flux. Ceci ouvrira de nouvelles perspectives grâce à la mise en œuvre d'expériences ambitieuses, comme l'étude de processus

précurseurs ultra-rapides grâce à la mesure de diffusion diffuse avant « condensation » vers une réflexion de Bragg sur des échelles de temps inférieures à 50 ps, puisque l'étude de l'évolution des états photo-induits par la mesure du profil de l'intensité diffusée doit permettre de caractériser la formation de domaines. On peut aussi rêver à plus long terme à l'étude du changement de la densité électronique sur une échelle de temps où les noyaux sont quasiment immobiles.

Les questions restant en suspend sont encore nombreuses et c'est pourquoi la démultiplication des expériences, la collaboration entre équipes solides et transdisciplinaires (ce qui fait le caractère particulier de cette thématique) permettront de se doter des meilleurs moyens pour avancer pas à pas dans la compréhension des mécanismes complexes intervenant aux temps courts dans la matière condensée.

C'est alors peut être seulement que l'on pourra contrôler la manipulation de l'état d'un matériau à l'échelle des temps des mouvements atomiques.

ANNEXES

Annexe I :

Distances atomiques et angles des états HS, BS et HS photo-induit.

	150 K HS	18K HS photo-induit	18 K BS
N1-Fe-N5	175.33	175.83	177.48
N2-Fe-N6	167.73	168.78	173.60
N3-Fe-N4	153.93	155.97	165.30

Tableau : Comparaison des angles du cristal entre l'état BS à l'équilibre thermique, l'état photo-induit et l'état HS à l'équilibre thermodynamique .

Liaison		150 K HS	18K HS photo-induit
N1	C1	1.154(3)	1.173(5)
N2	C2	1.161(3)	1.168(4)
N3	C34	1.341(3)	1.362(4)
N3	C30	1.338(3)	1.336(4)
N4	C40	1.345(3)	1.350(4)
N4	C44	1.352(3)	1.363(4)
N5	C35	1.477(3)	1.482(4)
N5	C53	1.477(3)	1.486(4)
N5	C45	1.481(3)	1.487(4)
N6	C52	1.486(3)	1.495(4)
C30	C31	1.380(4)	1.391(5)
C31	C32	1.378(4)	1.382(5)
C32	C33	1.377(4)	1.380(5)
C33	C34	1.382(3)	1.390(4)
C34	C35	1.503(4)	1.503(5)
C40	C41	1.376(4)	1.383(5)
C41	C42	1.371(4)	1.382(5)

Angles			**150 K HS**	**18K HS photo-induit**
C1	N1	Fe	168.4(2)	168.1(3)
C2	N2	Fe	159.4(2)	160.1(3)
C30	N3	C34	118.5(2)	118.3(3)
C30	N3	Fe	126.15(17)	126.5(2)
C34	N3	Fe	115.29(15)	115.1(2)
C40	N4	C44	117.6(2)	117.5(3)
C40	N4	Fe	126.55(17)	126.9(2)
C44	N4	Fe	115.54(16)	115.3(2)
C35	N5	C45	112.20(19)	112.2(2)
C35	N5	C53	113.04(19)	113.1(2)
C45	N5	C53	109.7(2)	109.6(2)
C35	N5	Fe	106.99(15)	107.07(19)
C45	N5	Fe	106.23(13)	106.21(17)
C53	N5	Fe	108.29(14)	108.33(18)
C52	N6	Fe	108.29(15)	108.21(18)

Tableaux comparatifs des liaisons et des angles des ligands entre états HS et HS photo-induit

Annexe II :

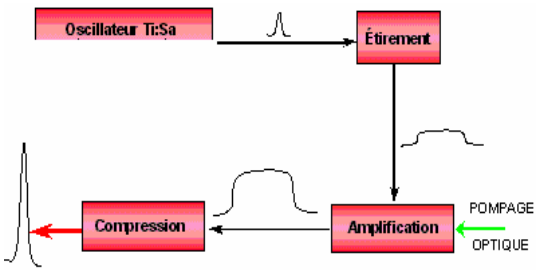
Principe et description du laser femtoseconde de la salle ROUGE du LOA.

Génération d'impulsions femtosecondes.

Le laser utilisé dans le cadre de ma thèse est le nouveau laser kilohertz (10 mJ en routine) du LOA ou « le laser de la salle rouge ». Comme toute chaîne laser à haute intensité, le laser de la salle rouge est bâti sur le même principe de technique dite « Chirped Pulse Amplification » résumée sous l'acronyme CPA et développée par G. Mourou et al (Strickland et Mourou, (**1985**)) mise au point tout d'abord pour les systèmes radars puis rapidement adaptée aux ondes lumineuses. La génération d'impulsions femtosecondes hautement énergétique se fait en deux étapes :

- *1ère étape :* la génération des impulsions femtosecondes (au moyen d'un oscillateur Ti-Sa typiquement capable de délivrer des impulsions de moins de 15 fs à un taux de répétition de 100 MHz, de puissance 250 mW).
- *2ème étape* **:** l'amplification grâce à un dispositif d'étirement et de compression.

En effet, pour amplifier une impulsion très faiblement énergétique à la sortie de l'oscillateur, il est tout d'abord nécessaire de l'étirer temporellement au moyen d'un dispositif type triplet de Offner pour obtenir une impulsion plus longue (typiquement de l'ordre de quelques centaines de picosecondes) qui pourra alors être amplifiée au moyen de lasers de pompe fortement énergétique ce qu'on appelle le pompage optique. Une fois amplifiée, l'impulsion énergétique est alors comprimée temporellement pour alors redevenir femtoseconde.Le schéma simpliste ci-dessous permet de résumer ces différentes étapes



Principe de la génération d'impulsions femtosecondes hautement énergétiques.

A la sortie d'un oscillateur, l'énergie des impulsions femtosecondes crées est bien souvent trop faible pour pouvoir être directement utilisée, notamment dans le cadre de l'interaction laser-matière. Il est donc nécessaire de les amplifier. Cependant, les intensités crêtes atteintes lors de cette étape peuvent être élevées et entraîner des effets non linéaires dans les matériaux traversés. Ces effets sont dus à la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité I (en W/cm^2):

$$n(z)=n_L + n_2 I(z)$$

avec n_L l'indice linéaire et n_2 l'indice non linéaire (en cm^2/W) et
z la longueur de matériau traversé.

On définit également à partir de là l'intégrale suivante B, qui représente la phase non linéaire caractérisant la distorsion du front d'onde de l'impulsion lors de la traversée d'un milieu non linéaire :

$$B=2\pi/\lambda \int n_2 I(z)dz \leq 2\pi/\lambda \; n_2 I(L)L$$

où λ est la longueur d'onde centrale de l'impulsion et L la longueur de matériau traversé.

Pour un faisceau spatialement gaussien, l'intensité sera donc nettement plus élevée au centre du faisceau que sur les bords et l'indice de réfraction vu par cette partie de l'onde sera donc d'autant plus important. Le matériau se comporte alors comme une lentille convergente (c'est le phénomène connu d'auto-focalisation) et cela peut conduire à la destruction du milieu amplificateur. On considère que ce type de problème commence à apparaître lorsque l'intégrale B devient supérieure à un radian environ. On ne peut donc pas extraire efficacement de l'énergie lors de l'amplification d'impulsions courtes sans endommager les matériaux traversés. Cela exige en effet d'approcher la saturation du gain des milieux amplificateurs, ce qui est impossible en impulsion courte car on atteint très rapidement une intensité trop élevée par rapport au seuil de dommage du milieu. Il faut alors diminuer la puissance crête et donc pour cela augmenter la durée des impulsions d'un facteur de 1000 à 10000 environ lors de l'amplification mais sans pour autant réduire la largeur du spectre si l'on désire retrouver en sortie de la chaîne une impulsion courte.

L'amplification au LOA se fait au moyen de cinq laser de pompe (quatre lasers de pompe de type JADE (Thalès) et un laser de type YLF). Il est important de refroidir le cristal lors de l'amplification de manière à compenser l'effet thermique provoquée par l'énergie des lasers de pompe servant à l'amplification. Après amplification, le faisceau est ensuite comprimé grâce à des réseaux mixtes. Le schéma suivant récapitule le principe de

fonctionnement du laser de la salle rouge « home made » du Laboratoire d'Optique Appliquée.

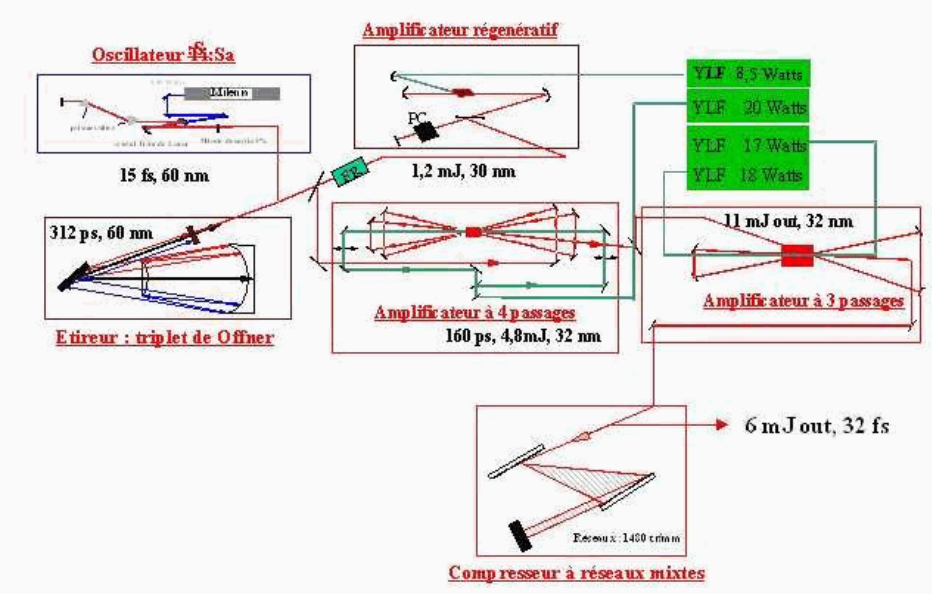


Schéma de fonctionnement de la salle ROUGE kilohertz du LOA.

Caractéristiques du laser de la salle rouge.

Le laser de la salle ROUGE du LOA occupe une surface d'environ 60 m^2 et est autonome, isolé des salles expérimentales. Ce laser a été mis en place par l'équipe ELF du LOA avec la collaboration d'industriels. Grâce à un système de lame séparatrice, le faisceau laser peut être réparti selon deux configurations : à savoir 100 % du faisceau pour une seule salle expérimentale ou un partage entre énergie entre les deux salles d'expérience nommées Bordeaux et Orange.

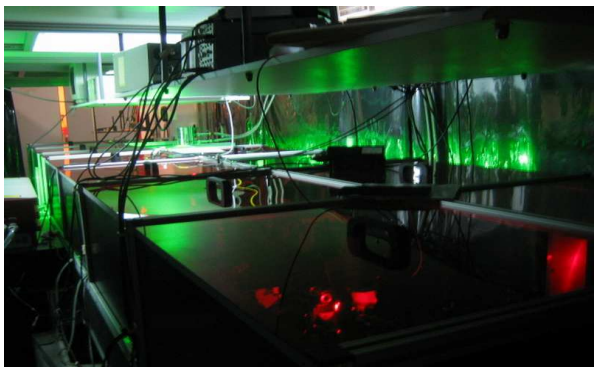


Photo du système laser kHz du LOA : le laser de la salle rouge.

Les caractéristiques du laser de la salle rouge sont les suivantes :

• un taux de répétition: **le kilohertz**

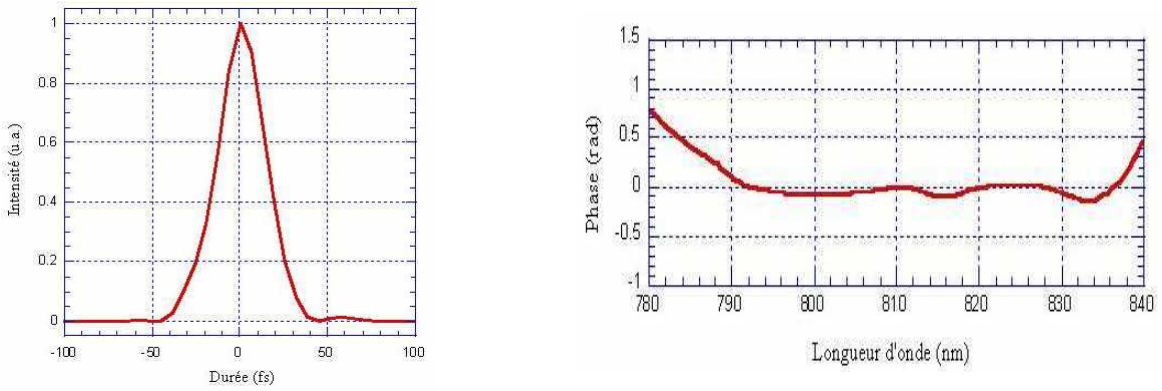
• une longueur d'onde centrale de **800 nm**

• une durée d'impulsion de l'ordre de **38 fs**

• une énergie de **10 mJ en routine.**

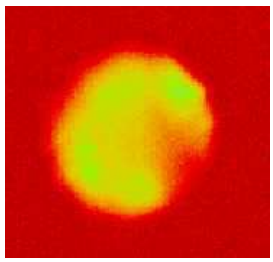
• une puissance crête de **290 GW.**

Les durée et phase de l'impulsion du laser de la salle rouge sont données par les spectres expérimentaux suivant :



Caractéristiques du faisceau laser de la salle ROUGE (données équipe ELF (LOA)).

La taille du faisceau en sortie après compression mesure 50 mm et est homogène spatialement comme le montre la visualisation ci-dessous.



Visualisation de la qualité spatiale de la tâche laser sur carte infrarouge.

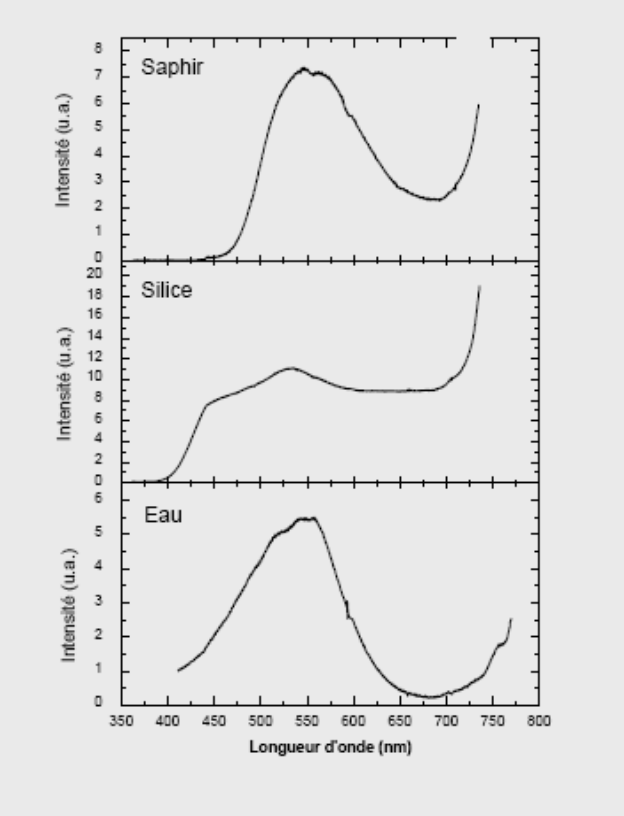
Cette nouvelle salle laser a été opérationnelle un an après le début de ma thèse.

Annexe III :

Réalisation expérimentale de l'amplificateur paramétrique optique du LOA.

Génération du continuum.

Un laser utilisé comme faisceau sonde, de part sa définition propre, ne peut détecter que des phénomènes visibles à sa longueur d'onde intrinsèque. L'avantage d'un continuum (créé par un processus d'automodulation de phase) est son large domaine spectral couvert, qui permet de balayer toute une série de processus accessibles à différentes longueurs d'onde avec le même faisceau d'analyse. Différents matériaux permettent de générer un continuum de lumière blanche après focalisation de quelques microjoules d'un laser pulsé femtoseconde : en particulier le saphir utilisé dans le cadre du montage réalisé au LOA.



Allure du continuum de lumière blanche suivant la nature du matériau utilisé.

Dans le cas du saphir, le spectre ne couvre pas les longueurs d'onde inférieures à 450 nm. La région la mieux couverte se situe entre 500 et 650 nm. La forte remontée allant vers 800 nm est due au faisceau résiduel à 790 nm servant à générer le continuum. Cette remontée est également présente dans les deux autres spectres. La génération d'un continuum de lumière blanche nécessite des intensités crêtes élevées, de l'ordre du GW par mm^2. Ce continuum dépend de la longueur du matériau traversé et pour des impulsions ultracourtes, de la qualité de la focalisation.

La génération de continuum est un paramètre très critique pour obtenir un OPA stable et spectralement « propre ».

Amplification paramétrique.

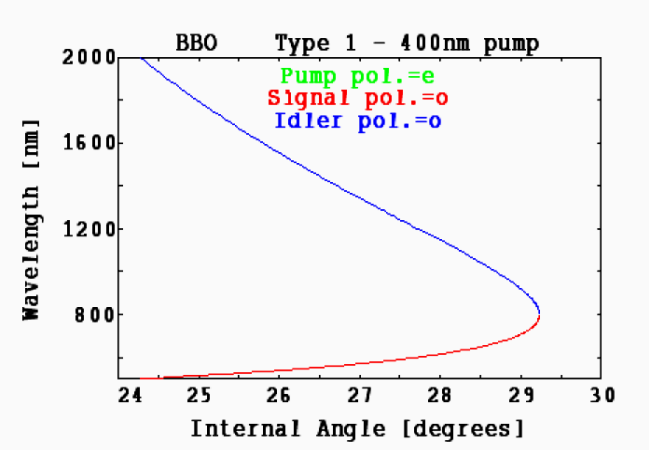
Les trajets optiques du continuum (qui présente un décalage temporel de fréquence important) et du faisceau de pompe doivent être égaux. Pour cela, on dispose d'une ligne à retard sur le trajet de la génération du continuum qui permettra ensuite d'ajuster la longueur d'onde de l'OPA. Pour des conditions optimales d'acceptance spectrale, la pompe rentre dans le cristal de BBO de type I (2mm, taillé à $\theta=29°$ et $\varphi=0°$) colinéairement au continuum de lumière blanche. Pour déterminer l'angle d'incidence de la pompe dans le cristal de BBO, il faut observer le cône de superfluorescence et faire varier l'angle d'incidence jusqu'à ce que toutes les composantes du spectre de superfluorescence se superposent. Le cône est ensuite superposé au continuum le plus précisément possible.

Pour optimiser sur l'amplification paramétrique, il est possible d'intervenir différents paramètres :

- la stabilité du continuum et sa focalisation
- le recouvrement spatial pompe et continuum (en faisant varier uniquement la hauteur de la pompe).
- la focalisation de la pompe.
- la ligne à retard entre la pompe et le continuum (en prenant soin que le déplacement de la ligne à retard ne modifie pas le continuum et donc le recouvrement spatial des faisceaux dans le cristal).

On obtient les différentes longueurs d'onde en bougeant très finement un angle du BBO grâce à un système que j'ai mis au point.

Comme le montre la figure ci-dessous, on obtient toutes les longueurs d'onde sur quelques degrés angulaires.



Angle d'accord de phase d'un cristal de BB0 dans les conditions expérimentales pour un faisceau de pompe à 400 nm.

Annexe IV :

Description de la ligne ID09B.

Description du chopper utilisé sur la ligne ID09B

Une des difficultés majeures lors des expériences pompe sonde réalisées sur les synchrotrons consiste à contrôler la structure de l'impulsion de rayons X arrivant sur l'échantillon. La fréquence des impulsions de rayons X dans le cas du mode 16-bunch à l' ESRF est de 5.7 MHz, ce qui est nettement plus élevé que la fréquence des lasers commerciaux classiques de taux de répétition typique à 1 kHz. Comme les impulsions laser et X doivent arriver synchronisées sur l'échantillon, la fréquence des rayons X doit être adaptée à celle du laser malgré les difficultés technologiques. La solution réside donc dans l'utilisation d'un chopper à grande vitesse de rotation juste avant l'échantillon là où l'efficacité du chopper sera la plus grande du fait de la petite taille du faisceau.

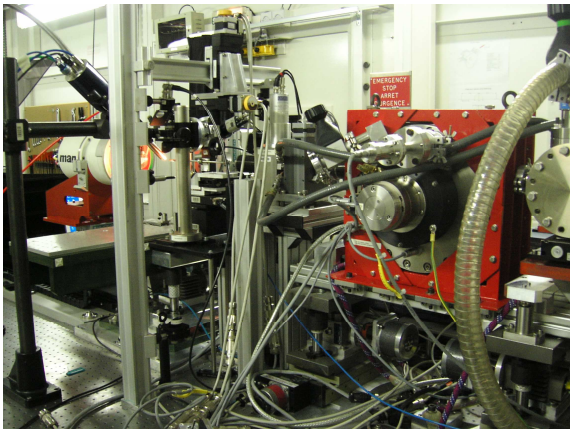
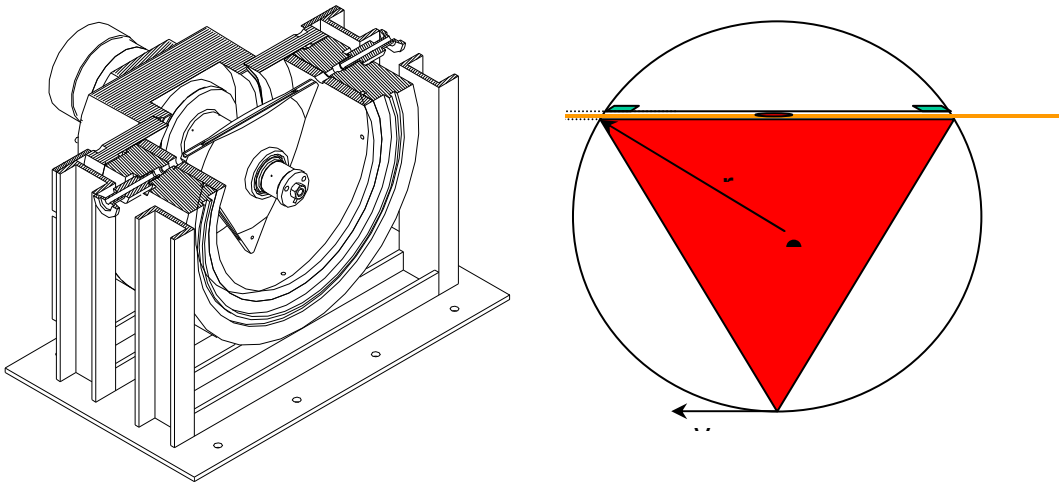


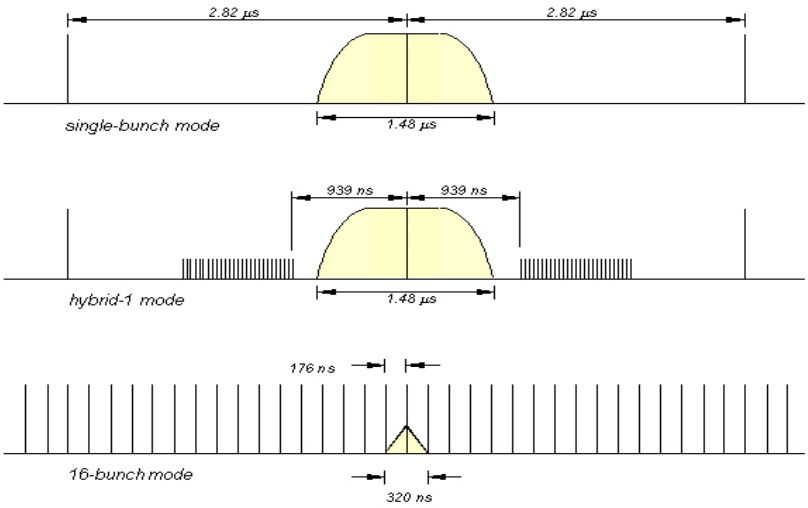
Photo du chopper utilisé sur la ligne ID09B.

Le chopper consiste en un rotor sous la forme d'un disque plat triangulaire en titanium qui a un canal coupé avec un tunnel le long d'un des côtés du triangle dessiné par Bernd Lindenau et Jürgen Räbiger de KFA-Jülich en collaboration avec l'équipe de la ligne ID09B. Le canal est recouvert à ses bouts par de petites plaques de tungstène qui réalise une fente à l'entrée et à la sortie du canal.



Présentation interne du chopper utilisé pour la sélection d'un pulse unique. (data M. Wulff, ID09, ESRF).

Quand le pulse est sélectionné, le tunnel est parallèle à la direction du faisceau. L'avantage de présenter un tunnel réside dans le fait que l'enveloppe du faisceau est coupée simultanément au dessus et en dessous ce qui réduit d'un facteur deux le temps d'ouverture comparativement à avoir le faisceau coupé par les arêtes d'un triangle sans tunnel. Le chopper sélectionne en continu des impulsions à 986.3 Hz. Ceci correspond a un pulse toutes les 1.014 ms. La section triangulaire du tunnel permet de contrôler le temps d'ouverture par déplacement complet du chopper par rapport au faisceau X. L'ouverture peut varier de 1.5 µs en mode single bunch et proche de 320 ns pour l'extraction d'un pulse dans le mode 16 – bunch.



Ouverture temporelle du chopper pour différents mode de remplissage de l'anneau. (http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID9/id9.html).

Les caractéristiques du chopper son résumées dans le tableau suivant :

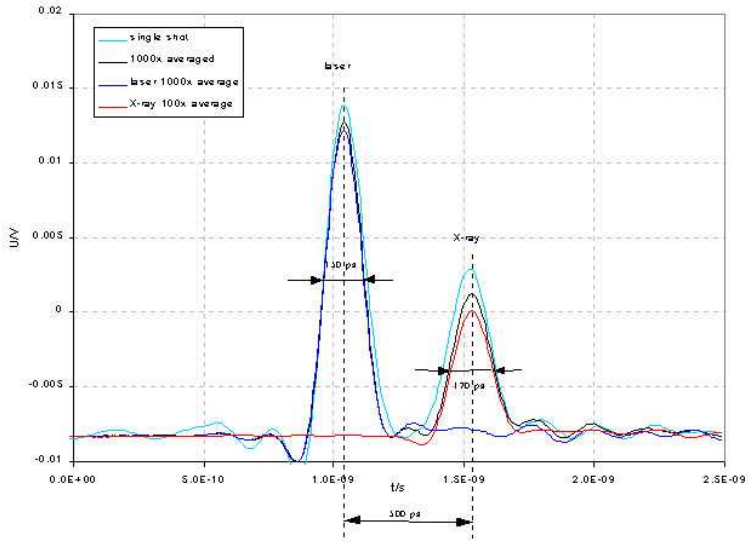
Longueur du tunnel (mm)	165.0
Rayon maximal (mm)	96.8
Fréquence de rotation minimale (Hz)	10.0
Fréquence de rotation maximale (Hz)	896.6
Largeur du tunnel (mm)	4.0
Temps d'ouverture minimal (sec)	0.1 x 10-6
Temps d'ouverture maximal (sec)	0.17 x 10-3
Jitter (sec); RMS	10 x 10-9

Caractéristique du chopper de la ligne ID09B (http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID9/id9.html).

Détermination expérimentale du délai absolu entre les impulsions X et laser.

Techniquement, la synchronisation entre le chopper mécanique, le pulse synchrotron et le pulse laser de telle manière à ce que le temps t=0 correspondant à l'interaction du laser avec l'échantillon doit être bien définie pour effectuer des mesures résolues en temps. L'ensemble est synchronisé sur la fréquence mère du synchrotron.

On utilise pour cela un détecteur GaAs sensible aux deux radiations pour la détermination absolue du délai temporelle entre le pulse X et le pulse laser. Sur un oscilloscope Tektronix, la trace des deux signaux peut être enregistrées avec une imprécision de 20 ps. On détermine ainsi par exemple sur l'écran de l'oscilloscope la position du faisceau de rayons X puis on visualise la position de l'impulsion laser et en jouant sur une ligne à retard, on cherche à superposer les deux positions respectives. La résolution du système détecteur – oscilloscope a une résolution temporelle de 60 ps.



Détection du pulse laser et du pulse X par la diode GaAs. Le zéro temporel peut être déterminé à 60 ps près (http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID9/id9.html).

Détection utilisée lors de nos expériences sur la ligne ID09B.

Le détecteur bidimensionnel (Mar CCD) utilisé est constitué d'une fine couche scintillante (40 mm de Gd_2O_2S:Tb) qui est connectée à un réseau de fibre optique. Les fibres guident la lumière scintillante vers une puce CCD de 2048 x 2048 pixels. La puce est refroidie à la température de –70 C afin de réduire le courant noir. La caméra est équipée d'un beamstop de 16 mm d'épaisseur qui est monté devant la fenêtre d'entrée en béryllium pour protéger la caméra du faisceau direct. La résolution temporelle est de 0.1 s et le temps de lecture est de 8 s.

La caméra est montée sur une unité de translation horizontale qui permet une variation de distance entre 50 et 600 mm.

Selon le type d'expérience de diffraction, un rayonnement mono ou polychromatique peut être utilisé. Cette technique a été utilisée pour observer les changements structuraux de processus chimiques ou biochimiques locaux apparaissant à une échelle de temps de 100 ps (Wulff (**1997**), (**2002**), (**2004**)).

Annexe V :
Diffusion diffuse.

La diffusion de rayons X par un réseau périodique 3D donne de la diffraction au nœud du réseau réciproque qui est la transformée de Fourier de l'arrangement périodique tridimensionnel des molécules dans le cristal.

Pour un ensemble de N cellules, l'intensité relative prend la forme suivante :

$$I(q) = A^*(q)A(q) = \Sigma_{n,n'} F_n^* F_{n'} \exp(-i\mathbf{q}.(r_{n'} - r_n))$$
$$= \Sigma_m N(m) \langle | \Sigma_j f_j \exp(-2i\pi.(hu_j+kv_j+lw_j))|^2 \rangle_n .\exp(-i\mathbf{q}.r_m)$$
$$= \Sigma_{n,m} (F_n^* F_{n+m}) \exp(-i\mathbf{q}.r_m)$$
$$= \Sigma_m N(m) \langle F_n^* F_{n+m} \rangle_n \exp(-i\mathbf{q}.r_m)$$

Comme les atomes dans un cristal possède des degrés de liberté, des déviations locales ΔF_n de la valeur moyenne du facteur de structure F peuvent apparaître dans une cellule unitaire n. Ce qui conduit à de la diffusion diffuse qui est localisée sur la transformée de Fourier de la fonction de corrélations spatiales entre les fluctuations.

Pour une cellule n donnée,

$F_n = \langle F \rangle + \Delta F_n$

D'où

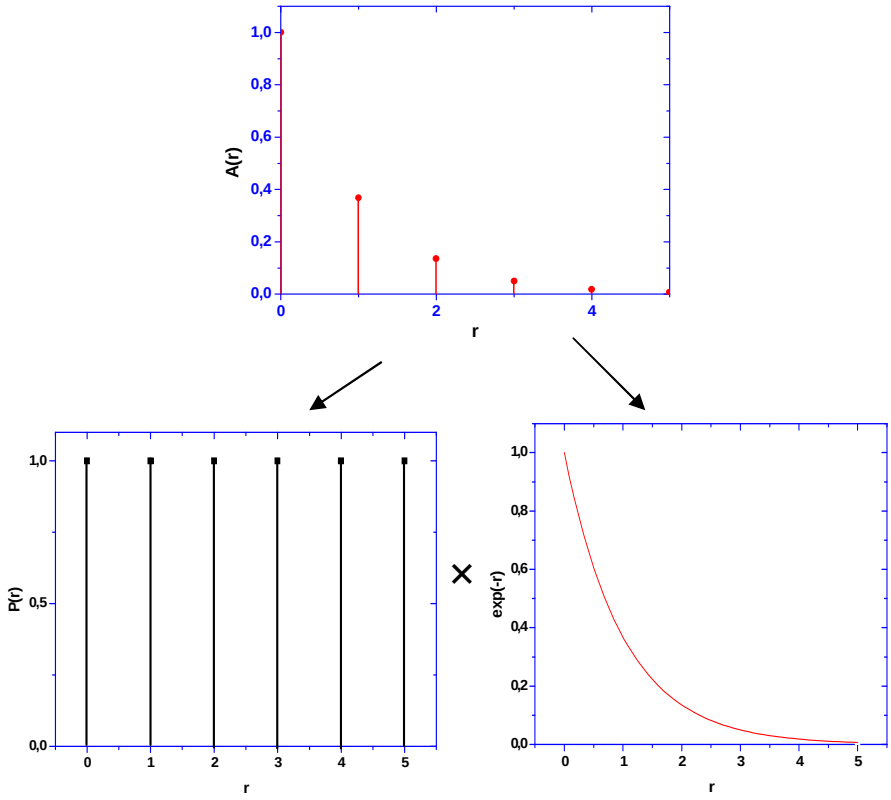
$$I(\mathbf{q}) = \underbrace{N^2 \left|\langle F \rangle\right|^2 \sum_{hkl} \left|\delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl})\right|^2}_{I_D(q)} + \underbrace{N' \sum_m \delta_{r_m=0} \left\langle \Delta F_n^* \Delta F_{n+m} \right\rangle e^{-i\mathbf{q}\,\mathbf{r}_m}}_{I_{DS}(q)}$$

L'expression de l'intensité peut en effet être divisée en deux termes : le premier terme d'intensité la plus forte correspond à la « diffraction de Bragg » et le second terme, beaucoup plus faible en terme d'intensité, correspond à l'intensité de « diffusion diffuse » et provient de la déviation (ΔF) du facteur de structure moyen F. L'intensité de diffusion diffuse peut s'écrire sous la forme :

$I_{DS}(q) = N^*.A(r)\, e^{-iq.r}$ avec N* constante

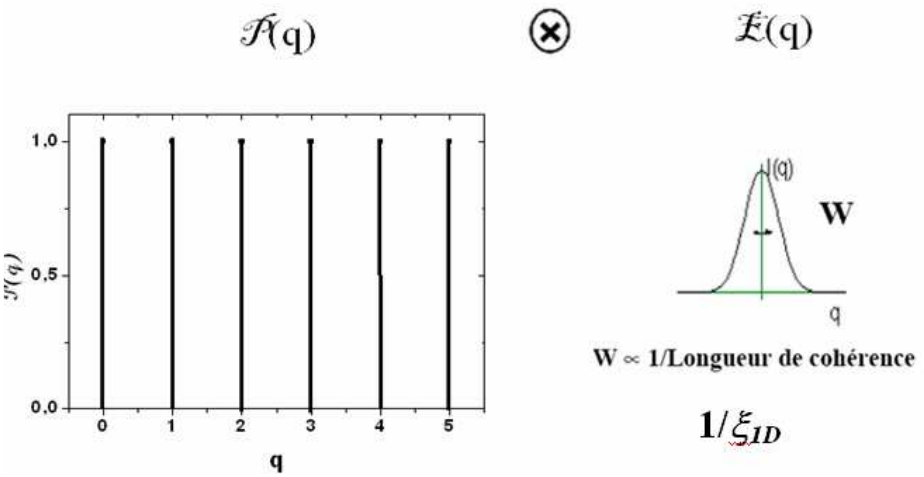
On cherche à déterminer l'allure de cette intensité de diffusion diffuse dans le réseau réciproque et on considère les corrélations dans une seule direction de l'espace dans l'espace réel.

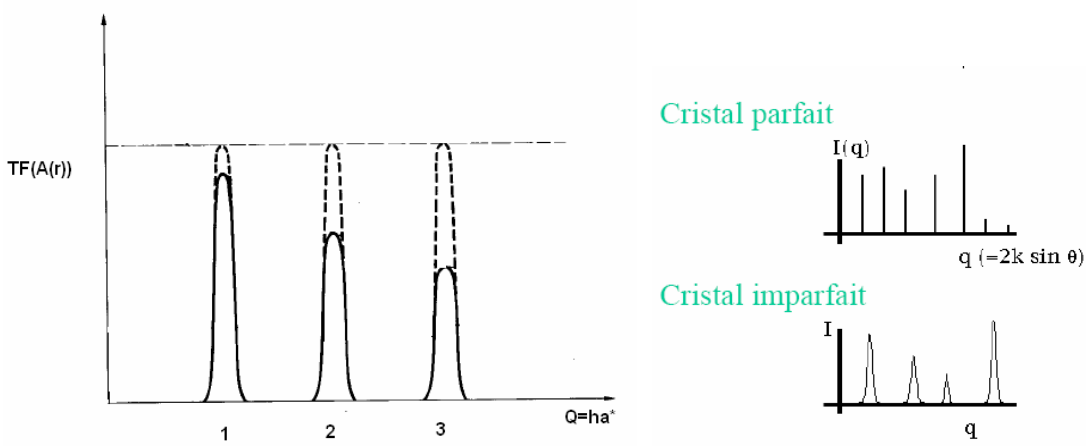
L'allure de la fonction A(r) est la combinaison d'une fonction type peigne P(r) et d'une fonction exponentielle décroissante exp(-r/ξ_{1D}).



En effectuant la transformée de Fourier de cette fonction A(r), on est amené à effectuer la transformée de Fourier du produit de fonctions P(r)×exp(-r/ξ_{1D}). Or la transformée de Fourier d'un produit correspond à la convolution des transformées de Fourier.

Ainsi TF(A(r))=$\mathscr{P}$(q) $\circledast$ $\mathscr{E}$(q).





q=h a*

L'origine des pertes de cohérence spatiale peut être due à des défauts, des effets de taille, des inhomogénéités, des effets thermiques des tensions internes et aussi à la résolution instrumentale. L'intensité donne donc des informations sur la structure de l'objet. La diffusion diffuse permet d'accéder à l'information de la corrélation à l'ordre local ce qui est une donnée importante dans le cadre de nos études.

Annexe VI :

Absorption de rayonnements.

Limites expérimentales et commentaires sur la source.

L'absorption par l'air est très importante pour les faisceaux de rayons X alors qu'à titre d'exemple comparatif un autre type de rayonnement, les neutrons, est très peu absorbés. Le tableau ci-dessous permet de comparer l'absorption des rayonnements X et neutroniques pour différents trajets dans l'air.

Trajet dans l'air	10cm	100 cm	10m	100m
% d'intensité restant (**rayons x**)	87%	25%	8.10-7%	0%
% d'intensité restant (**Neutrons**)	100%	99,5%	95%	62%

Absorption des rayonnements par l'air.

Les électrons peuvent céder une partie de leur énergie ou être absorbés par plusieurs types d'interaction: déplacement d'atomes, rupture de liaisons chimiques, excitations d'oscillations collectives de charges (plasmons) et de vibrations du réseau (phonons), excitation des niveaux électroniques superficiels (transition entre bande de valence et de conduction,...) ou de niveaux atomiques profond (ionisation), rayonnement de freinage (Brehmsstrahlung). L'importance relative de ces types d'interaction peut varier considérablement d'un matériau à l'autre et ne permet pas une formulation simple de l'absorption des électrons. Les modèles proposés ne sont applicables que dans une gamme restreinte d'énergie ou de Z. L'absorption est fréquemment introduite en ajoutant un terme imaginaire au potentiel d'interaction.

Le tableau ci-dessous permet de comparer l'ordre de grandeur des épaisseurs nécessaires pour absorber 99% du rayonnement incident pour divers éléments et les types de rayonnement qui nous intéressent en priorité.

Z-Élément (masse spécifique)	4-Be (1.84g/cm^3)	13-Al (2.70g/cm^3)	29-Cu (8.93g/cm^3)	82-Pb (11.3g/cm^3)
Rayons X Cu-Kα (1.54Å) Mo-Kα (0.71Å)	 16mm 83mm	 0.35mm 3.3mm	 0.10mm 0.10mm	 0.017mm 0.034mm
Électrons (0.037Å) à 100 kV	39 µm	42 µm	11 µm	0.6 µm

Atténuation de faisceaux de rayonnement en fonction de la nature du matériau utilisé.

D'après ce tableau, il apparaît clairement que le plomb constitue un bon absorbeur des rayons produits lors de l'interaction laser-matière et donc un bon moyen s'il est placé de manière judicieuse de réduire le bruit susceptible de perturber la qualité des mesures de diffraction X réalisées au LOA. Une couche de téflon permet également d'avoir un effet pour absorber aussi une partie des électrons émis par la source. Le parcours des électrons de 2 MeV environ, dans un milieu de densité proche de 1 comme l'eau, le téflon ou les tissus humains, est de l'ordre de 1 cm. La dose qui varie en fonction de la profondeur passe par un maximum à 0,4 cm. Le téflon $(C_2F_4)_n$, qui est un tétrafluoroéthylène, se décompose partiellement sous irradiation en libérant notamment un gaz, le fluor.

VII : Application de la stratégie de passage entre les deux sources pour quelques raies intenses du TTF-CA.

			2théta Cu	2théta Fe	Δφ
2	1	-1	26,8879	33,9715	134,5418
-2	-1	1	26,8879	33,9715	134,5418
2	-1	-1	26,8879	33,9715	134,5418
-2	1	1	26,8879	33,9715	134,5418
2	1	-2	28,133	35,5639	134,71545
2	-1	-2	28,133	35,5639	134,71545
-2	1	2	28,133	35,5639	134,71545
-2	-1	2	28,133	35,5639	134,71545
1	0	5	35,2443	44,7166	135,73615
-1	0	-5	35,2443	44,7166	135,73615
2	1	1	28,6451	36,2196	134,78725
2	-1	1	28,6451	36,2196	134,78725
-2	1	-1	28,6451	36,2196	134,78725
-2	-1	-1	28,6451	36,2196	134,78725
-1	0	7	43,7711	55,8575	137,0432
1	0	-7	43,7711	55,8575	137,0432
-1	0	-7	47,7703	61,1642	137,69695
1	0	7	47,7703	61,1642	137,69695
4	-2	-2	55,4188	71,5025	139,04185
-4	2	2	55,4188	71,5025	139,04185
-4	-2	2	55,4188	71,5025	139,04185
4	2	-2	55,4188	71,5025	139,04185
-1	1	6	39,4193	50,1453	136,363
1	-1	-6	39,4193	50,1453	136,363
1	1	-6	39,4193	50,1453	136,363
-1	-1	6	39,4193	50,1453	136,363
2	0	-2	25,5344	32,2435	134,35455
-2	0	2	25,5344	32,2435	134,35455
3	0	-5	44,7626	57,1677	137,20255
-3	0	5	44,7626	57,1677	137,20255
0	2	-2	26,4649	33,4311	134,4831
0	-2	2	26,4649	33,4311	134,4831
0	-2	-2	26,4649	33,4311	134,4831
0	2	2	26,4649	33,4311	134,4831
2	0	2	29,1024	36,8056	134,8516
-2	0	-2	29,1024	36,8056	134,8516
4	-1	0	51,441	66,0914	138,3252
-4	1	0	51,441	66,0914	138,3252
4	1	0	51,441	66,0914	138,3252
-4	-1	0	51,441	66,0914	138,3252
2	0	0	24,3634	30,7508	134,1937
-2	0	0	24,3634	30,7508	134,1937
4	0	-4	52,4607	67,471	138,50515
-4	0	4	52,4607	67,471	138,50515
2	3	0	43,3888	55,3532	136,9822
2	-3	0	43,3888	55,3532	136,9822

Bibliographie

A, B

-Adachi S., Nozawa S., Tazaki R., Takahashi J., Itatani J., Daimon M., Mori T., Sawa H., Kawata H., Sato T., Tomita A., Chollet M., Guérin L., Collet E., Cailleau H., Koshihara S., *Journal of Physics: Conference Series* (2005).

-Albert O., thèse (1996).

-Aoyagi S., Kato K., Ota A., Yamochi H., Saito G., Suematsu H., Sakata M., Takata M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3670

-Bechgaard K., Jacobsen C. S., Mortensen K., Pedersen H. J., Thorup N., *Solid State Commun.* **33** 1119 (1980).

-Bonhommeau S. et al., *Angewandte Chemie* **117** (2005) 4137-4141.

-Bonhommeau S. et al., *Angewandte Chemie Int. Ed.* **44** (2005) 2-5.

-Boschetto D., "Etude par spectroscopie visible et diffraction X résolue en temps de phonons optiques cohérents", thèse (2004).

-Boschetto D., Gamaly E.G., Rode A.V., Glijer D., Garl T., Albert O., Rousse A., Etchepare J., High-Power *Laser Ablation VI.* Ed by Phipps C.R. Proc of the SPIE, Vol **6261**, pp. (2006).

-Boukheddaden K., Shteto I, Hôo B., Varret F., *Phys. Rev. B.*, 2000, **62**, 14796.

- Boukheddaden K., Shteto I, Hôo B., Varret F., *Phys. Rev. B.*, 2000, **62**, 14806.

-Bousseksou A., Nasser J., Linares J., and Varret F., *J. Phys I France 2*, 1381 (1992).

-Bousseksou A., Varret F. and Nasser. J, *J. Phys. I* France **3** (1993) 1463-1473**.**

-Bousseksou A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed*. **44** (2005) 2-5. (VIP paper, Cover picture article).

-Bousseksou A.et al., *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 107205.

-Brozek-Pluska B., Glijer D., Hallou A., Malka V. and Gauduel Y., *Radiation Physics and Chemistry* **72** (2005) 149-157.

-Buron – Le Cointe et al., *Phys Rev B*, 2003, 68, 064103.

-Buron-Le Cointe M., Collet E.,. Lemée-Cailleau M.H, Cailleau H., Ravy S., Bérar J.F., Rouzière S. and Elkaïm E., Phys. Rev. Lett. **96**, 205503 (2006).

-Buron-Le Cointe M., Habilitation à Diriger des Recherches (2005).

- Buschmann M., Notes de cours de physique statistique M. Buschmann.

C

-Cambi L., Gagnasso A., *Atti. Accad. Naz. Lincei* 1931, **13**, 809.

-Capes L., Létard J-F., Kahn O., *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2246.

-Cavalleri A., Cs. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 018149 (2001).

-Cavalleri A., Siders C. W., Sokolowski-Tinten K., Toth C., Blome C., Squier J. A., von der Linde D., Barty C. P. J. and Wilson K. R., *Opt. Photonics News* 12, **29** (2001).

-Chastanet G., thèse Université de Bordeaux 1 (2002).

-Chollet M., Guérin L., Uchida N., Fukaya S., Shimoda H., Ishikawa T., Matsuda K., Hasagawa T., Ota A., Yamochi H., Saito G., Tazaki R., Adachi S., Koshihara S., *Science*, **307,** (2005) 86.

-Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K., and Bürgi H.S., *Angew. Chem. Int. Ed*. **42**, 3825 (2003).

-Chernyshov D., Bürgi H.S., Hostettler M. and Törnroos K., *Phys. Rev. B* **70**, 094116 (2004).

-Clay R. T., Mazumbar S., Campbell D. K., *Phys. Rev. B* 2003 **67** 115121.

-Collet E., M.H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, S. Ravy, T. Luty, J.F. Bérar, P. Czarnecki and N. Karl, Europhysics Letters ***57**, 67-73 (2002).*

-Collet E., Lemée-Cailleau M. H., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Wulff M., Luty T., Koshihara S., Meyer M., Toupet L., Rabiller P. and Techert S., Science ***300**, 612 (2003).*

-Collet E., Habilitation à Diriger des Recherches (2005).

-Collet E., Buron-Le Cointe M. and Cailleau H., *J. Phys. Soc. Jpn.,* Vol. **75**, 1, (2006).

-Collet E., Hebert J., Guérin L., Glijer D., Buron-Le Cointe M., Tomita A., Sato T., Moisan N., Trzop E., Chollet M., Adachi S., Cailleau H., Koshihara S., submitted Nature.

-Coppens P., Vorontsov I, Graber T., Gembicky M., Kovalevsky A. Y., *Act. Cryst. 1*, 2005, **61**, 162.

D, E, F

-DeCamp M.F., Reis D.A., et al., *Phys. Rev. B*, **64**, 92301 (1-3) (2001).

-Desaix A., Roubeau O., Jeftic J., Haasnoot J.G., Boukheddaden K., Codjovi E., Linares J., Noguès M. and Varret F., *Eur. Phys. J.* B **6**, 183-193 (1998).

-Descurtins. S, P. Gütlich, et al., *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).

-Drozdova O., Yakushi K., Ota A., Yamochi H., Saito G., *Synth. Met.* 2003, **133**, 277

-Drozdova O, Yakushi K., Yamamoto K., Ota A., Yamochi H., Saito G., Tashiro H., Tanner D., *Phys. Rev. B*, **70**, 0751107 (2004).

- Ehrenfest et al., *Proc.Acad.Sci.Amst*. 36 (1933), 153.

-Enachescu C., Oetliker U., and Hauser A., *J. Phys. Chem. B* **106**, 9540 (2002).

-Ewald A.H., Martin R.L., Ross I.G., White A.H., *Proc. Roy. Soc. A.* 1964, **280**, 235.

-Freysz E., Montant S. Létard S., Létard J.F., *Chem. Phys. Lett.* **394**, 318 (2004).

G

-Geis A., Bouriau M., Plech A., Schotte F., Techert S., Trommsdroff H.P., Wulff M. and Block D., J. Lum. 94-95, ***493** (2001).*

-Glijer D. et al., *in preparation.*

-Guérin L., Huby. N., Collet E., Toupet L., Ameline J.C., Cailleau H., Roisnel T., Tanaka K., *Journal of Physics: Conference Series* (2005).

-Guérin L., Glijer D., Moisan N., Lorenc M., Buron-Le Cointe M., Collet E., Cailleau H., Ota A., Saito G., Shao X., Yamochi H., Chollet M., Onda K., Ishikawa T., Koshihara S., *Journal of Physics: Conference Series* **21**, 149-154 (2005).

-Guérin L., Collet E., Lemée-Cailleau M. H., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Plech A., Wulff M., Koshihara S. and Luty T., *Special Issue of Chem. Phys.* , "Ultrafast Science with X-rays and Electrons", *Chem. Phys.* **299**/2-3, 163-170 (2004).

-Guinier A., *Ann. Phys. 13* (1939) 161.

-Gütlich P., A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1994**, 33, 2024.

-Gütlich P. and Goodwin H.A. editors '*Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*', (Springer, New York, 2004).

H

-Hase M., Kitajima M., Nakashima S., Mizoguchi K., **88**, 067401, 2002

-Hase M., Ishioka K., Demsar J., Ushida K., Kitajima M., **71**, 184301, 2005

-Hasegawa T., thèse, Tokyo Institute of Technology, (2004).

-Hauser A. et al., *Chem. Phys. Letters* **1986** 124 543.

-Hauser A., Gutlich P. and Spiering H., *Inorg. Chem.*, **25**. 4245 (1986).

-Hauser A. et al., *J. Chem. Phys.* **94**, 2741 (1991).

-Hirsch J. E., D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **50** 1168 1983.

-Hosaka N., H. Tachibana, N. Shiga, M. Matsumoto, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **82** 1672 (1999).

-Hubbard J. et al., *Phys. Rev. B* **17** (1978) 494.

-Huby N., Guérin L., Collet E., Toupet L., Ameline J.C., Cailleau H., Roisnel T., Tayagaki T. Tanaka K. *Phys. Rev. B* **69**, 020101(R) (2004).

-Hunsche. S et al., *Phys. Rev. Lett*. 75, 1815-1818 (**1995**)

I, J, K

-Ichiyanagi K., Hebert J., Toupet L., Cailleau H., Guionneau P., Létard J-F, Collet E., Rapid com, *Phys. Rev. B*, **73**, 060408(R) (2006).

-Ihee H., Lorenc M., Kim T. K.,. Kong Q. Y, Cammarata M., Lee J. H., Bratos S., Wulff M., *Science, Science Express* (2005).

-Ishiguro T., K. Yamaji, G. Saito, Eds., *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Ed. 2 1998

-Iwai S., Tanaka S., Fujinuma K., Kishida H., Okamoto H., and Tokura Y., *Phys. Rev. Lett*. **88**, 057402 (2002).

- Iwai S. et al., *Phys. Rev. Lett*. **96**, 057403 (2006).

-Jacobsen C.S., Torrance J.B., *J. Chem. Phys.* **78** 112 (1983).

-Jakobi R., Spiering H., and Gütlich P., *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 267 (1992).

-Jerome D., H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **51** 293 (2002).

-Kapteyen H. C. and Ditmire T., *Nature* **420,** 467 (2002).

-Karutz F. O. , J. U. von Schutz, H. Wachtel, H. C. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **81** 140 (1998).

-Katz B. A., Strousse C. E., *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 6214.

-Kawamoto T., Moritomo Y., Abe S., *J. Phys. Soc. Jap.*, **73**, 3471, 2004.

-Kondo J. and K. Yamaji, *J. Phys. Soc. Jpn*. **43** (1978) 424.

- König E., *Prog. Inorg. Chem*. **1987**, 35, 527.

-Koshihara S., Tokura Y., Mitani T., Saito G. and Koda T., Phys. Rev. B ***42**, 6853 (1990).*

-Koshihara S., Y. Tokura, Takeda K., Koda T., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1148 (1992).

-Koshihara S., Tokura Y., Sarukura N., Koda T., Takeda K., *Synthetic Metals* **70** 1225 (1995).

-Koshihara S., Optical *Properties of Low Dimensionnal Materials*, T. Ogawa, Y. Kanemitsu, Eds (World Scientific, Singapore, 1998) vol 2 chap 3.

-Koshihara S., Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, T. Luty; *J. Phys Chem B* **103** 2592 (1999).

- Kossel V.W. (1935), Annalen der Physik **23**: 677-704.

-Kovalevski, A. Bagley K. A., Cole J. M., Copens P., *J. am. Chem. Soc*., 2002, **124** , 9241

-Kusz J., Spiering H., and Gütlich P., *J. Appl. Cryst.* **33**, 201 (2000).

-Kusz J., Spiering H., and Gütlich P., *J. Appl. Cryst.* **34**, 229 (2001).

-Kutz J., Schollmeyer D., Spiering H., Gütlich, *App. Cryst.*, 2005, **38**, 528.

L

- Landau L.D. and Lifshitz. E.M., *Statistical Physics. Pergamon Press*, London (1958).

-Larsson J., Chang Z. et al., *Optics Letters* **22** (13) (1997), 1012-1014.

-Larsson J., Heimann P. A., et al., *Applied Physics A* **66** (1998), 587-591.

-Le Cointe M., M.H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K.H. Kraft and N. Karl, Phys. Rev. B ***51** 3374 (1995).*

-Lee P. A., T, M. Rice, and R. A. Klemm, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2984.

-Lemée-Cailleau M-H. et al., *Phys. Rev. Lett*. **79**, 1690 (1997).

- Létard J-F, Guionneau P., Nguyen O., Costa JS., Marcen S., Chastanet G., Marchivie M. and Goux-Capes L., *Chem. Eur. J*. **2005**, 11, 4582-4589.

- Létard J-F. et al., *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 165-182.

-Liu X., Moritomo Y., Ichida M., Nakamura A., Kojima N., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 1267 (2000).

-Luty T., *Relaxations of Excited States and Photo-Induced Phase Transitions*, *Springer Series in solid State Sciences* **124**, K. Nasu (Ed.) Springer-Verlag142-150(1997).

-Luty T., H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M.H. Lemée-Cailleau, M. Buron, N. Nagaoasa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz and B. Ouladdiaf, *Europhysics Letters* **59**(4) 619-625 (2002).

M

-Marchivie M., Guionneau P., J.A.K. Howard, Chastanet G., Létard J-F., Goeta A.E, and Chasseau D., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 194 (2002).

-Marchivie M., Guionneau P., Létard J-F. and Chasseau D., *Acta Cryst.* (**2003**). B 59, 479-486).

-Marchivie M.,thèse Université de Bordeaux 1 (2003).

-Matouzenko G. et al, *Inorg.Chem.* 1997, **36**, 2975-2981.

-Matouzenko G. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006,** 2671–2682**.**

-Matsui H. et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70,** 2501, 2001.

-Mayerle J.J., J.B. Torrance, J.I. Crowley, *Acta Cryst. B* **35**, 2988 (1979).

-Mazumbar S., R. T. Clay, D. K. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2067, 1985.

-Mazumbar S. et al. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1522, 1999.

-Mazumbar S., R. T. Clay, D. K. Campbell, *Phys Rev B* **62**, 13400, 2000.

-Mikami M., Konno M., Saito Y., *Acta Cryst. B* **36**, 275 (1980).

-Mitani T., Kaneko Y, Tanuma S., Tokura Y, Koda T., Saito G., *Phys Rev.B.*, 1987, **35**, 427.

-Monceau P., F. Ya. Nad, S. Brazovski, *Phys. Rev. Lett.* **86** 4080 (2001).

-Müller E.W., Spiering H., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.

N

-Nagaosa N. et al, *J. Phys. Soc. Japan* **55** 2754 (1986).

-Nasu K., *Relaxation of Excited States and Photo-induced Structural Phase Transitions, ed. K. Nasu, Vol. 124 of Springer Series in Solid State Sciences (Springer, Berlin, 1997).*

-Nasu K., Ed., *Photoinduced Phase Transition* (World Scientific, Singapore, 1998) chap 1.

-Nasu K., H. Ping, H. Mizouchi, *J. Phys. Condens. Matter* **13** 693 (2001).

-Nasu K. (Ed) *'Photoinduced phase transitions'*, World Scientific Publishing, Singapore, (2005).

-Nelson K. A., *Science* **286**, 1310 (1999).

-Neutze R., Wouts R., Techert S., Davidsson J., Kocsis M., Kirrander A., SchotteandF., Wulff M., *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 195508.

-Nishino M., Bokkheddaden K., Miyashita S. and Varret F., *Journal of Physics: Conference Series* 21**,** 61-66 (2005).

O

-Ogasawara et al., *Phys. Rev. B* **68**, 180407, 2003.

-Ogawa Y., Koshihara S., Koshino K., Ogawa T., Urano C., and Takagi H., *Phys. Rev. Lett*. **84**, 3181 (2000).

-Ogawa T., *Phase Transitions* vol. **74** (2001), p. 93.

-Ogawa T., *J. Phys. Cond. Mat. Vol*. **16** (2004)).

-Ogawa T, *Proc. Of the XVII International School on Physics and Chemistry of Condensed Matter and V International Symposium on Physics in Material Science: Materials in Transition (*Ludwik Dobrzynski and Krystyna Perzynska, Bialowieza, Poland, 2005*).*

-Okamoto H., T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Kamatsu, Y.Iwasa, T. Koda and G.Saito, *Phys. Rev. B* **43**, 8224 (1991).

-Okamoto K, Nagai K., Miyawaki J., Kondoh H., Ohta T., *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **371**, 707.

-Okamoto H., Ishige Y., Tanaka S., Kishida H., Iwai S., Tokura Y., *Phys. Rev. B.*, **70**, 165202 (2004).

-Onda K., Ishikawa T., Chollet M, Shao X., Yamochi H., Saito G., Koshihara S., *Journal of Physics: Conference Series* (2005).

-Ota A., Yamochi H., Saito G., *J. of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 2600 – 2602.

-Ota A., Yamochi H., Saito G., *Synthetic Metals*, 135-136 (2003) 643-644.

-Ould Moussa N., Trzop E., Zein S., Molnar G., Gaspar A.B., Collet E., Buron-Lecointe M., Real J.A., Borshch S., Tanaka K., Cailleau H. and Bousseksou A., *Phys. Rev. B* **2006** submitted.

-Ovchinnikov A. A., *Sov. Phys. JETP* **37** (1973) 176.

P, Q, R, S

-Penc K., F. Mila, *Phys. Rev B* **49**, 9670 1994.

- Preston G.D., *Philos. Mag.* 26 (1938) 855.

-Ravy S., Habilitation à Diriger des Recherches, 2002.

-Romstedt H., Hauser A., and Spiering H., *J. Chem Solids* **59**, 265 (1998).

-Rousse et al., *Physical Review*, **E 50**, 2200, 1994.

-Rousse A., Rischel Ch., Gauthier J.C., *Rev. Mod. Phys.***73** (1), 17-31 (2001) (1).

-Rousse A., C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, D. Hulin, *Nature* **410**, 65-68 (2001).

-Rousse A., Habilitation à Diriger des Recherches (2004).

-Saito K., Ikeuchi S., Ota A., Yamochi H., Saito G, *Chem. Phys. Lett*, 2005, **401**, 76.

-Sakai O., Ishii M., Ogawa T. and. Koshino K, *J. Phys. Soc. Jpn*. **71**, 2052 (2002).

-Schmeltzer D., A. Bishop, *Phys Rev. B* **59** 4541 (1999).

-Schotte F., Lim M., Jackson T.A., Smirnov A.V., Soman J., Olson J.S., Phillips J.N., Wulff M., Anfinrud P.A., *Science* **300**, 1944 (2003).

-Schulz H. J. et al., *Int. Mod. Phys. B* 5 **57** 1991.

-Seo H., H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn*, **66** 1240 1997.

-Seo H., M. Kuwabara, and M. Ogata, *J. Phys. IV France* **12** (2002) Pr9-205.

-Siders C.W., A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty, *Science* **286**, 1340-1342 (1999).

-Shimizu Y., K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett*. **91** 107001 (2003).

-Slichter C. P., Drickamer H. G., *J. Chem. Phys*. 1972, **56**, 2142.

-Sokolowski-Tinten K., Blome C., Dietrich C., Tarasevitch A., Horn von Hoegen M., von der Linde D., Cavalleri A., Squier J. and Kammler M., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225701 (2001).

-Sokolowski-Tinten K., Blome C., Blums J., Cavallerri A., Dietrich C., Tarasevitch A., Uschmann I., Forster E., Kammler M., Horn von Hoegen M. and von der Linde D., *Nature* **422**, 287 (2003).

-Schoenlein R. W., Chattopadhyay S., Chong H. H. W., Glover T. E., Heimann P. A., Shank C. V., Zholents A. A., and Zolotorev M. S., *Science* **287**, 2237 (2000).

-Spiering H. et al., *Chem. Phys.* **68**, 65 (1982).

-Spiering H. et al., *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190-192, **629**.

- Spiering H.(1), « Spin Crossover in Transition Metal Compounds III », Interaction élastique, Springer.

-Strickland D. et G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses. Optics com*. **56** 219-221, 1995.

-Suzuki T., Sakamati T., Tanimura K., Koshihara S., Tokura Y., *Phys. Rev. B* **60** 6191 (1999).

T, U, V, W, X, Y, Z

-Tanimura, I. Akimoto, *J. Lumin.* 94-95, **483** 2001.

-Tanimura, K. Nasu, Ed., *Photoinduced Phase Transition* (World Scientific, Singapore,2004) chap 2.

-Tanimura K., *Phys. Rev. B* **70**, 144112 (2004).

-Techert S., F. Schotte, M. Wulff, *Phys. Rev. Lett*. **86**, 2030 (2001).

-Tokura Y., Koda T., Mitani T., Saito G., *Solid State Comm.* **43** 757 (1982).

-Torrance J.B. et al, *Phys.Rev.Lett.* **46**(4) 253 (1981)).

-Uchida N, Koshihara S, Ishikawa T, Ota A, Fukaya S, Chollet M, Yamochi H and Saito G, 2004, *J.Phys. IV France* **114** 143-145.

-Wiehl. L, Kiel G., Köhler C.P, Spiering H., Gütlich P., *Inorg. Chem*. **1986**, 25, 1565.

-Wulff M., F. Schotte, G. Naylor, D. Bourgeois, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys*. A398, **69** (1997).

-Wulff M., Plech A, Eybert L., Randler R., Schotte F. and Anfinrud P., *Faraday Discuss*. 122,13 (2002).

-Wulff M. et al., Time-resolved diffraction from small molecules in solution,"Femtochemistry and Femtobiology", 337-348, ed. M. Martin & J.T.Hynes, Elsevier2004.

-Zeiger, H. J. et al. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys. Rev. B* **45**, 768–778 (1992).

Ouvrages et revues

-« Des progrès sur la voie du laser à rayons X » *Images de la Physique* 1987.

-« Les lasers ultra-rapides », *La Recherche*, **187**, 432, 1987, Migus A., Antonetti A. Orzag A.

- O. Français, groupe ESIEE, notion d'électronique (2004).

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Radiation Physics and Chemistry 72 (2005) 149–157
Radiation Physics and Chemistry
www.elsevier.com/locate/radphyschem

Direct observation of elementary radical events:low- and high-energy radiation femtochemistry in solutions

Beata Brozek-Pluska[b], David Gliger, Abdeslem Hallou[a], Victor Malka, Yann A. Gauduel[a,*]

[a]Laboratoire d'Optique Appliquée, CNRS UMR 7639, Ecole Polytechnique—ENS Techniques Avancées, 91761 Palaiseau Cedex, France
[b]Institute of Applied Radiation Chemistry, Technical University of Łódź, 15 Wróblewskiego Street, 93-590 Łódź, Poland

Received 14 November 2003; accepted 7 June 2004

Abstract

The fundamental importance of understanding the primary effects of ionizing radiations in liquid phase and solutions is emphasized in fields such as electron transfer reactions, radical chemistry and radiobiology. With the advent of ultrashort optical pulses and powerful laser systems (TW lasers), ultrafast spectroscopic investigations might conjecture the direct observation of primary events induced by low-energy (photons) and high-energy (relativistic electrons) radiations. The different points discussed in this paper concern the investigation of short-time solvent caging effects on elementary radical reactions in homogeneous liquid phase and nascent spurs.
© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Femtochemistry; Transient pairs; Hydroxyl radical; Aqueous media; Ultrashort electron bunch; Femtolysis

1. Introduction

With the advances in the generation of tunable ultrashort optical pulses and high-time resolution spectroscopies (Diels and Rudolph, 1996), the course of elementary redox reactions may be observable on the time scale of molecular motion (Zewail, 1994; Simon, 1994; Zhong and Zewail, 1999). In liquid environments, electron solvation processes and time-dependent solute–solvent couplings that assist or impede ultrafast charge-transfer processes are attracting growing experimental and theoretical interest for chemical physics and biochemistry (Migus et al., 1987; Gauduel et al., 1988, 1990, 1995, 1998, 2000, 2003; Gauduel, 1994, 1999; Gauduel and Rossky, 1994; Gauduel and Borgis, 1996; Gauduel and Gelabert, 2000; Goulet et al., 1990; Ferradini and Jay-Gerin, 1991; Goulet and Jay-Gerin, 1992; Rossky and Simon, 1994; Schwartz and Rossky, 1994; Sheu and Rossky, 1996; Kloepfer et al., 2000; Barthel et al., 2001; Yang et al., 2001; Barzykin et al., 2002). A thorough knowledge of the elementary phenomena that govern redox and radical reactions require the real-time observation of fluctuating states at a potential energy surface crossing zone that couples the coordinates of a charge-transfer reaction with electronic configurations of solvent molecules. The major aspects of this contribution concern the investigation of elementary radical processes in the prethermal regime. This innovating domain concerns low- and high-energy radiation femtochemistry.

*Corresponding author. Tel.:+33 1 69 31 97 26; fax: +33 1 69 31 99 96.
E-mail address: yann.gauduel@ensta.fr (Y.A. Gauduel).

0969-806X/$ - see front matter © 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.radphyschem.2004.06.014

2. Results and discussion

2.1. Low-energy radiation femtochemistry (LERF): investigation of short-time water caging

Thc fcmtochcmistry of clcctrolytc solutions offcrs thc opportunity to movc forward somc dircct obscrvation of clcmcntary oxidation–rcduction rcactions with chargcd rcactants (Fig. 1). Indccd, thc short-timc dynamics of chargc-transfcr proccsscs bctwccn an clcctron donor (Y) and a cationic acccptor (X^+) can bc influcnccd by noncquilibrium clcctronic configurations taking placc in solvcnt-bridgcd ion pairs configurations (Biakov ct al., 1971; Bclch ct al., 1986; Ciccotti ct al., 1990; Rcy and Guardia, 1992). Whcn solutc–solvcnt caging cffccts arc strong, carly cagc back gcminatc rccombination may occur [Eq. (1)]. This is thc casc with transicnt chargc-transfcr-to-solvcnt statcs of aquccous halidc ions Y (Blandamcr and Fox, 1970; Sprik ct al., 1990; Shcu and Rossky, 1993).

Following a two-photon cxcitation of hydratcd chloridc or hydroxyl ions (H_2O/YNa=18, Y=Cl or OH) with fcmtosccond UV pulscs (λ_{pump}=310 nm, $E_{cxcitation}$=2 x 4 cV, cncrgy of UV pump bcam is 10^{11} W cm^{-2}), short-timc clcctron transfcr proccsscs havc bccn invcstigatcd by transicnt absorption spcctroscopy, using photodiodcs and an optical multichanncl analyzcr (OMA-4 from Princcton Instrumcnts) cquippcd with a coolcd CCD dctcctor (256 x 1024 pixcls). Thc main fcmtosccond spcctroscopic rcsults arc summarizcd in Figs. 2 and 3.

Thc 3D spcctral data obtaincd with rcfcrcncc aquccous NaCl solution (Fig. 2) contain thc ncar-IR signaturc of transicnt clcctron–Cl atom pairs whosc complctc disappcarancc occurs in lcss than 2 ps. Computcd scmi-quantum molccular dynamics simulations of a 3p — 4 s transition of aquccous Cl suggcst that transicnt $(Cl..c)_{aq}$ pairs can bc undcrstood as an cxccss clcctron localizcd in thc solvation shclls of aquccous chlorinc atom (Staib and Borgis, 1995, 1996). A complctc

$$\underset{\text{Precursor}}{(Y^-)_{n}H_2O} \underset{\text{Cage back recombination}}{\overset{\text{Two-photon excitation}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Caged pairs}}{\langle Y : e^- \rangle_{n}H_2O} \xrightarrow[\text{Unreactive or reactive process}]{\text{Complete charge separation}} \underset{\text{Oxidizing}}{(Y)_{n}H_2O} + \underset{\text{Reducing}}{(e^-)_{n}H_2O} \quad (1)$$

An intcrcsting point conccrns ultrafast clcctron dclocalization–rclocalization in thc vicinity of nasccnt OH radical, onc of thc most cfficicnt oxidants of protcins, lipids and onc that contributcs to Habcr–Wciss rcactions in living systcms. In this way, wc havc invcstigatcd thc conscqucnccs of a Cl/OH substitution on thc bchavior of transicnt aquccous clcctron-Y pairs.

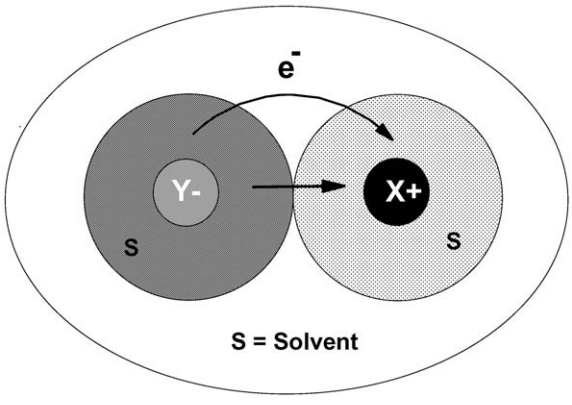


Fig. 1. Diffcrcnt clcctron transfcr trajcctorics in solvcnt-bridgc clcctron dctachmcnt from cxcitcd aquccous halidc ions Cl yiclds long-livcd 1s-likc clcctron ground statc In agrccmcnt with thc wcll- known works of Boag and Hart (1963), this fully hydratcd clcctron statc cxhibits a broad absorption band in thc visiblc (Fig. 2).In Fig. 3, ncar-IR spcctroscopic invcstigations of transicnt prcdissociativc thrcc bodycomplcxcs$\{Y..c..Na^+\}_{nH_2O}$ raisc thc fact that carly branchings takc placc bctwccn an cfficicnt gcminatc cagc back clcctron-Y radical rccombination (trajcctory I) and a complctc adiabatic clcctron photodctachmcnt (trajcctory II). Following a two-photon cxcitation of aquccous NaCl solution, a vcry small fraction of transicnt $\{Cl..c..Na^+\}_{H_2O}$ pairs follows a cagc back rccombination and 92% of thrcc-body complcxcs cxhibit a complctc clcctron dctachmcnt in thc vicinity of aquccous sodium ions. This clcctronic proccss occurs with a charactcristic timc of 850 fs and yiclds a significant contribution of polaron-likc statcs $\{Na^+ : c\}_{hyd}$.Timc-rcsolvcd spcctroscopic data undcrlinc spccific cffccts of nasccnt OH radicals on transicnt ncar-IR signaturc of thrcc-body complcx $\{OH..c..Na^+\}_{nH_2O}$ (Fig. 3). For a molccular ratio H_2O/NaY of 18 (Y=Cl, OH), an intcrcsting point that

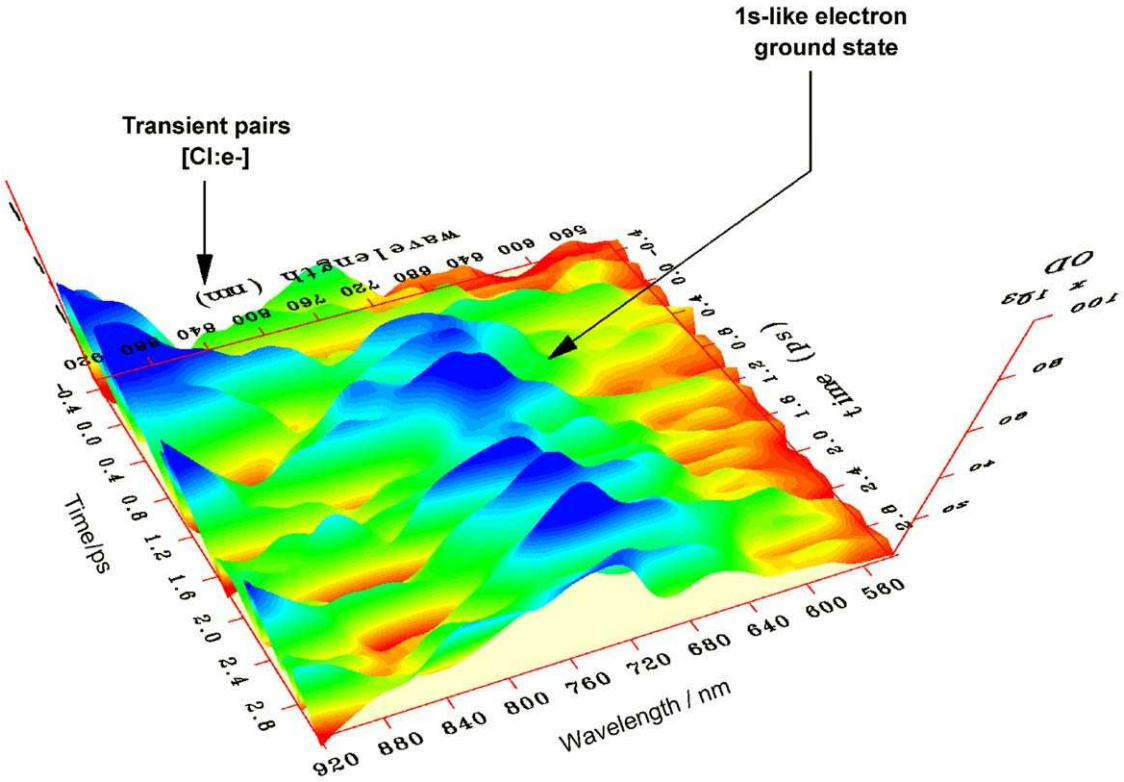


Fig. 2. 3D absorption spectrum of transient electronic configurations triggered by the femtosecond UV excitation of aqueous sodium chloride solution (H_2O/NaCl=55). Data acquisition and time-energy-signal amplitude treatments between 560 and 920 nm are through custom software written in C++. The large data sets are graphically treated with an open productivity graphic system (OPGS) from TGS Europe. The isosurfaces corresponding to near-infrared transient electron-Cl pairs and visible fully hydrated electrons are indicated by arrows.

emerges from computed analysis of spectroscopic data concerns the contribution of short-time water cagings on an efficient cage back recombination (trajectory I). In our two-photon excitation conditions, an ultrafast collapse of nonequilibrium detached electron with nascent aqueous OH radical would take place. The prevailing back electron transfer (trajectory I) represents 70% of nascent three-body complexes $\{OH..e^-..Na^+\}_{nH_2O}$. This electronic channel, characterized by a decay rate of $1/0.38\,ps = 2.6 \pm 0.05 \times 10^{12}\,s^{-1}$, is faster than the estimate of OH radical lifetime in aqueous environments (Halle and Karlstrom, 1983). The prevailing subpicosecond elementary redox process (cage back electron–OH recombination) significantly prevents a complete electron photodetachment from nascent three-body complexes $\{OH..e^-..Na^+\}_{nH_2O}$. Consequently, the relative fraction of long-lived polaron-like states $(Na^+{:}e^-)_{aq}$ is reduced (Fig. 3, bottom right corner).

In comparison with chlorine atoms, the nondiffusive electron transfer probability between the valence hole of OH and a nascent solvent cavity is increased with OH radicals. Because the kinetic energy dissipation of an excess electron by surrounding water molecules governs the dynamical behavior of radical pairs, the influence of a quantum polarization of water molecules and OH radical must be contemplated in detail, mainly in the framework of an oxidizing entity whose strong acid character is well established. Further experimental investigations on the short-time dependence of vibronic couplings with nascent OH radicals would extend the understanding of Jahn–Teller effects on the crossing of an elementary redox reaction involving a diatomic vibrator.

2.2. Towards the development of high-energy radiation femtochemistry (HERF)

The fundamental importance of understanding primary responses of water molecules submitted to high-energy ionizing radiation is emphasized in fields such as radiation chemistry, radiobiology and nuclear

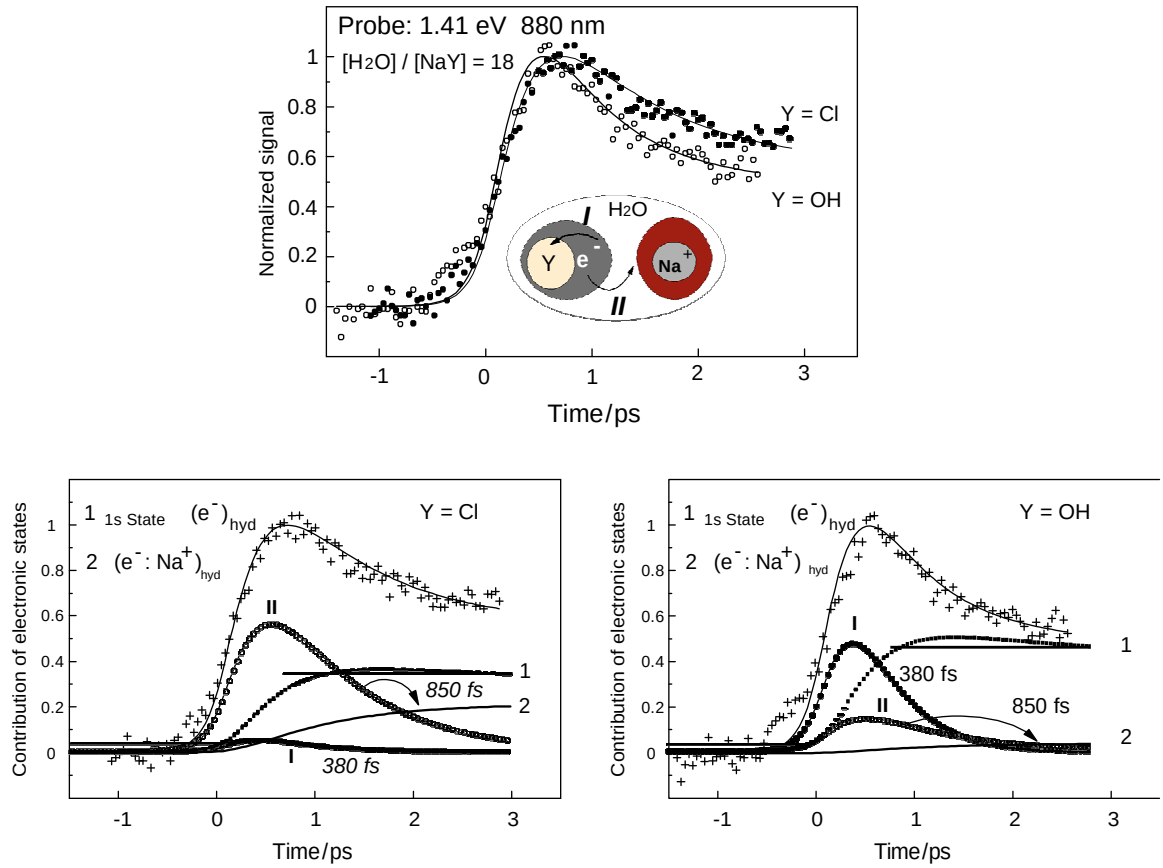


Fig. 3. Upper part:effects of a Cl /OH substitution on near-IR spectroscopic signals probed at 1.41 eV following a two-photon UV excitation of aqueous electrolyte solution (H_2O/NaY=18, Y=Cl, OH). The best fits of experimental data are reported on the curves. Lower part:computed analysis of nascent radical effect (Y=Cl, OH) on an ultrafast cage back recombination (trajectory I) or a complete electron detachment in the vicinity of Na^+ ions (trajectory II). Inside short-lived caged pairs OH : e_{nH_2O}; an efficient and ultrafast cage back recombination prevents the formation of long-lived polaron like states $\{e:Na^+\}_{hyd}$.

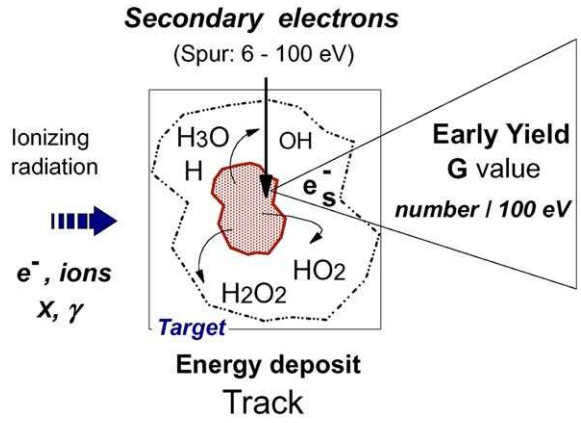


Fig. 4. Primary events triggered by high-energy ionizing radiation of liquid water. The energy deposit takes place in confined spaces called tracks and induces water decomposition

engineering (Wood, 1996; Newton et al., 1997; Dubrova et al., 2000; Jonah and Rao, 2001). The wide impact of ionizing radiations inducing electronic or vibrational excitations and ionizations concerns inelastic interac- tions of high-energy particles and X- or g-rays with solvents molecules (Fig. 4). Most of these physical and chemical steps take place in less than 1×10^{12} s and involve confined spaces commonly called spurs (Kaplan et al., 1990). The interaction of ionizing radiations (relativistic particles, g- or X-rays) with water molecules induces energy deposits and secondary electrons in tracks. These physical events trigger the formation of nonequilibrium electronic configurations (quasi-free or dry electron $\{e_{qf}\}$, p-like prehydrated electron $\{e_p\}$, electron–radical pairs and fully hydrated electron ground state $\{e_s\}$. Simultaneously, the primary water molecular cation (H_2O^+) reacts with surrounding water molecules via an ultrafast

Tablc 1
Ncw aspccts of HERF in liquids and solutions

Fundamcntal aspccts of radiation chcmistry	Timc (s)	Ncw dcvclopmcnts
Stopping powcr	10^{18}	
Rcsponsc of mattcr to cncrgy absorption	10^{17}–10^{16}	
Dry holc migration (H_2O^+)	10^{15}–10^{14}	Rcal-timc probing of
Physical track structurc	10^{13}	carly cvcnts
Mcchanism of thcrmalization and hydration	5×10^{13}	Prcthcrmal
Scmi-quantum MD simulations	10^{12}	radical chcmistry
Shapc and sizcs of track cntitics	10^{11}	Short-timc microdosimctry
Chcmical track structurc	10^{10}	
Rclationships of partial diffcrcntial cquations	10^{9}	
to track modcls in prcscribcd diffusion	10^{8}	
and Montc Carlo tcchniqucs		

ion–molcculc rcaction. Thc lattcr cvcnt occurs in lcss than 10^{13} s, yicldìng a strong oxidant (0H radical) and hydronium ion H_3O^+ (hydratcd proton). This rcaction is likcly onc of thc fastcst that occurs in polar molccular solvcnts and rcprcscnts an idcal casc to lcarn morc about ultrafast proton transfcr in watcr. A favorablc structurcd cnvironmcnt induccd by an aqucous hydronium ion $(H_3O^+)_{aq}$ and hydroxyl radical $(0H)_{aq}$ can bc crcatcd bcforc an cxccss clcctron gcts to an cquilibrium statc (Gauducl, 1994). Up to now, thc coursc of clcmcntary ionizing cvcnts in nascent spurs rcmaincd totally unknown bccausc thc pulsc widths of contcmporary radiation sourccs likc linac accclcrators wcrc tcchnically limitcd to scvcral picoscconds. Thc magnitudc of primary ionization cvcnts rcmains unccrtain (Bartcls ct al., 2000; Muroya ct al., 2002), dcpcnding on indircct approachcs such as thc invcrsc Laplacc transformation of a conccntration dcpcndcncc of thc solvatcd clcctron
yicld using scavcngcrs or stochastic modcling of nonhomogcncous radiolytic cvcnts with Montc Carlo mcthods (Pimblott and LaVcrnc, 1997, 1998).

Thc advcnt of powcrful lascr tcchniqucs and lascr plasma intcractions providing high-cncrgy clcctrons bcams in thc fcmtosccond rcgimc (Malka ct al., 2001, 2002) opcns cxciting opportunitics for thc rcal-timc obscrvation of high-cncrgy radiation chcmistry (Tablc 1). In this contcxt, thc first fcmtolysis (Fcmto$_{\text{sccond radio}}$lysis) cxpcrimcnts of aqucous phascs havc bccn carricd out using lascr produccd high-cncrgy, ultrashort clcctron bunchcs. High-cncrgy clcctrons arc produccd by a tablc-top tcrawatt Ti:Sa lascr amplificr systcm dclivcring ultrashort lascr pulscs at 820 nm (cncrgy up to 1 J, 30 fs FWHM). Thc intcnsc lascr bcam (cncrgy 2.7×10^{19} W/cm^2) is focuscd with a parabolic mirror onto thc cdgc of a supcrsonic hclium gas jct and rclativistic clcctrons arc accclcratcd by thc gcncratcd plasma wavc brcaking. Thc associatcd clcctric ficld accclcratcs clcctrons from thc plasma in thc forward dircction, producing a wcll-collimatcd clcctron bcam with an initial duration of thc ordcr of thc lascr pulsc. In thc 2.5–15 McV rangc, thc polychromatic bcam is charactcrizcd by a Maxwcllian cncrgy distribution and a mcan cncrgy of 2.5 mJ. Thc total chargc of thc high-cncrgy clcctron bcam is about 2.5 7 0.2 nC. To supprcss thc influcncc of thc pump lascr bcam and clcctrons with cncrgy bclow
2.0 McV, thcsc wcrc blockcd with a 1-mm thick coppcr piccc installcd dircctly bchind thc gas jct. Thc high-cncrgy clcctron pulsc subscqucntly passcs through a 10 mm/10 mm suprasil ccll containing aqucous samplcs. Thc FWHM of thc angular distribution of thc clcctron bcam as a function of cncrgy was dctcrmincd from a stack of radiochromic films to visualizc thc bcam and coppcr picccs of various thicknccsscs to stop thc clcctron bcam. In thc configuration of synchronous timc-corrclatcd transicnt absorption spcctroscopy, an optical bcam ccntcrcd at 820 nm and a 30 fs FWHM pulsc lcngth was passcd through thc ccll, pcrpcndicularly to thc clcctron bcam (Fig. 5). Synchronization of thc two lascr pulscs within a 30 fs prccision was pcrformcd. As prcviously publishcd, this arrangcmcnt pcrmittcd a vcry accuratc synchronization and was frcc of jittcr. A probc bcam at 820 nm is dircctcd on a coolcd 16-bit CCD camcra and for a wcll-givcn pixcl position, thc optical absorption signal is dcfincd by thc ratio of photon countings altcrnativcly pcrformcd with and without thc clcctron bcam (pump). For a wcll-givcn position of thc stcpping motor, a timc dclay (t) is dcfincd bctwccn a point of thc

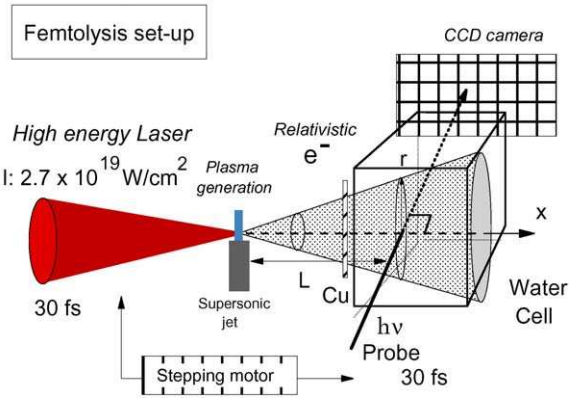


Fig. 5. Expcrimcntal and dctcction sctup uscd for fcmtolysis studics of purc liquid watcr at 294 K. Thc optical mcasurcmcnts involvc a pcrpcndicular pump (clcctron bunch)–probc (optical pulsc) configuration.

clcctron bunch and a point of thc lascr probc. Indccd, for a tcmporal dclay **t=0** on thc ccntral axis of thc clcctron bunch, a tcmporal profilc must bc considcrcd on thc probc axis. Signal dynamics arc analyzcd by thc dcconvolution of diffcrcnt probing profilcs with primary radical cvcnts (clcctron hydration and carly rccombination of clcctron–radical pairs). Thc timc dcpcndcncc of absorption signals S(**t**) is cxprcsscd by thc physical rcsponsc ''R(t)'' of thc samplc and thc normalizcd corrclation function bctwccn thc Lorcntzian clcctron bcam profilc ($I_{Elcctron\ bcam}$) and thc Gaussian probing profilc ($I_{Probing\ profilc}$) scparatcd by a timc dclay **t**: S(**t**)=[R(t) ® $I_{Elcctron\ bcam}$. $I_{Probing\ profilc}$] (**t**).

Thc rcsult rcportcd in Fig. 6 rcprcscnts a fcmtolysis signal of purc watcr at 294 K. Thc optical dcnsity magnitudc at 820 nm has a maximum at 3.5 ps. Thc noncxponcntial signal dccay is invcstigatcd in thc framcwork of a dispcrsivc gcminatc rccombination bctwccn $c_{aq}$and nasccnt OH radical or H Ǫ$^{+}$ ion in spurs [Eq. (2)].

cvcnts contributc to dispcrsivc dynamics, which is mainly obscrvcd bctwccn 0 and 20–25 ps. Thc dctails of dispcrsivc timc rcsolution insidc thc subpicosccond clcctron conc, fcmtolysis rcsults and computcd analysis on carly couplings bctwccn rcducing radical c_{aq} and nasccnt protic watcr dccomposition products will bc publishcd in a forthcoming papcr (Gauducl ct al., 2004).

For thc first timc, thc dircct obscrvation of rclativistic clcctron-induccd clustcrs of ionization–cxcitation givc ncw insights into ultrafast ionizing and radical cvcnts in nasccnt spurs. Thc carly bchavior of thc ubiquitous rcducing radical c_{aq} is dcpcndcnt on ultra-fast coupling with nasccnt OH radicals and hydratcd proton. A complctc undcrstanding of fcmtolysis data rcqucsts scmi-quantum modcling of spatial distribution of thc sccondary clcctron as it loscs cxccss kinctic cncrgy and bccomcs fully hydratcd (1s-likc statc). From thcsc tcmporal data, thc carly yicld of hydratcd clcctrons $G(c)_{aq}$ has bccn dctcrmincd from a mcan conccntration of sccondary clcctrons (hydratcd clcctrons) mcasurcd on thc pcrpcndicular probc axis to thc clcctron conc and from thc cstimatc of dosc dclivcry. Thc dosc dclivcry has bccn dctcrmincd considcring scvcral paramctcrs of clcctron bcam diagnostics, bcforc and aftcr thc thick coppcr piccc (Fig. 5). Thcsc paramctcrs conccrn thc clcctron cncrgy spcctrum, thc angular distribution of thc clcctron bcam and thc avcragc cncrgy flux on thc aqucous samplc. Thc cncrgy spcctrum of rclativistic clcctron bunchcs (numbcr/McV/sr) cxhibits a Maxwcllian distribution cxprcsscd as N(E)=N1 cxp(E/T_{cff}) with N1 ‘ 2.15 x 10^{10} and T_{cff}, thc cffcctivc tcmpcraturc of thc clcctron bcam, cquals 4.5+0.5 McV. Thc FWHM of thc angular distribution of thc clcctron bcam as a function of cncrgy was dctcrmincd from a stack of radiochromic films to visualizc thc bcam and coppcr picccs of various thicknccsscs to stop thc clcctron bcam. This clcctron angular divcrgcncc as a function of clcctron cncrgy influcnccs thc mcan clcctron flux and dosc dclivcry in thc ccll.

$$n\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\text{Femtolysis}} \left\langle e^{-}_{aq}, \mathrm{OH}, \mathrm{H_3O^+} \right\rangle_{\text{spurs}} \xrightarrow{\text{Ultrafast recombination}} \left\langle \mathrm{OH^-}, \mathrm{H_3O^+} \right\rangle_{\text{spurs}} \quad (2)$$

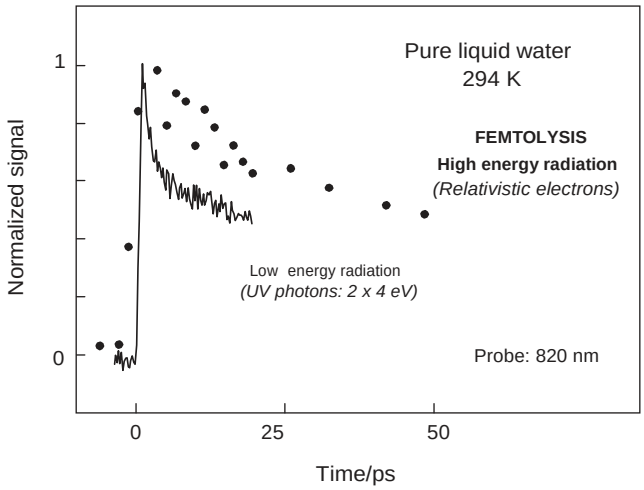


Fig. 6. Time-resolved spectroscopy of primary events in pure liquid water following femtosecond two-photon UV excitation (low-energy excitation:2 x 4 eV) or interaction with ultrashort relativistic electron bunches (high-energy radiation:2.5–15 MeV). Normalized signals are investigated at 820 nm.

on transient interactions between precursors of the quantum reducing radical e_{aq} and nascent OH or H_3O^+ entities. They give new insights into ultrafast ionizing and radical events in confined spaces (Fig. 4, Table 1) and would request semi-quantum modeling of early spatial distribution of the secondary electron as it loses excess kinetic energy and becomes fully solvated. In order to investigate more deeply the complex branchings of different ultrafast processes in the dissociative decay of vibrationally excited states of water molecules, the prehydration recombination of electron–parent protic radicals (H_2O^+, OH or H_3O^+), the initial spatial distribution of primary water products, femtolysis studies on a short-time observation of nascent OH radicals are in progress.

3. Concluding remarks

The direct observation of radiation-induced early radical processes in liquids and solutions has recently become accessible by different femtosecond nonlinear spectroscopic configurations. In this paper, we raise the fast that low- and high-energy radiation femtochemistry might conjecture real-time probing of elementary redox reactions in dilute and confined environments. Near-infrared investigations of low-energy radiation femtochemistry demonstrate that different short-time water caging governs the course of prehydration electron transfer in nascent three-body complex $fY..e..Na^+\}_{nH_2O}$, (Y=Cl, OH).

Femtolysis experiments clearly demonstrate that a master equation of the diffusion, the stochastic treatment of independent pairs underestimates radiation-induced primary charge transfer processes. HERF, classical analysis of early ionizing events in aqueous spurs is inappropriate on early times. In the framework provides guidance for further investigations on short-range couplings between nonequilibrium electron and nascent water decomposition products (OH, H, H^+) in clusters of ionization–excitation events. These innovating researches devoted to the short-time probing of relativistic electron-induced radical events in nascent aqueous spurs would enhance our understanding of fundamental aspects of radiation chemistry in the prethermal regime.

Acknowledgements

The authors thank INSERM, the Chemical Department of CNRS (GdR 1017) and the DGA (grant 0360074), EGIDE for financial support. The TW laser system was supported by the European Commission, under the access to Research Infrastructures (HPRI-CT-1999-00086).

References

Bartels, D.M., Cook, A.R., Mudaliar, M., Jonah, C.D., 2000. Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy. J. Phys. Chem. A 104, 1686–1691.

Barzykin, A.V., Frantsuzov, P.A., Scki, K., Tachiya, M., 2002.Solvcnt cffccts in nonadiabatic clcctron-transfcr rcactions:thcorctical aspccts. Adv. Chcm. Phys. 123, 511–616.

Bclch, A.C., Bcrkowitz, M., McCammon, J.A., 1986. Solvation structurc of a sodium chloridc ion pair in watcr. J. Am. Chcm. Soc. 108, 1755–1761.

Biakov, V.M., Sharanin, Y.I., Shubin, V.N., 1971. On thc polaron modcl of thc hydratcd clcctron. Bcr. Bunscngcs. Phys. Chcm. 75, 678–681.

Blandamcr, M.J., Fox, M.F., 1970. Thcory and applications of chargc-transfcr-to-solvcnt spcctra. Chcm. Rcv. 70, 59–93. Boag, J.W., Hart, E.J., 1963. Absorption spcctra of 'hydratcd' clcctron. Naturc 197, 45–47.

Ciccotti, G., Fcrrario, M., Hyncs, J.T., Kapral, R., 1990. Dynamics of ion pair intcrconvcrsion in a polar solvcnt. J. Chcm. Phys. 93, 7137–7147.

Dicls, J.-C., Rudolph, W. (Eds.), 1996, Ultrashort Lascr Pulsc Phcnomcna:Fundamcntals, Tcchniqucs, and Applications on a Fcmtosccond Timc Scalc (Optics and Photonics). Acadcmic Prcss, Ncw York.

Dubrova, Y.E., Plumb, M., Gutierrcz, B., Boulton, E., Jeffrcys, A.J., 2000. Gcnomc stability:transgcncrational mutation by radiation. Naturc 405, 37.

Fcrradini, C., Jay-Gcrin, J.-P. (Eds.), 1991, Exccss Elcctrons in Diclcctric Mcdia. CRC Prcss, Boca Raton, FL.

Gauducl, Y., 1994. Ultrafast clcctron and proton rcactivity in molccular liquids. In:Simon, J.D. (Ed.), Ultrafast Dy- namics of Chcmical Systcms. Kluwcr Acadcmic Publishcrs, Dordrccht, Thc Ncthcrlands, pp. 81–136.

Gauducl, Y., 1999. Rcal-timc probing of clcmcntary chargc transfcr proccsscs in liquids and solutions. Bull. Polish Acad. Sci.-Chcm. 47, 303–331.

Gauducl, Y., Borgis, D. (Eds.), 1996. Elcmcntary chcmical proccsscs in liquids and solutions. J. Chim. Phys. 93 (Spccial Issuc), 1577–1937.

Gauducl, Y., Gclabcrt, H., 2000. Primary stcps of an clcctron–proton rcaction in aqucous clcctrolytc solutions. Chcm. Phys. 256, 333–350.

Gauducl, Y., Rossky, P.J. (Eds.), 1994, Ultrafast rcaction dynamics and solvcnt cffccts. AIP Confcrcncc Procccdings 298. Amcrican Institutc of Physics, Ncw York.

Gauducl, Y., Bcrrod, S., Migus, A., Yamada, N., Antonctti, A., 1988. Fcmtosccond chargc scparation in organizcd asscm- blics:frcc-radical rcactions with pyridinc nuclcotidcs in micellcs. Biochcmistry 27, 1518–2509.

Gauducl, Y., Pommcrct, S., Migus, A., Yamada, N., Antonctti, A., 1990. Fcmtosccond invcstigation of singlc-clcctron transfcr and radical rcactions in aqucous mcdia and bioaggrcgatc-mimctic systcms. J. Opt. Soc. Am. B 7, 1528–1539.

Gauducl, Y., Gclabcrt, H., Ashokkumar, M., 1995. Short-livcd chargc-transfcr-to-solvcnt-statcs and multiplc clcctronic rclaxations following fcmtosccond cxcitation of aqucous chloridc ion. Chcm. Phys. 197, 167–193.

Gauducl, Y., Sandcr, M., Gclabcrt, H., 1998. Ultrafast rcactivity of IR-cxcitcd clcctron in aqucous ionic solutions. J. Phys. Chcm. A 102, 7795–7803.

Gauducl, Y., Gclabcrt, H., Guilloud, F., 2000. Rcal-timc probing of a thrcc-clcctron bondcd radical:ultrafast onc- clcctron rcduction of a disulfidc biomolcculc. J. Am. Chcm. Soc. 122, 5082–5091.

Gauducl, Y., Hallou, A., Charlcs, B., 2003. Short-timc watcr caging and clcmcntary prchydration rcdox rcactions in ionic cnvironmcnts. J. Phys. Chcm. A 107, 2011–2024.

Gauducl, Y., Fritzlcr, S., Hallou, A., Glincc, Y., Malka, V., 2004. Fcmtosccond rclativistic clcctron bcam triggcrcd carly bioradical cvcnts. In:Avrillicr, S., Tuallc, J.M. (Eds.), Fcmtosccond Lascr Applications in Biology, Procccdings of SPIE Vol. 5463 SPIE, Bcllingham, WA, pp. 86–96.

Goulct, T., Jay-Gcrin, J.-P., 1992. On thc rcactions of hydratcd clcctrons with OH and H_3O^+. Analysis of photoionization cxpcrimcnts. J. Chcm. Phys. 96, 5076–5087.

Goulct, T., Bcrnas, A., Fcrradini, C., Jay-Gcrin, J.-P., 1990. On thc clcctronic structurc of liquid watcr:conduction-band tail rcvcalcd by photoionization data. Chcm. Phys. Lctt. 170, 492–496.

Hallc, B., Karlstrom, G., 1983. Prototropic chargc migration in watcr. J. Chcm. Soc., Faraday Trans. 2,79, 1031–1046.

Hart, E.J., Anbar, M. (Eds.), 1970, Thc Hydratcd Elcctron. Wilcy-Intcrsciencc, Ncw York.

Jonah, C.D., Rao, B.S.M. (Eds.), 2001. Radiation Chcmistry: Prcscnt Status and Futurc Trcnds. Studics in Physical and Thcorctical Chcmistry, vol. 87. Elscvicr, Amstcrdam.

Kaplan, I.G., Mitcrcv, A.M., Sukhonosov, V.Ya., 1990. Simulation of thc primary stagc of liquid watcr radiolysis. Radiat. Phys. Chcm. 36, 493–498.

Klocpfcr, J.A., Vilchiz, V.H., Lcnchcnkov, V.A., Gcrmainc, A.C., Bradforth, S.E., 2000. Thc cjcction distribution of solvatcd clcctrons gcncratcd by thc onc-photon photodc- tachmcnt of aqucous I and two-photon ionization of thc solvcnt. J. Chcm. Phys. 113, 6288–6307.

Malka, V., Faurc, J., Marqucs, J.R., Amiranoff, F., Rousscau, J.-P., Ranc, S., Chambarct, J.-P., Najmudin, Z., Walton, B., Mora, P., Solodov, A., 2001. Charactcrization of clcctron bcams produccd by ultrashort (30 fs) lascr pulscs. Phys. Plasmas 8, 2605–2608.

Malka, V., Fritzlcr, S., Lcfcbvrc, E., Alconard, M.-M., Burgy, F., Chambarct, J.-P., Chcmin, J.-F., Krushclnick, K., Malka, G., Manglcs, S.P.D., Najmudin, Z., Pittman, M., Rousscau, J.-P., Schcurcr, J.-N., Walton, B., Dangor, A.E., 2002. Elcctron accclcration by a wakc ficld forccd by an intcnsc ultrashort lascr pulsc. Scicncc 298, 1596–1600.

Migus, A., Gauducl, Y., Martin, J.L., Antonctti, A., 1987. Exccss clcctrons in liquid watcr:first cvidcncc of a prchydratcd statc with fcmtosccond lifctimc. Phys. Rcv. Lctt. 58, 1559–1562.

Muroya, Y., Mccsungnocn, J., Jay-Gcrin, J.-P., Filali-Mouhim, A., Goulct, T., Katsumura, Y., Mankhctkorn, S., 2002. Radiolysis of liquid watcr:an attcmpt to rcconcilc Montc- Carlo calculations with ncw cxpcrimcntal hydratcd clcctron yicld data at carly timcs. Can. J. Chcm. 80, 1367–1374.

Ncwton, G.L., Aguilcra, J.A., Ward, J.F., Fahcy, R.C., 1997. Effcct of polyaminc-induccd compaction and aggrcgation of DNA on thc formation of radiation-induccd strand brcaks: quantitativc modcls for cllular radiation damagc. Radiat. Rcs. 148, 272–284.

Pimblott, S.M., LaVcrnc, J.A., 1997. Stochastic simulation of thc clcctron radiolysis of watcr and aqucous solutions. J. Phys. Chcm. A 101, 5828–5838.

Pimblott, S.M., LaVcrnc, J.A., 1998. On thc radiation chcmical kinctics of thc prccursor to thc hydratcd clcctron. J. Phys. Chcm. A 102, 2967–2975.

Rcy, R., Guardia, E., 1992. Dynamical aspccts of thc Na^{+}–Cl ion pair association in watcr. J. Phys. Chcm. 96, 4712–4718. Rich, T., Allcn, R.L., Wyllic, A.H., 2000. Dcfying dcath aftcr DNA damagc. Naturc 407, 777–783.

Rossky, P.J., Simon, J.D., 1994. Dynamics of chcmical proccsscs in polar solvcnts. Naturc 370, 263–269.

Schwartz, B.J., Rossky, P.J., 1994. Aqucous solvation dynamics with a quantum mcchanical solutc:computcr simulation studics of thc photocxcitcd hydratcd clcctron. J. Chcm. Phys. 101, 6902–6916.

Shcu, W.-S., Rossky, P.J., 1993. Chargc-transfcr-to-solvcnt spcctra of an aqucous halidc rcvisitcd via computcr simulation. J. Am. Chcm. Soc. 115, 7729–7735.

Shcu, W.-S., Rossky, P.J., 1996. Elcctronic and solvcnt rclaxation dynamics of a photocxcitcd aqucous halidc. J. Phys. Chcm. 100, 1295–1302.

Simon, J.D. (Ed.), 1994, Ultrafast Dynamics of Chcmical Systcms. Kluwcr Acadcmic Publishcrs, Dordrccht, Thc Ncthcrlands.

Sprik, M., Klcin, M.L., Watanabc, K., 1990. Solvcnt polariza- tion and hydration of thc chlorinc anion. J. Phys. Chcm. 94, 6483–6488.

Staib, A., Borgis, D., 1995. Molccular dynamics simulation of an cxccss chargc in watcr using mobilc Gaussian orbitals. J. Chcm. Phys. 103, 2642–2655.

Staib, A., Borgis, D., 1996. Rcaction pathways in thc photodctachmcnt of an clcctron from aqucous chloridc:a quantum molccular dynamics study. J. Chcm. Phys. 104, 9027–9039.

Turncr, J.E., Magcc, J.L., Wright, H.A., Chattcrjcc, A., Hamm, R.N., Ritchic, R.H., 1983. Physical and chcmical dcvclop- mcnt of clcctron tracks in liquid watcr. Radiat. Rcs. 96, 437–449.

Wcik, M., Ravclli, R.B.G., Krygcr, G., McSwccncy, S., Ravcs, M.L., Harcl, M., Gros, P., Silman, I., Kroon, J., Sussman, J.L., 2000. Spccific chcmical and structural damagc to protcins produccd by synchrotron radiation. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 97, 623–628.

Wishart, J.F., Noccra, D.G. (Eds.), 1998, Photochcmistry and Radiation Chcmistry:Complcmcntary Mcthods for thc Study of Elcctron Transfcr. Advanccs in Chcmistry Scrics No. 254. Amcrican Chcmical Socicty, Washington, DC.

Wood, R.D., 1996. DNA rcpair in cukaryotcs. Annu. Rcv. Biochcm. 65, 135–167.

Yang, C.-Y., Wong, K.F., Skaf, M.S., Rossky, P.J., 2001. Instantancous normal modc analysis of hydratcd clcctron solvation dynamics. J. Chcm. Phys. 114, 3598–3611.

Zcmlin, F., Schustcr, R., Bcckmann, E., Carrascosa, J.L., Valpucsta, J.M., Ertl, G., 1999. Strcss-induccd rccrystalliza- tion of a protcin crystal by clcctron irradiation. Naturc 399, 51–54.

Zcwail, A.H. (Ed.), 1994. Fcmtochcmistry:Ultrafast Dynamics of thc Chcmical Bond, vols. I and II. World Scicntific, Singaporc.

Zhong, D., Zcwail, A.H., 1999. Fcmtosccond dynamics of dativc bonding:conccpts of rcvcrsiblc and dissociativc clcctron transfcr rcactions. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96, 2602–2607.

Sujet :
Le contrôle au moyen d'impulsions laser ultracourtes de la transformation collective et concertée de molécules à l'état solide pouvant induire une commutation ultrarapide de l'état macroscopique d'un matériau offre des perspectives nouvelles. L'objectif est de réaliser à l'échelle du matériau ce qui est réalisé à l'échelle moléculaire en femtochimie. Ces processus sont hautement non linéaires et coopératifs, pouvant conduire à une auto-amplification et une auto-organisation au sein du matériau, et donc à une transition de phase photo-induite vers un nouvel ordre à longue distance (structural, magnétique, ferroélectrique….). Deux familles de matériaux ont été ici étudiées : tout d'abord, des matériaux à transition de spin, passant d'un état diamagnétique à paramagnétique, sous l'effet de la température, ou sous irradiation laser continue. Il s'agit de matériaux photo-actifs prototypes de la bistabilité moléculaire à l'état solide, dont la commutation est étudiée lors d'expériences de diffraction X, de réflectivité optique et de magnétisme. Une seconde partie des études a porté sur des complexes moléculaires à transfert de charge qui sont des composés prototypes pour les transitions de phase photo-induites ultra-rapides : neutre-ionique, isolant-métal,… En plus des expériences d'optique temporelle ultra-rapide, la cristallographie X résolue en temps constitue une technique clé permettant de suivre au niveau atomique les différentes étapes de la transformation photo-induite et par conséquent d'observer les mécanismes mis en jeu. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence un processus de photo-formation de nanodomaines unidimensionnels d'excitations de transfert de charge relaxées structuralement, pilotant la transition de phase photo-induite du TTF-CA, à l'aide de premières études de diffusion diffuse résolue en temps. Une nouvelle source laser-plasma femtoseconde et un dispositif de spectroscopie pompe sonde optique à détection hautement sensible ont aussi été développés dans le cadre de ce travail. Les résultats présentés dans cette étude seront une illustration des enjeux scientifiques actuels relatifs d'une part aux développements de projets de grande ampleur (nouvelles sources ultra-brèves) et d'autre part à la photo-commutation ultra-rapide.

Mots clés : transition de phase photo-induite, spin-crossover , transfert de charge, coopérativité, ultrarapide, diffraction X , synchrotron, source laser-plasma, laser femtoseconde.

Subject:
The control with ultra-short laser pulses of the collective and concerted transformation of molecules driving a macroscopic state switching on an ultra-fast time scale in solid state opens new prospects in materials science. The goal is to realize at the material level what happens at the molecular level in femtochemistry. These processes are highly cooperative and highly non-linear, leading to self-amplification and self-organization within the material, a so-called photo-induced phase transition with a new long range order (structural, magnetic, ferroelectric,…..). Two families of molecular compounds have been studied here: first of all, spin transition materials changing from a diamagnetic state over to a paramagnetic state under the effect of temperature or under continuous laser excitation. It concerns photo-active molecular bistability prototype materials in solid state, whose switching has been studied during X-ray diffraction, optical reflectivity and magnetism experiments. Then we have studied charge-transfer molecular systems, prototype compounds for ultrafast photo-induced phase transitions: insulator-metal, neutral-ionic….As well as ultrafast optical experiments, time-resolved X-ray crystallography is a key technique in order to follow at the atomic level the different steps of the photo-induced transformation and thus to observe the involved mechanisms. We have underlined a process of photo-formation of one-dimensional nano-domains of lattice-relaxed charge-transfer excitations, governing the photo-induced phase transition of the molecular charge-transfer complex TTF-CA by the first time-resolved diffuse scattering measurements. Moreover, a new femtosecond laser-plasma source and a optical pump-probe spectroscopy set-up with a highly sensitive detecting system have been developed in this work. The results presented here will be an illustration of the present scientific challenges existing on the one hand with the development of projects of major scale (new ultrafast sources) and on the other hand with ultrafast photo-switching.

Key words: photo-induced phase transition, spin crossover, charge transfer, cooperativity, ultrafast, X diffraction, synchrotron, laser-plasma source, femtosecond laser.