

Фазовые переходы индуцированные светом

Photo-Induced Phase
Transitions
(PIPT)

Дмитрий Чернышов

SNBL at the ESRF

Кафедра кристаллографии СПбГУ

План

- Введение.
- Примеры и Задачи
 - TTF-SA
 - Spin crossovers
 - Prussian Blues
- Перспективы и выводы.



Google it!



"Photo-Induced Phase Transitions"

Search

[Advanced Search](#)

Web [+ Show options...](#)

Results 1 - 10 of about 23,800 for "Photo-Induced Phase Transitions".

PIPT



"фотоиндуцированные фазовые переходы"

Search

[Advanced Search](#)

Web [+ Show options...](#)

Results 1 - 9 of 9 for "фотоиндуцированные фазовые переходы".

[eLIBRARY.RU - Фотоиндуцированные фазовые переходы в ...](#) - [[Translate this page](#)]



"фазовые переходы индуцированные светом"

Search

[Advanced Search](#)

Web [+ Show options...](#)

Results 1 - 2 of 2 for "фазовые переходы индуцированные светом".

[НГУ.: Просмотр темы - 44-ая ШКОЛА ПО ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ...](#) - [[Translate this page](#)]

Конференции



[all photographs](#)

Second International conference on
' PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITIONS;
cooperative, non-linear and functional properties'.



Wroclaw University



24-28 May 2005, University of Rennes1, France

PIPT2008

3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITIONS
and Cooperative Phenomena

Yamada Conference LXIII

ФОТО...

Переход - между стабильной и метастабильной фазами.

Индукцированная фаза – метастабильна и со временем перейдет в стабильную.

Временные характеристики перехода – особенно важны.

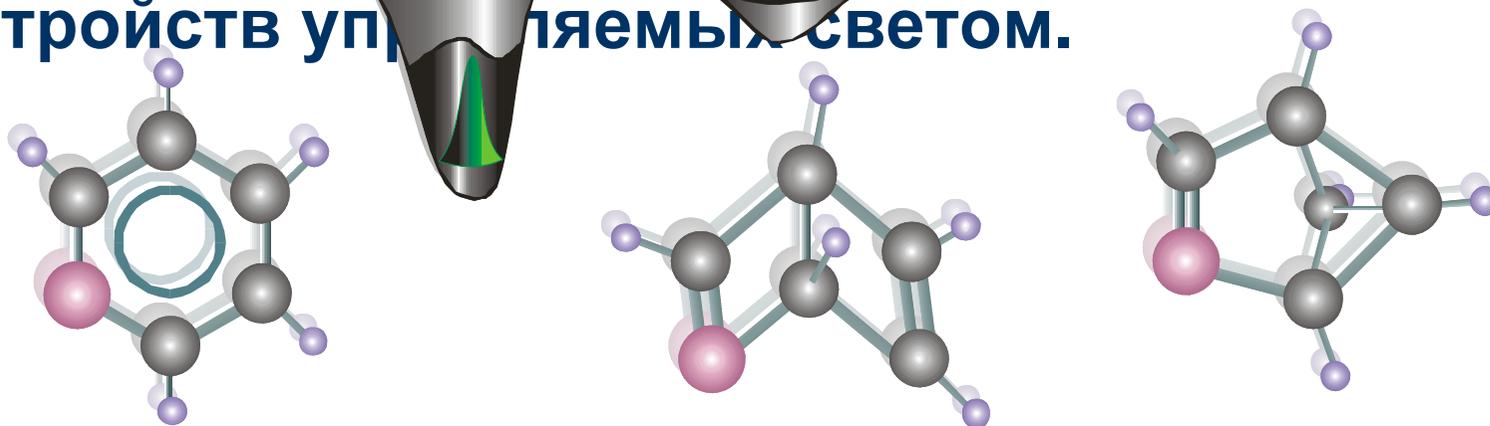
-магнетизм
-хромизм
-индуцированное изменение
-

Переход между состояниями с разным набором физических свойств в результате облучения светом при постоянном составе, температуре и давлении.

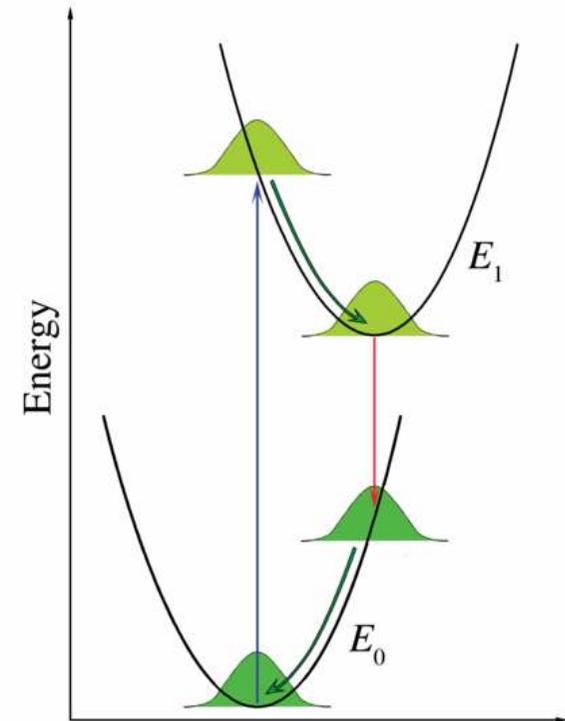
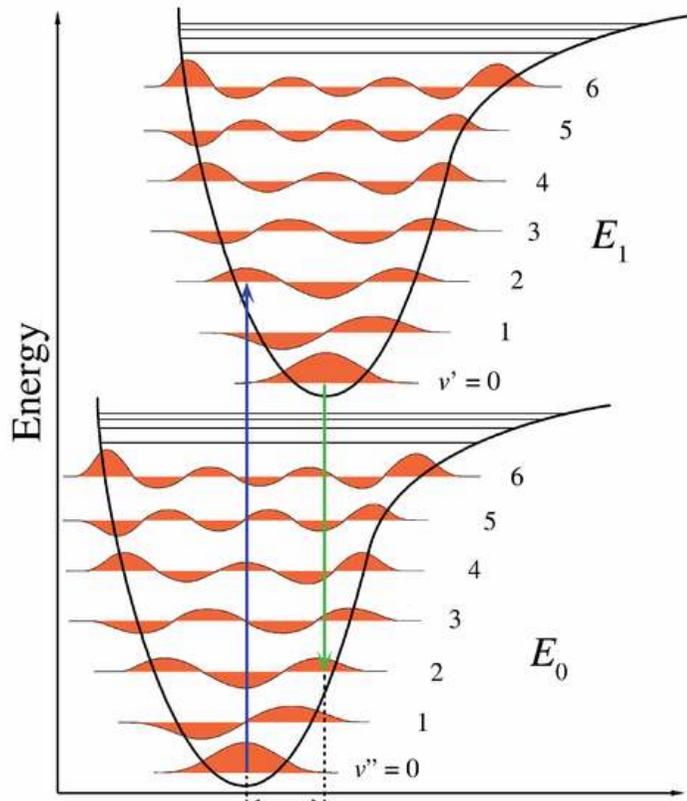


Зачем?

- Любопытно для экспериментаторов – развивает новые методы.
- Тест для теоретиков – рядом с основным состоянием.
- Практически все новые материалы и устройств управляемых светом.

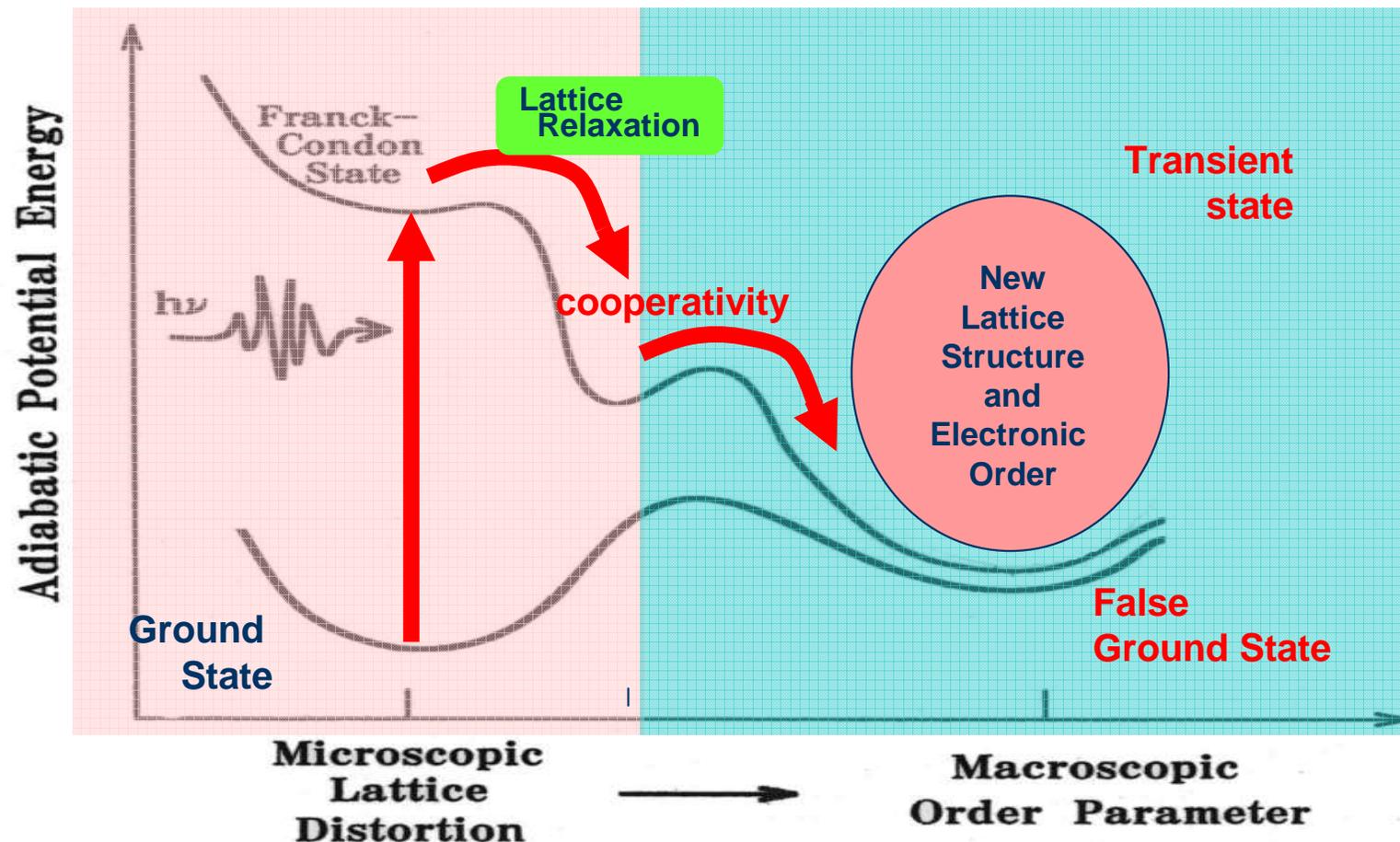


Одна молекула – вертикальные переходы



ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА И СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ

Молекулы в кристалле – кооперативное поведение



Основные фазы перехода

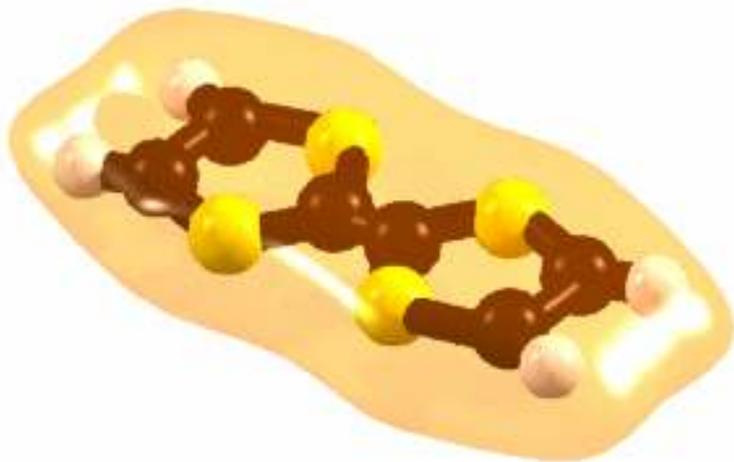
- Молекул (структурные блоки) стабильной фазы переходят в новое (электронное) состояние.
- Молекулы (локально) переходят в новое структурное состояние.
- Структурная деформация распространяется по кристаллу и устанавливается новая (метастабильная фаза)

Примеры и Задачи

- TTF-CA
- Spin crossovers
- Prussian Blues

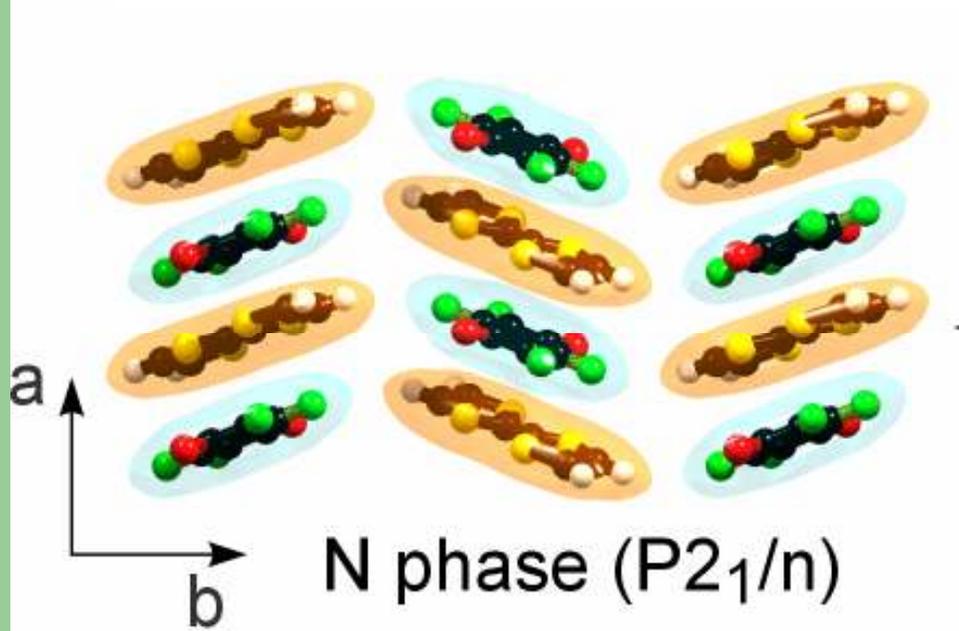


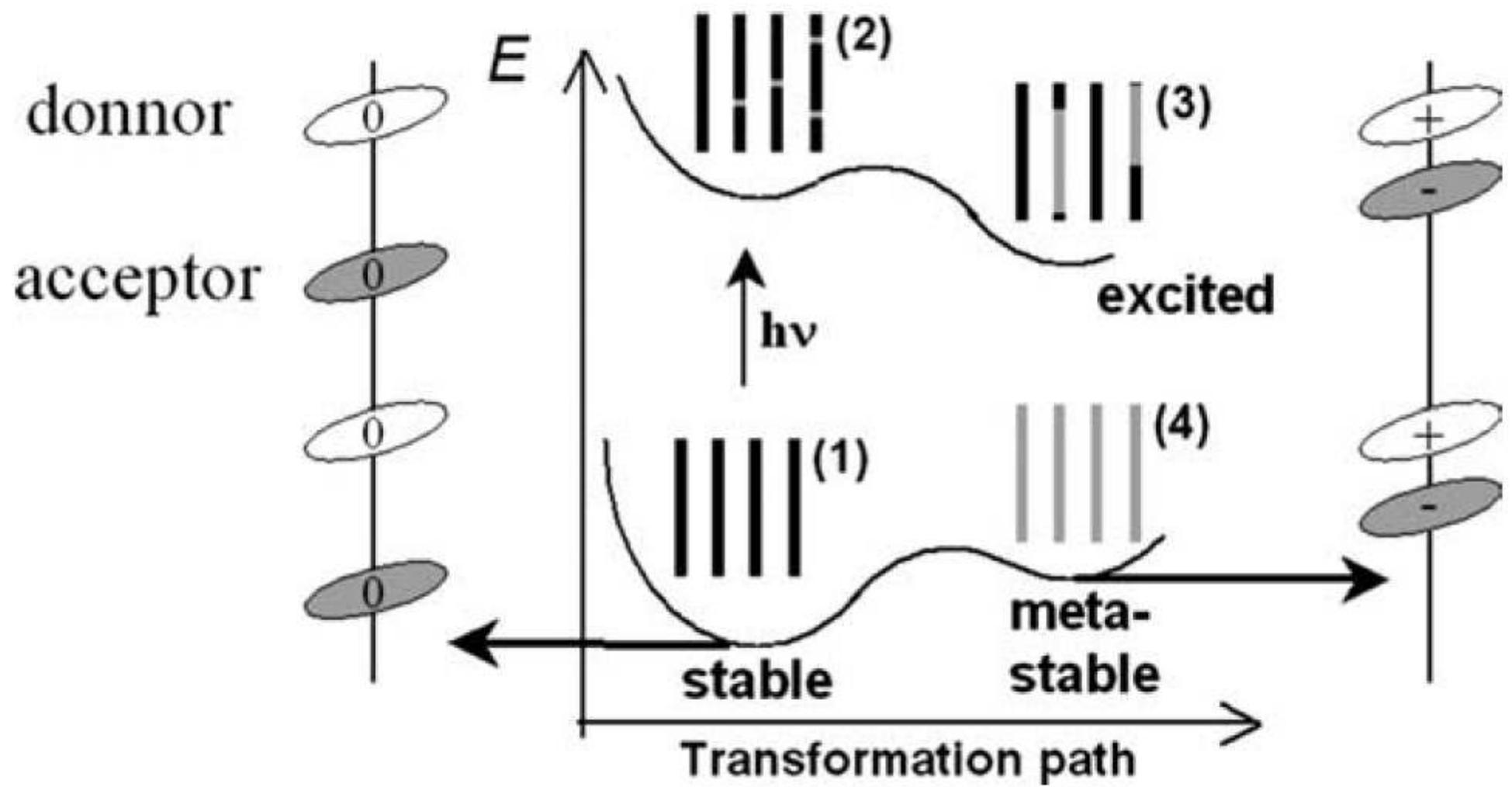
tetrathiafulvalene-p-chloranil



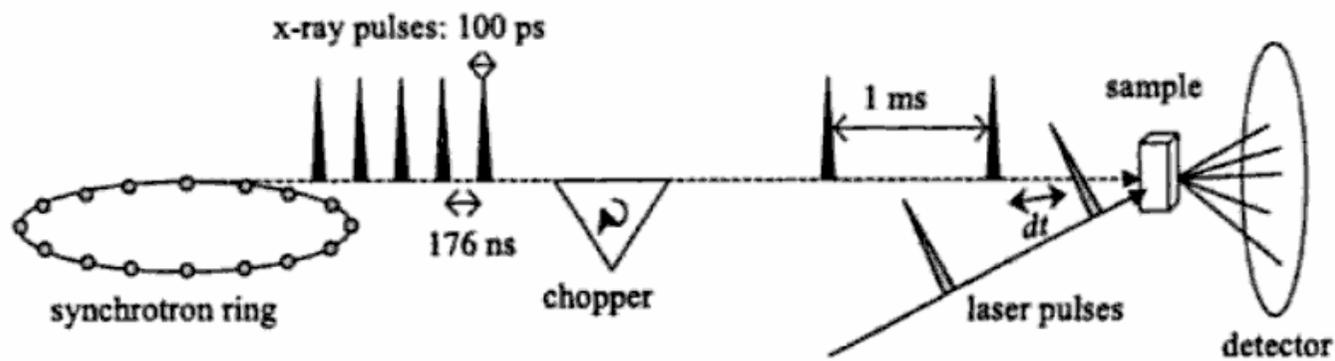
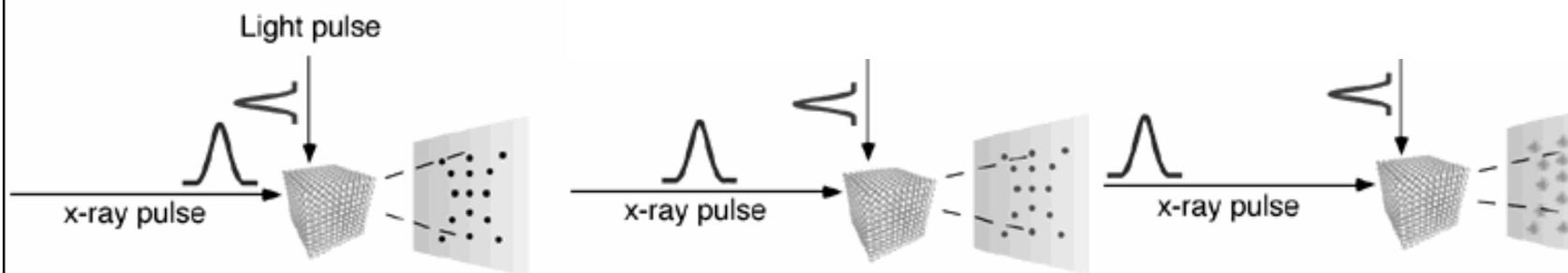
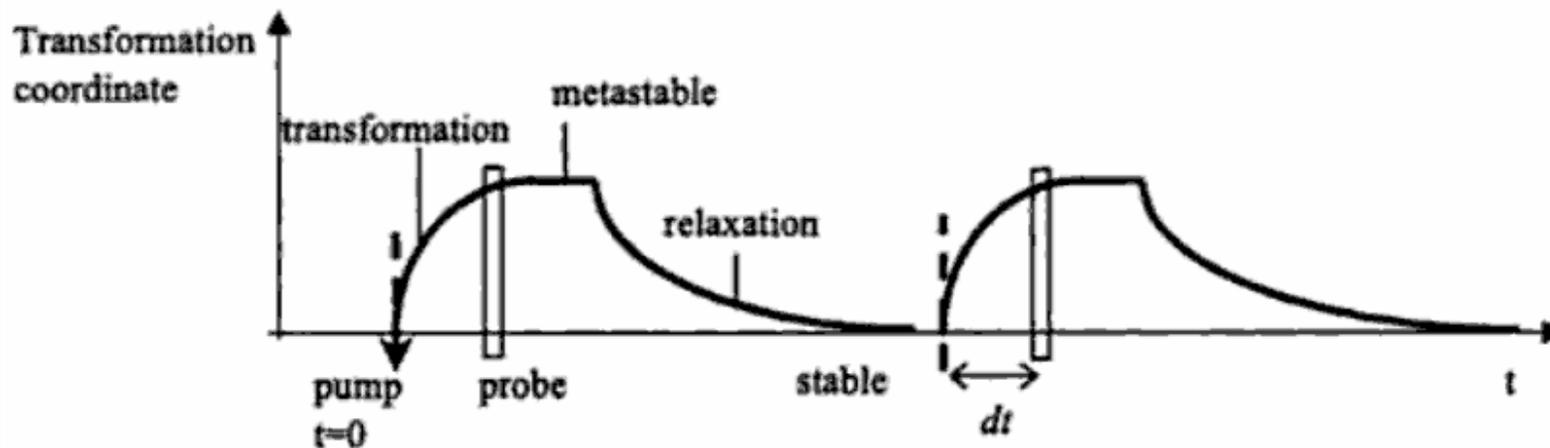
E. Collet et al., Science, 300, 612 (2003)

Chemical Physics 299 (2004) 163–170





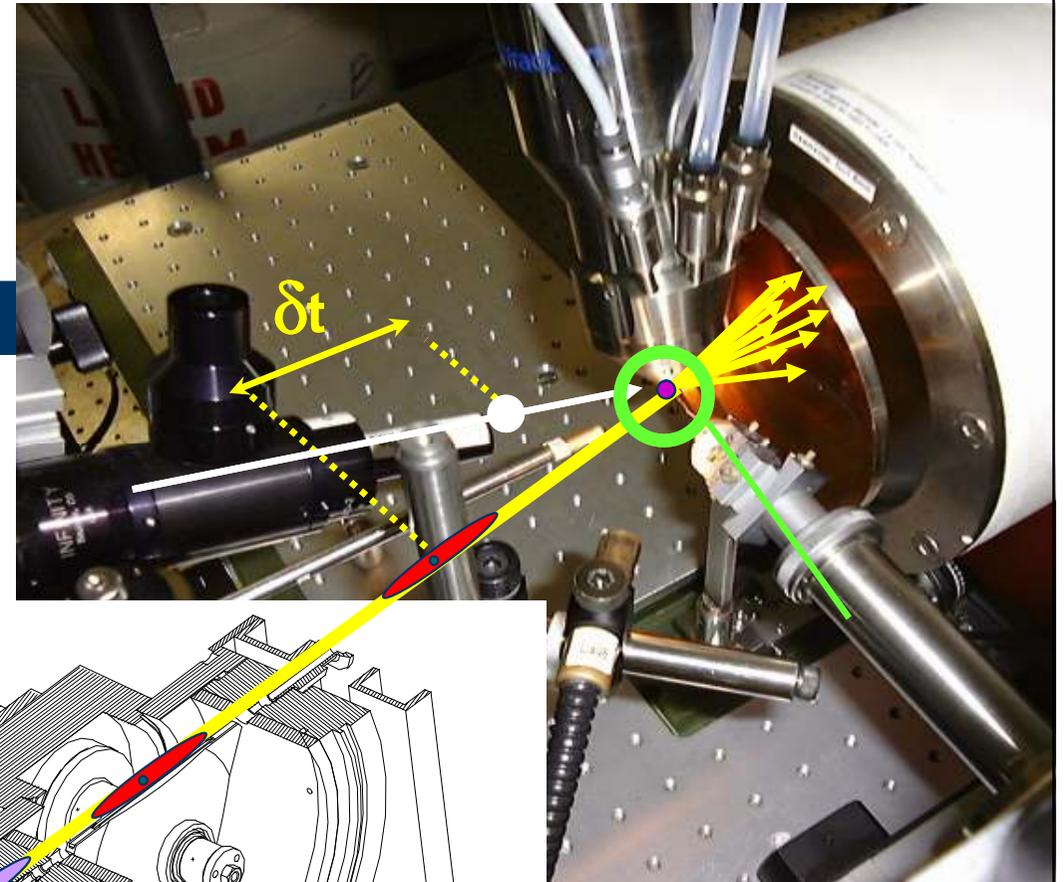
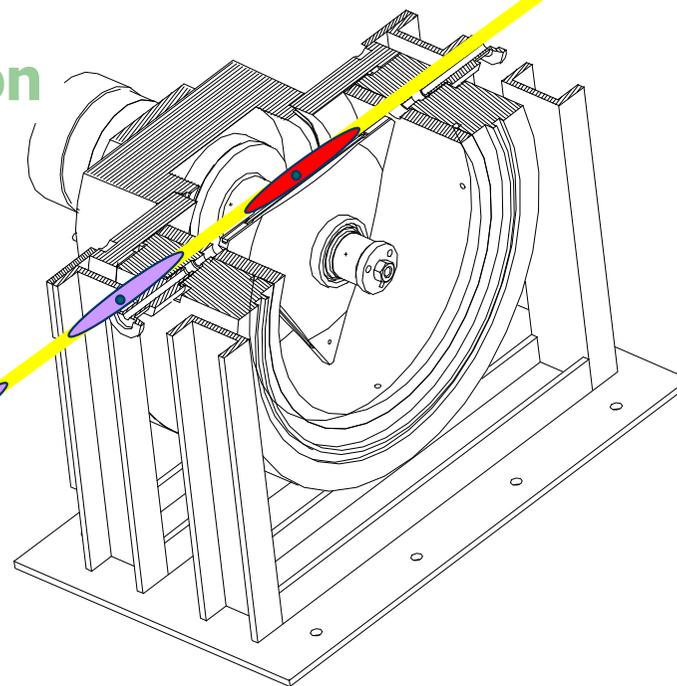
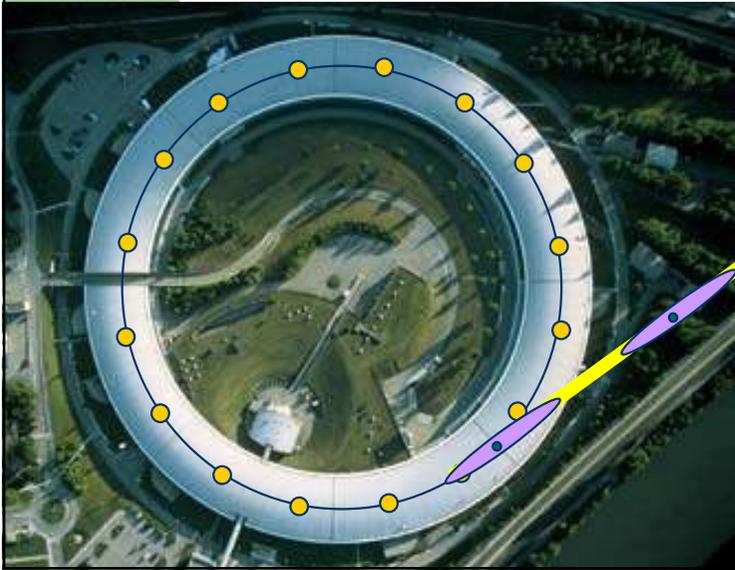
Pump and Probe

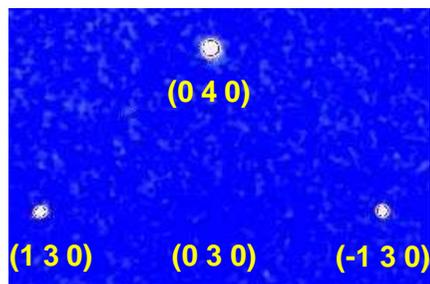


Как увидеть

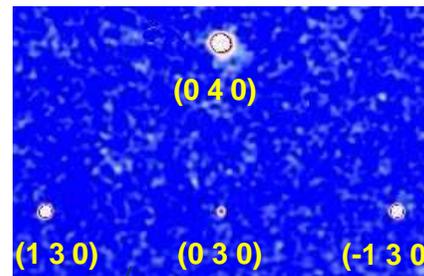
Chopper/Laser synchronisation

X-ray pulse 100ps 6MHz (176ns)





2 ns before
laser irradiation

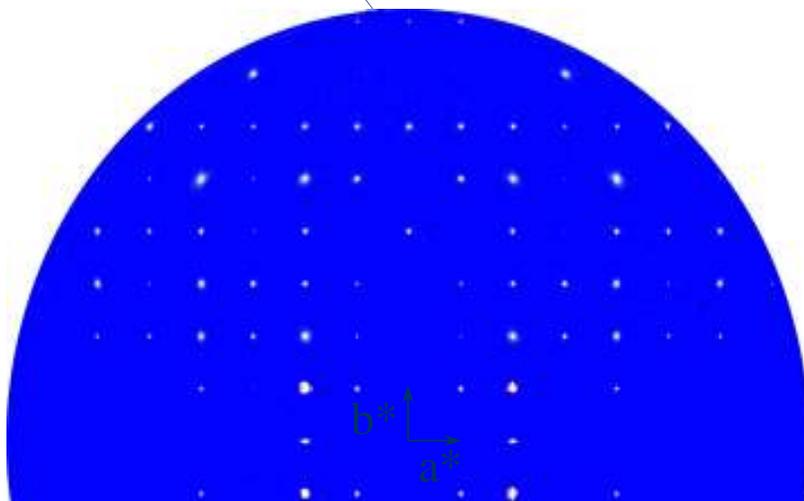


1 ns after
laser irradiation

no (030)



(030)



Neutral phase

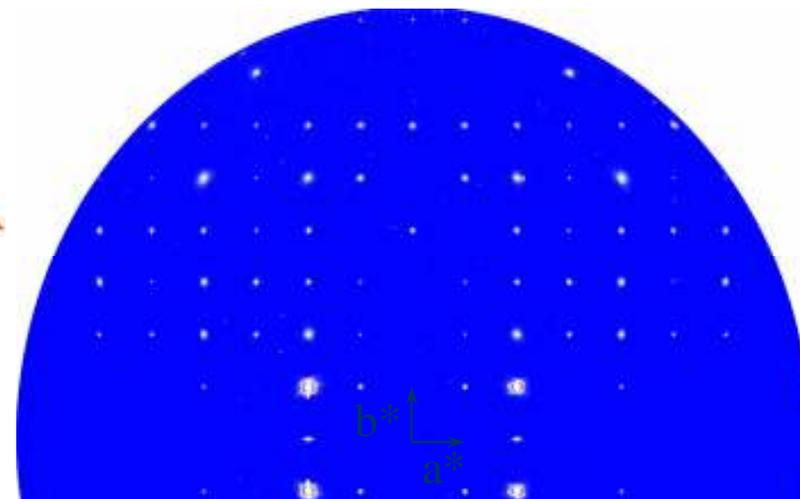
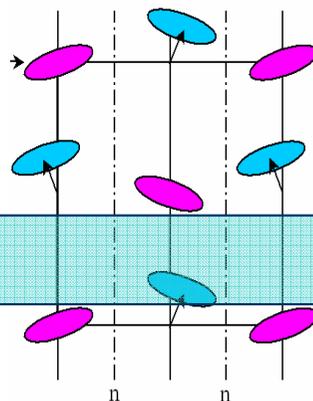


Photo-induced order



Space group $P2_1/n$

$(0 k 0) : k = 2n+1$ absent

$(h 0 l) : h+l = 2n+1$ absent

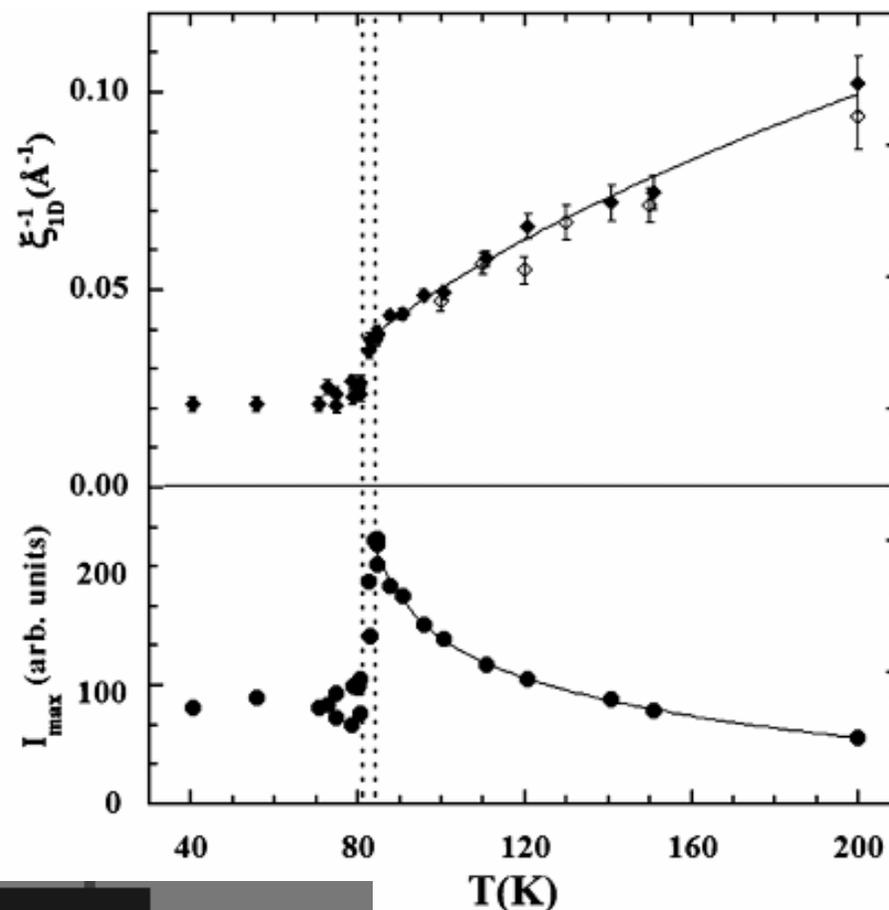
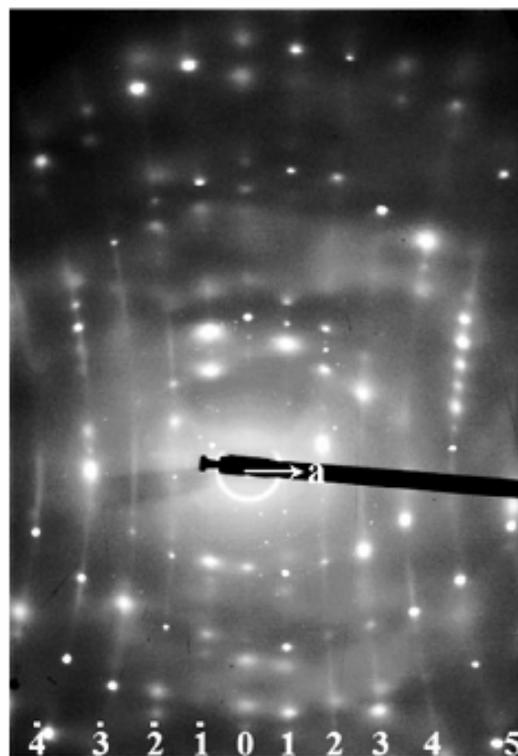
Space group Pn

$(0 k 0) : k = 2n+1$ present

$(h 0 l) : h+l = 2n+1$ absent

One-Dimensional Fluctuating Nanodomains in the Charge-Transfer Molecular System TTF-CA and their First-Order Crystallization

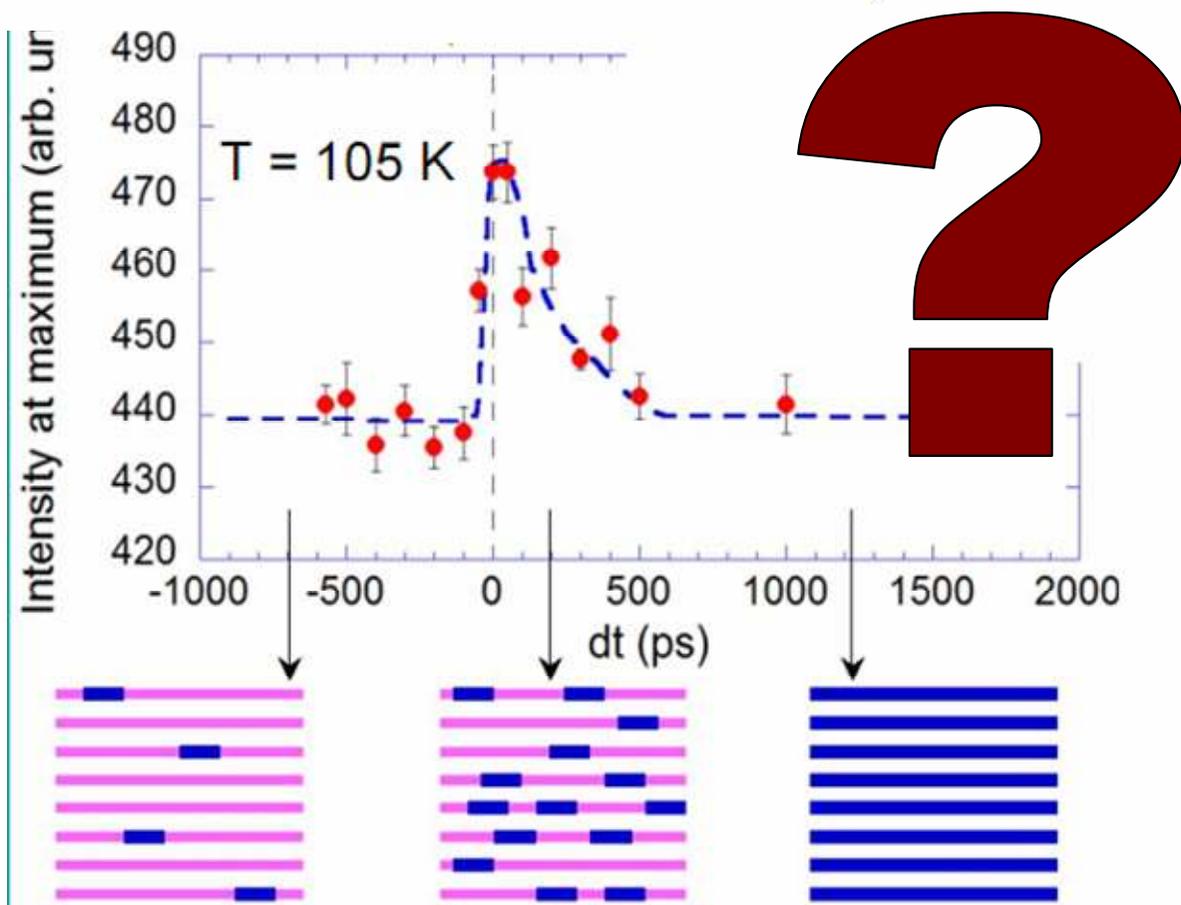
M. Buron-Le Cointe,¹ M. H. Lemée-Cailleau,^{1,2} H. Cailleau,¹ S. Ravy,^{3,4}
J. F. Bérar,⁵ S. Rouzière,^{4,6} E. Elkaïm,^{3,6} and E. Collet¹



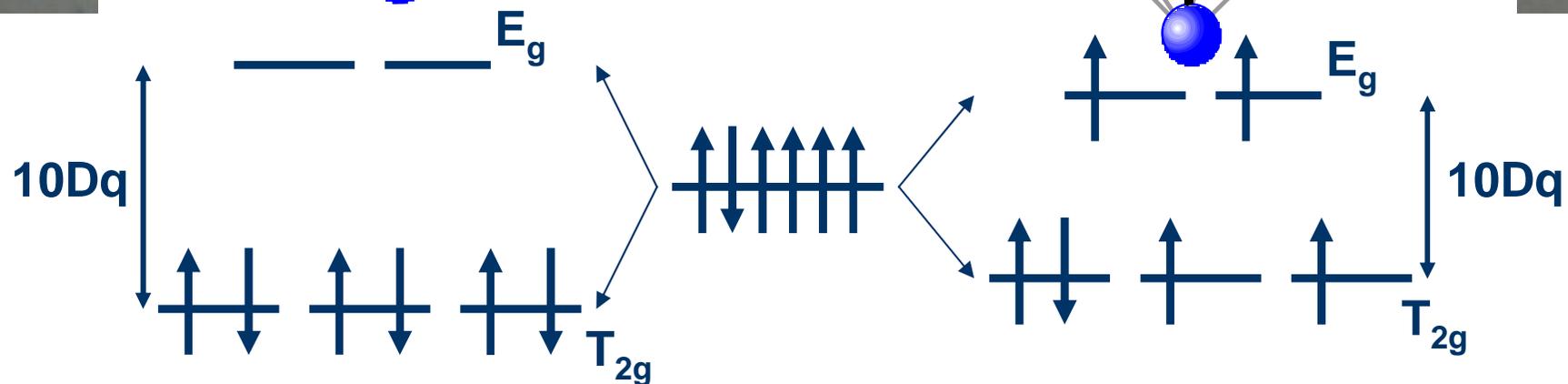
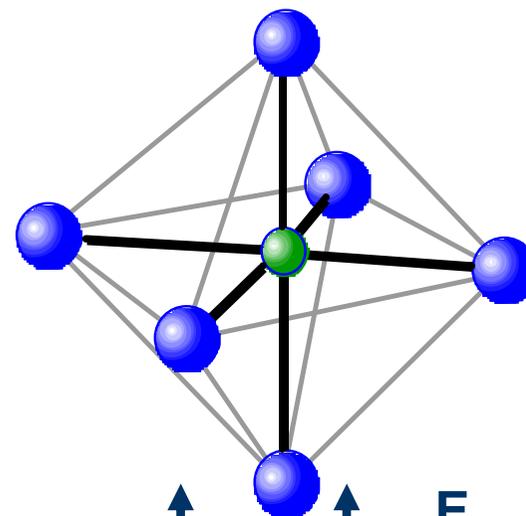
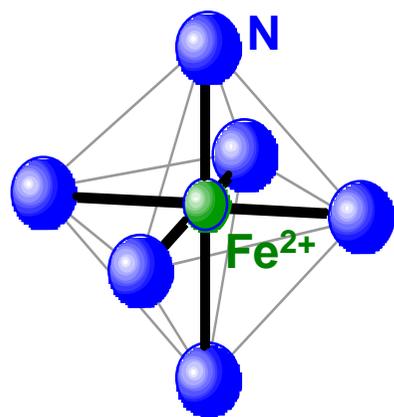
... D⁰ A⁰ D⁰ A⁰ (D⁺ A⁻) (D⁺ A⁻) (D⁺ A⁻) A⁰ D⁰ A⁰ ...

Anomalous Dispersion of Optical Phonons at the Neutral-Ionic Transition: Evidence from Diffuse X-Ray Scattering

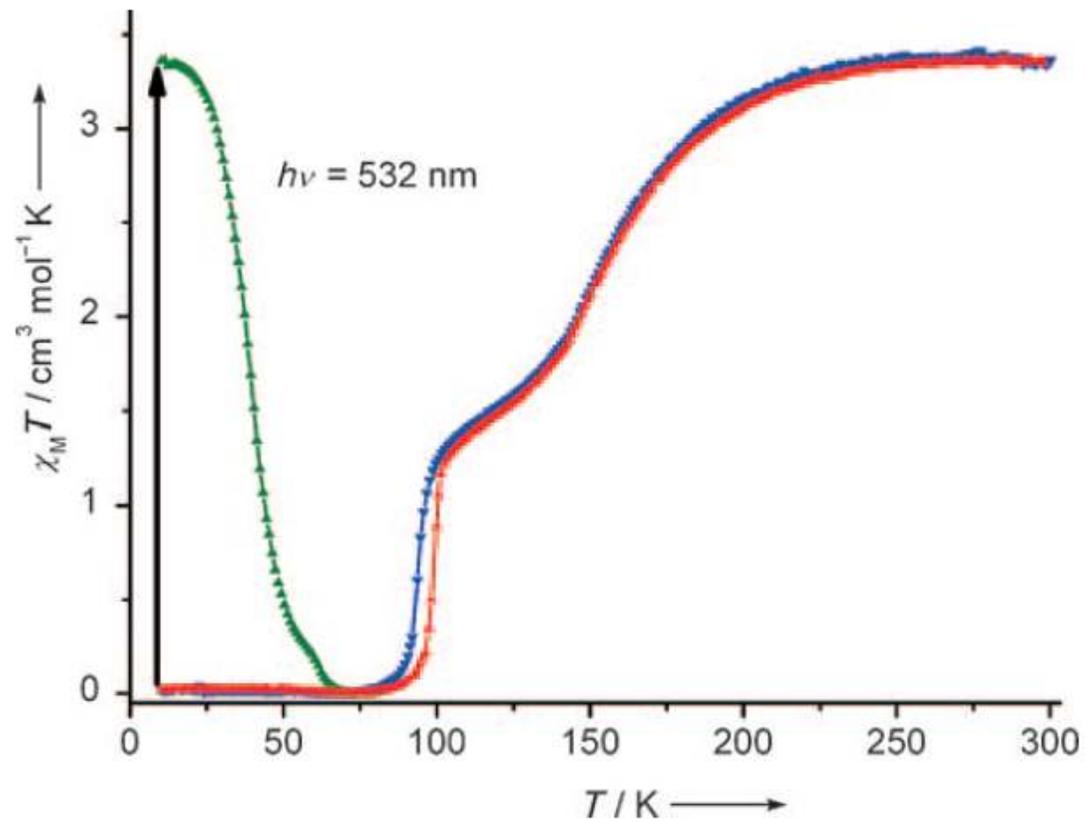
One-Dimensional Fluctuating Nanodomains in the Charge-Transfer Molecular System TTF-CA and their First-Order Crystallization



Спиновые кроссоверы



Магнитные свойства

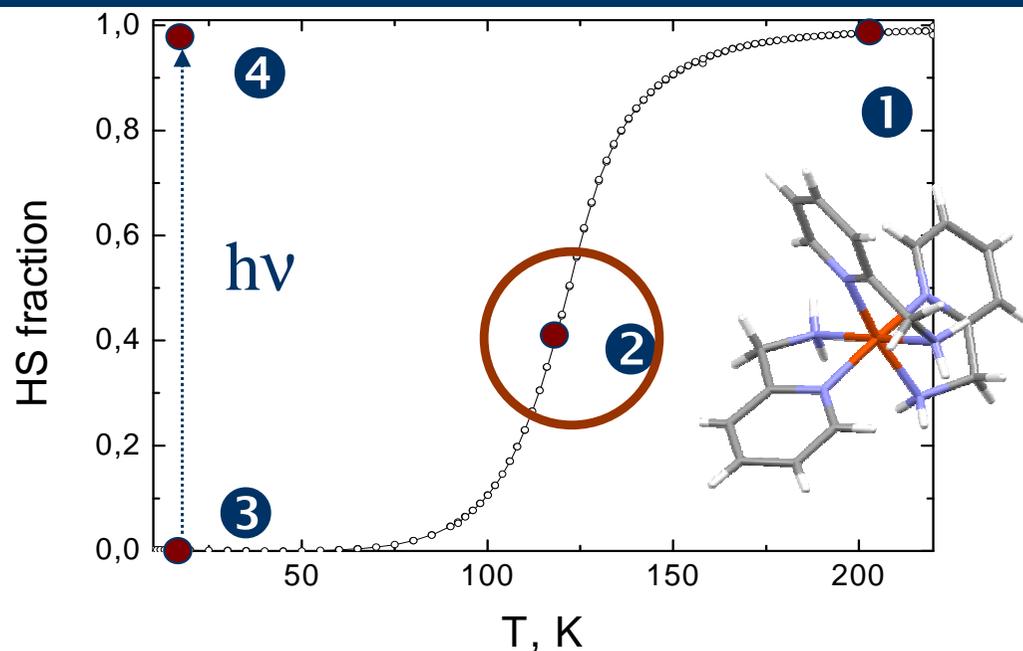


Как увидеть структуру фотоиндуцированного состояния



Chemical disorder and spin crossover in a mixed ethanol–2-propanol solvate of Fe^{II} tris(2-picolyamine) dichloride†

Dmitry Chernyshov,^{*a} Brita Vangdal,^b Karl Wilhelm Törnroos^b
and Hans-Beat Bürgi^c



diffraction data

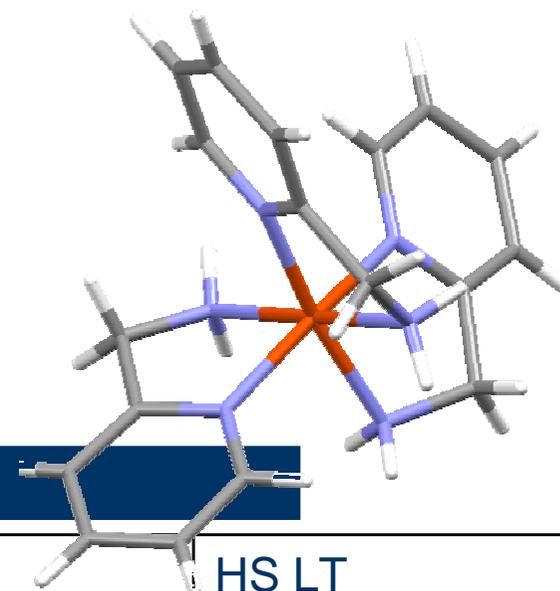
- ① all Fe(2-pic)₃ are HS
- ② 4/6 mixture of HS and LS
- ③ all Fe(2-pic)₃ are LS
- ④ all Fe(2-pic)₃ are photo-excited to HS at 14K



➤ no structural transition has been detected

➤ average structural characteristics are in a good correspondence with magnetization data

Высокоспиновое состояние индуцированное светом и температурой



	HS HT (200K)	40:60 HS:LS (118K)	LS LT (16K)	HS LT (16K)
$U_{iso}(Fe), \text{\AA}^2$	0.02317(8)	0.01477(8)	0.00397(8)	0.0067(1)
$\langle U_{iso}(N) \rangle, \text{\AA}^2$	0.0290(4)	0.0226(3)	0.0066(3)	0.0097(4)
$\langle \Delta U_{Fe-N} \rangle, \text{\AA}^2$	0.0038(9)	0.0112(9)*	0.0043(7)	0.0036(11)

*)From variation of the bond length $\Rightarrow \langle \Delta U_{Fe-N} \rangle = 0.0125(22) \text{\AA}^2$

Acta Cryst. (1984). B40, 387–397

**Dynamic Processes in Crystals Examined Through Difference Vibrational Parameters ΔU :
The Low-Spin–High-Spin Transition in Tris(dithiocarbamato)iron(III) Complexes**

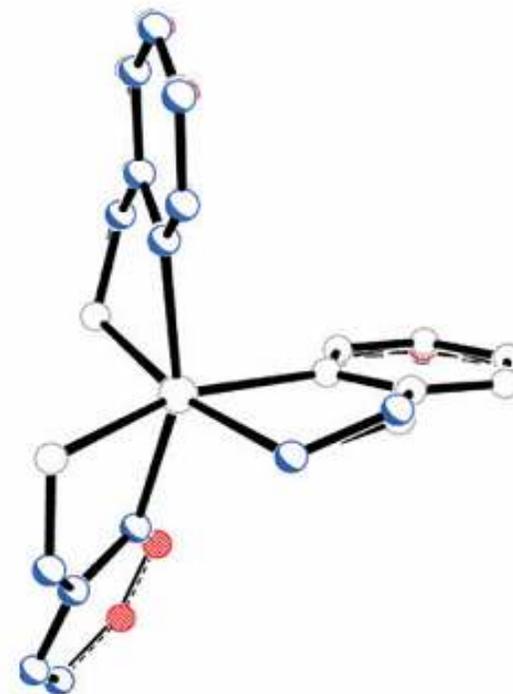
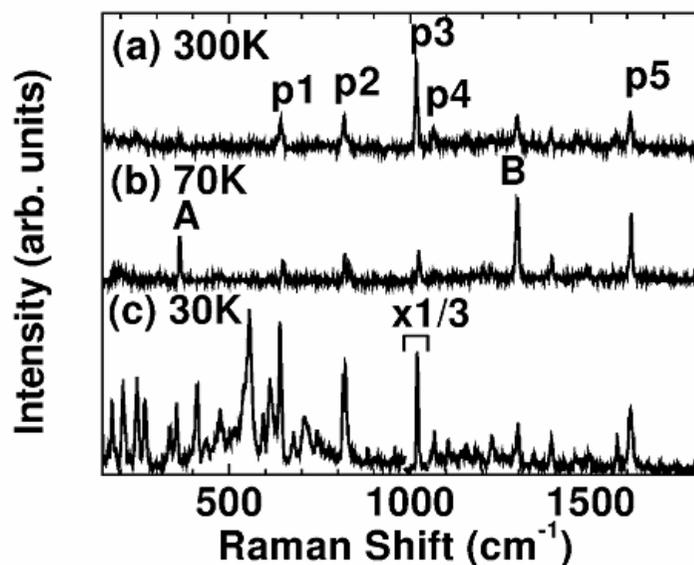
BY K. CHANDRASEKHAR AND H. B. BÜRGI

Свет и температура приводят к одному и тому же спиновому состоянию. Одинакова ли молекулярная структура?

Спектроскопия - НЕТ

T. Tayagaki and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 2886.

T. Tayagaki, K. Tanaka and H. Okamura, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 064104.



дифракция - ДА

И к такой же кристаллической структуре?

PHYSICAL REVIEW B 69, 020101(R) (2004)

Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction

Nolwenn Huby, Laurent Guérin, Eric Collet,* Loic Toupet, Jean-Claude Ameline, and Hervé Cailleau
Groupe Matière Condensée et Matériaux, UMR 6626 CNRS-Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

Thierry Roisnel

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, CNRS-Université de Rennes 1, 35042 RENNES Cedex, France

Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka

Dept. of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502, Japan

(Received 12 September 2003; published 12 January 2004)

ДА, но структурные данные были не полными.

HET

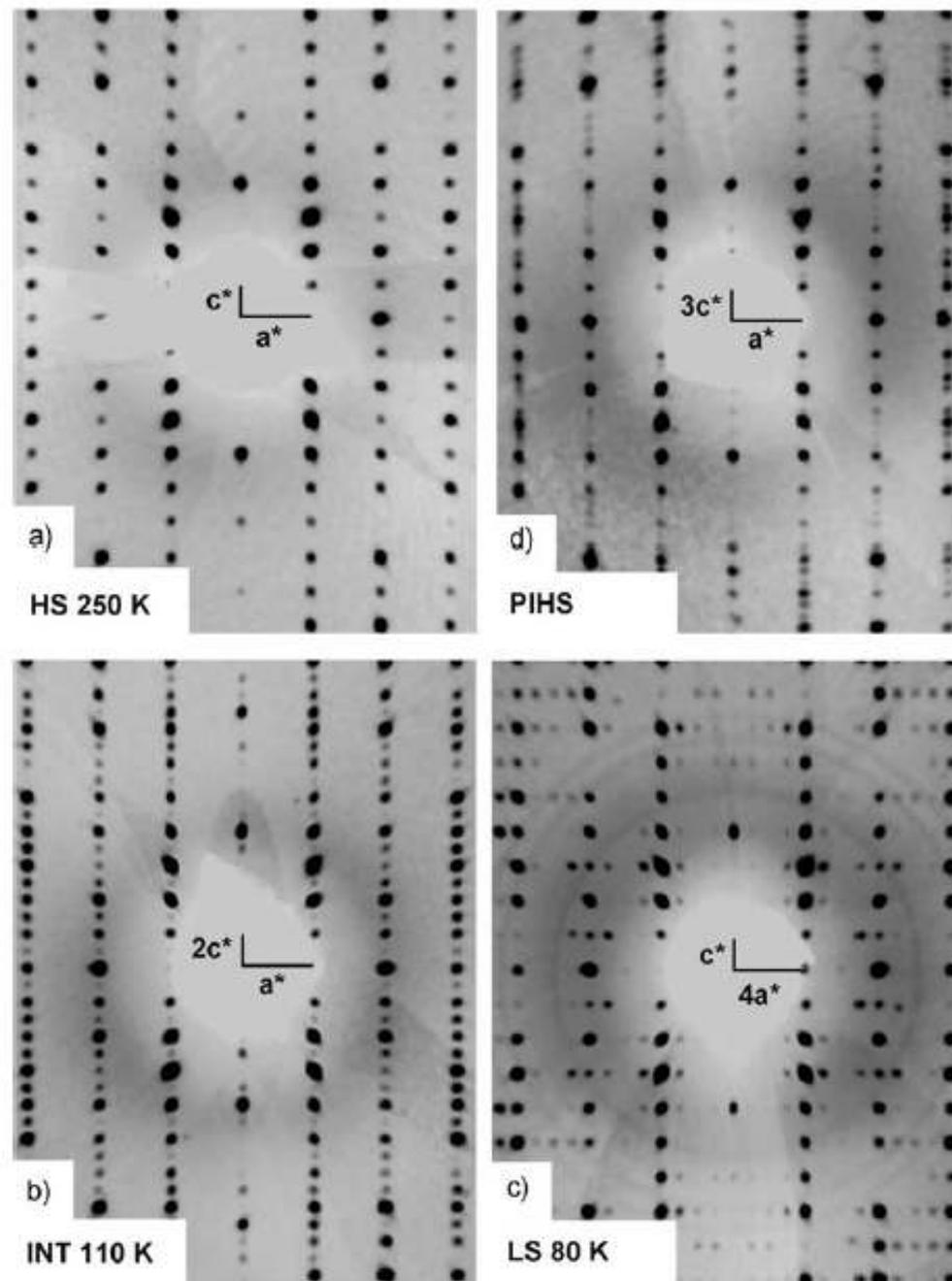
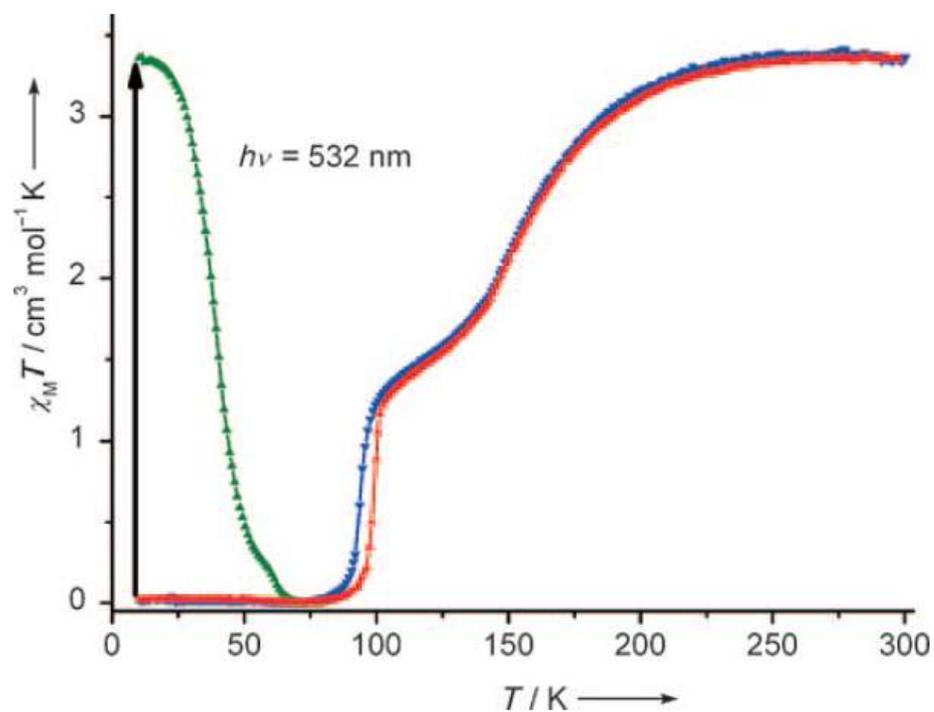


Figure 3. Reconstructed diffracted intensity in the a^*c^* reciprocal plane. With respect to the HS reciprocal lattice at 250 K, new peaks appear at $l + 1/2$ in the INT phase, at $h + 1/4, +1/2, +3/4$ in the LS phase, and at $l + 1/3, +2/3$ in the PIHS phase.

Свет и температура приводят к разным структурным фазам.

Фотоиндуцированный переход в спиновых кроссоверах (как правило) приводит к новой фазе, недостижимой при температурных изменениях.

Light induced excited high spin-state trapping in $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ (L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine)

CHEM. COMMUN., 2003, 158–159

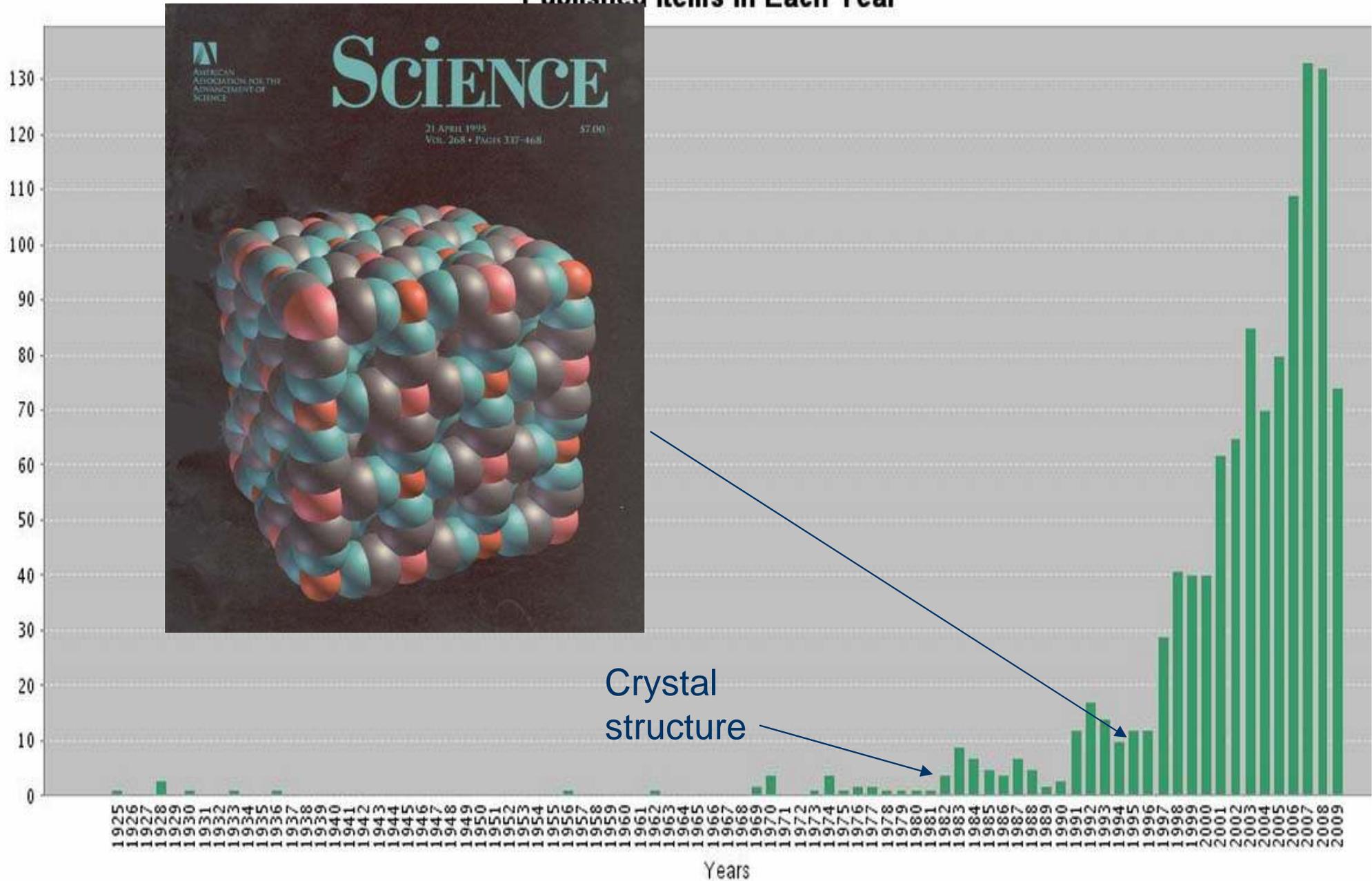
Victoria A. Money,^a Ivana Radosavljevic Evans,^a Malcolm A. Halcrow,^b Andrés E. Goeta^a and Judith A. K. Howard^{*a}

Spin state	T/K	V/Å ³	β /°	Mean Fe–N/Å	Bite angle	BF ₄ [–]
HS-1	290	1373.3(5)	95.67(3)	2.166(6)	73.4(2)	Disordered
LS	120	1308.6(5)	98.37(3)	1.953(2)	80.09(8)	Ordered
LS	30	1288.8(1)	98.575(1)	1.950(2)	80.08(8)	Ordered
HS-2	30	1318.1(5)	97.15(1)	2.165(2)	73.52(7)	Ordered

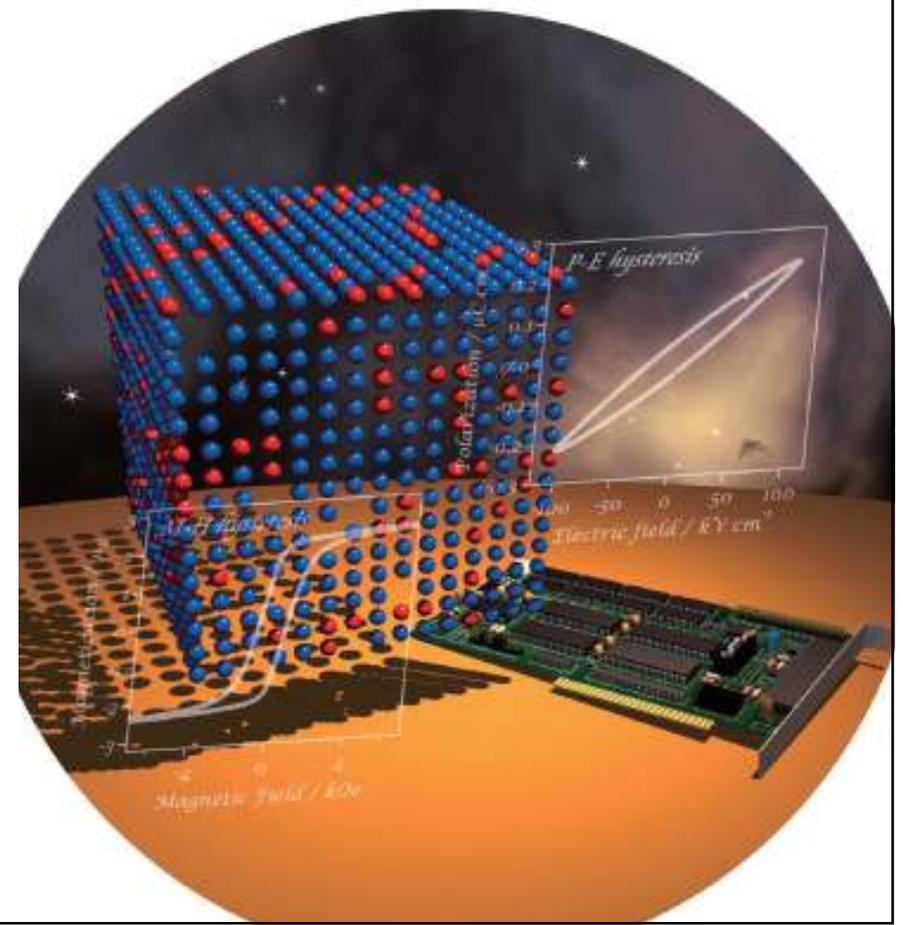
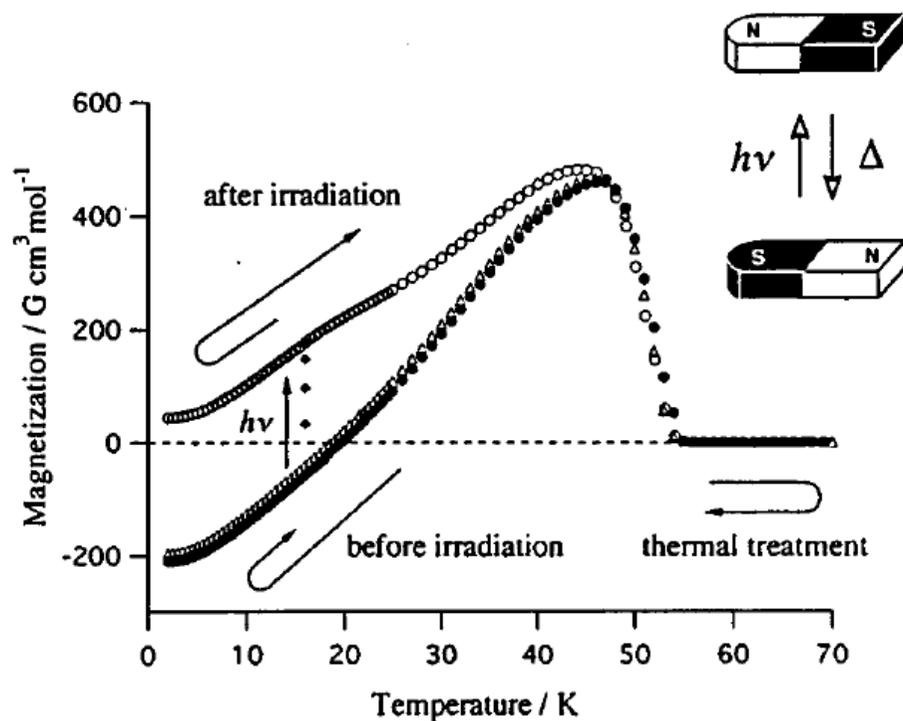


- Всегда ли есть различие между фото- и температурно-индуцированными фазами?
- Если есть, связано ли оно со сложностью структуры и наличием беспорядка?

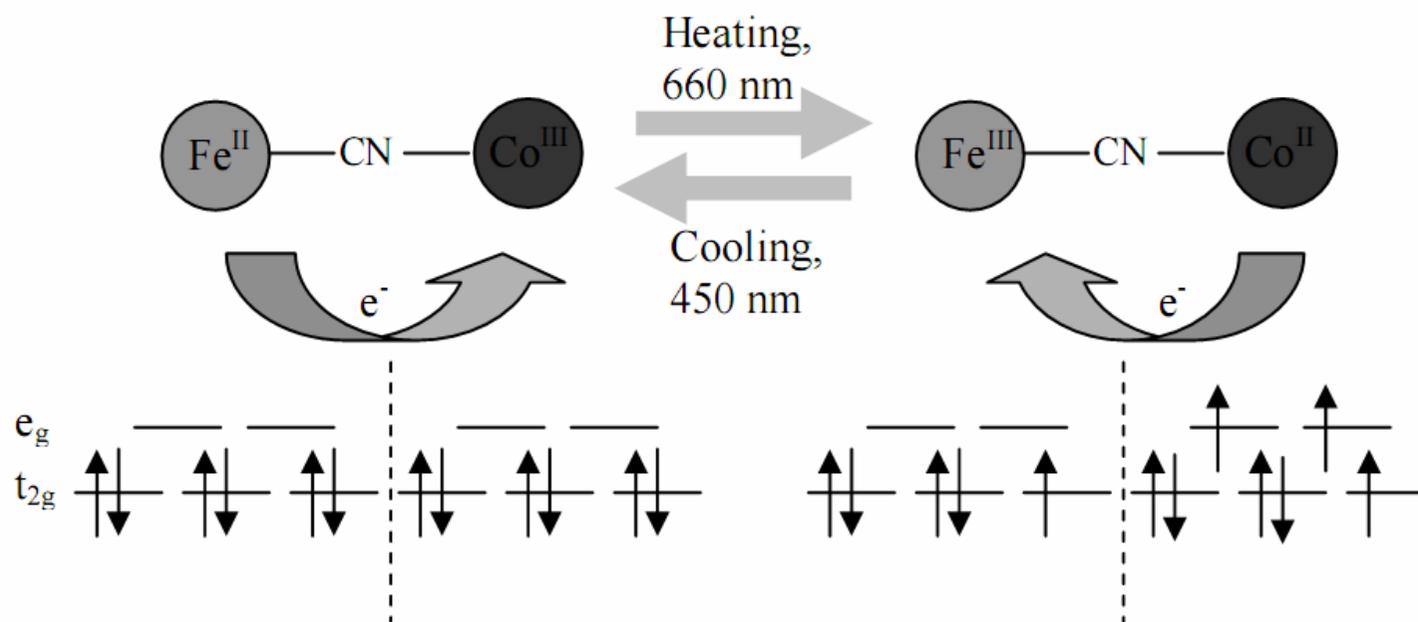
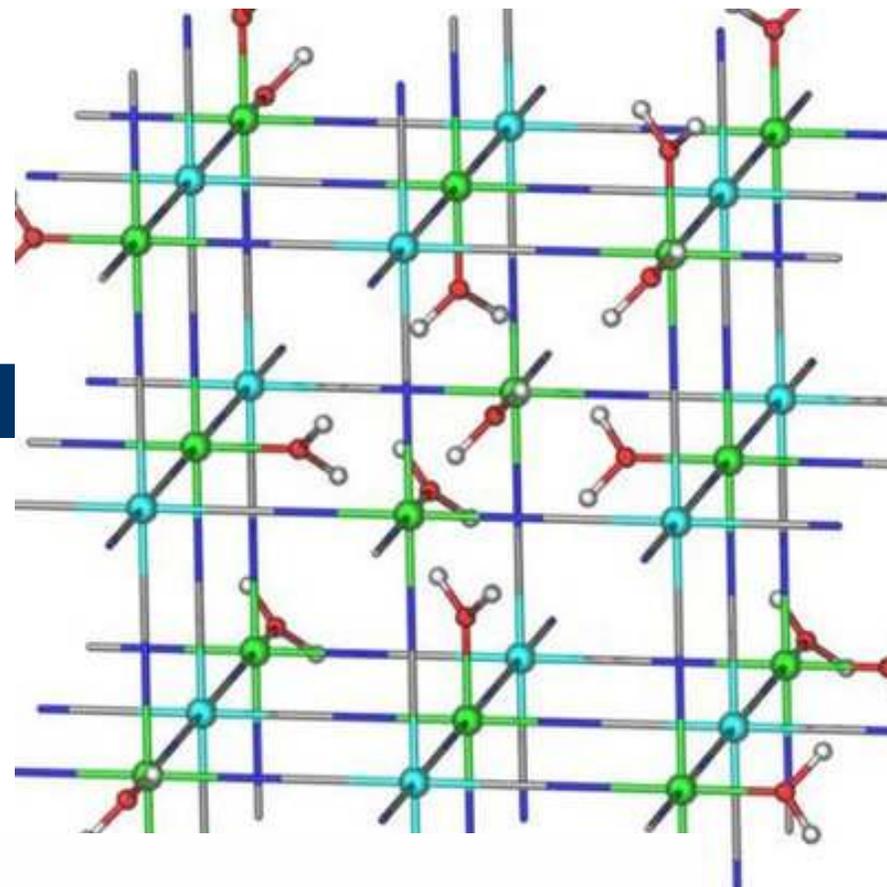
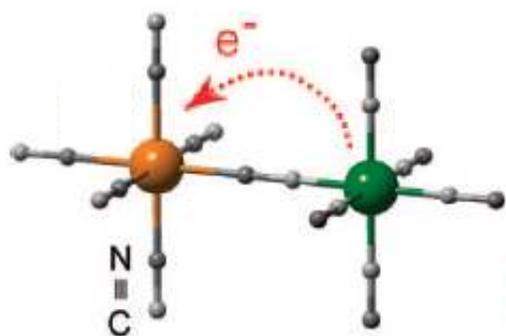
Published Items in Each Year



Аналоги берлинской лазури – ящик Пандоры.

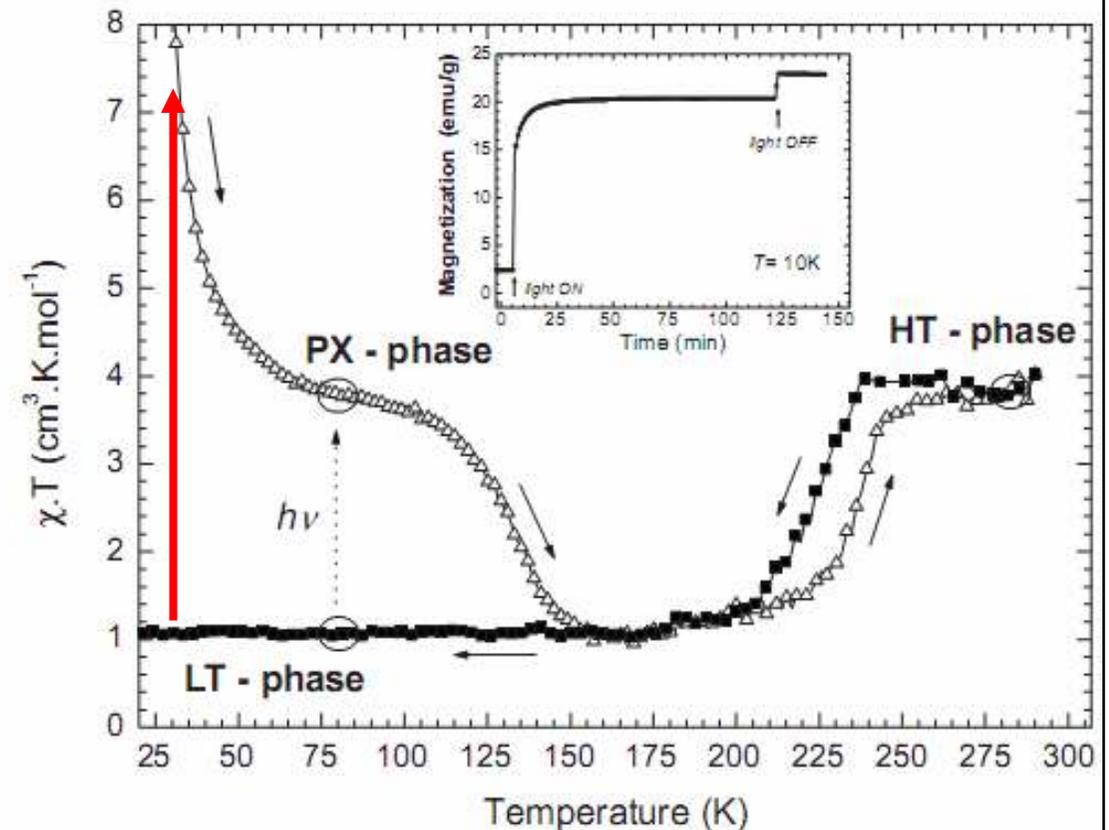
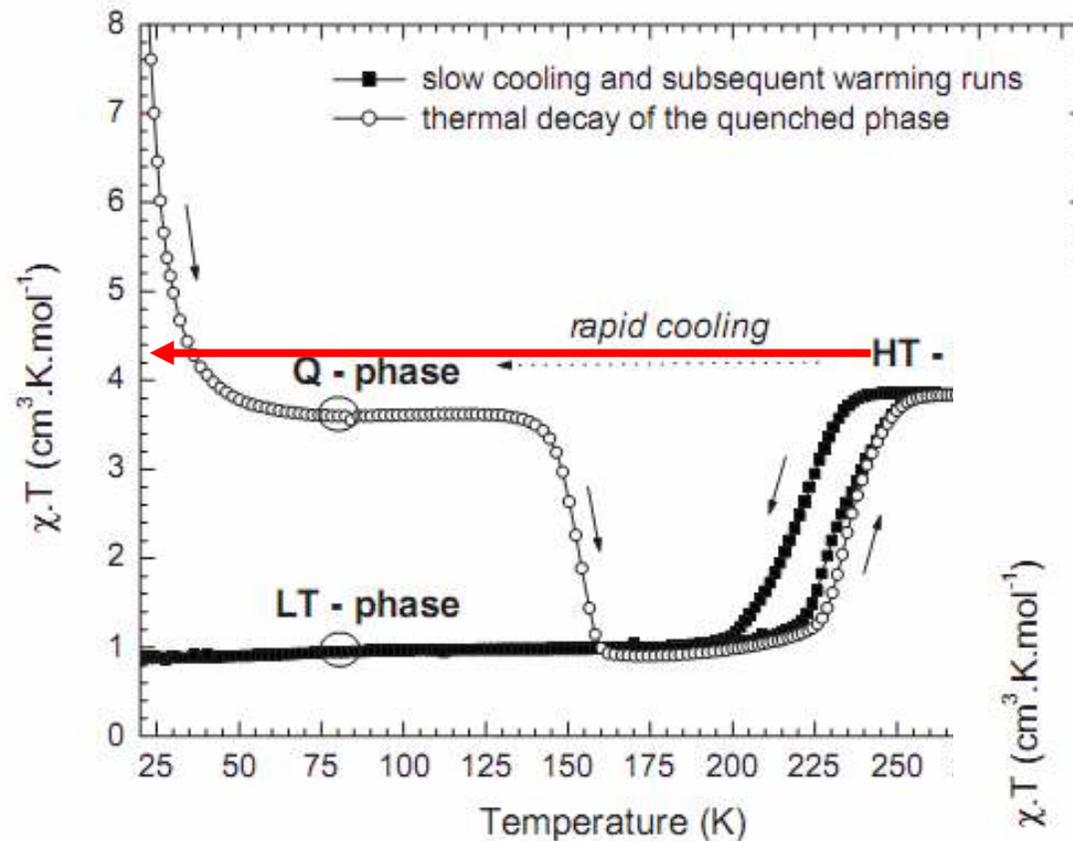


Что происходит при облучении светом

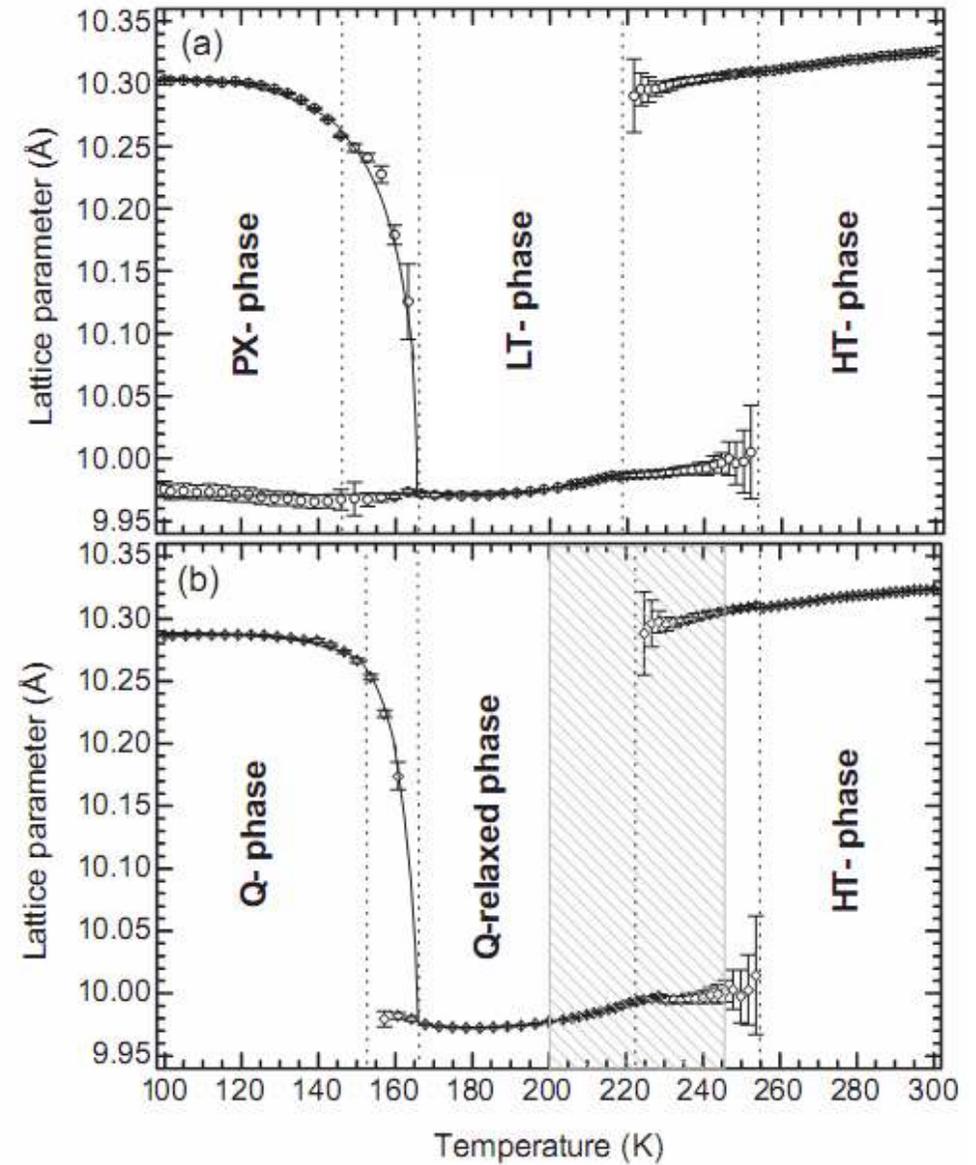
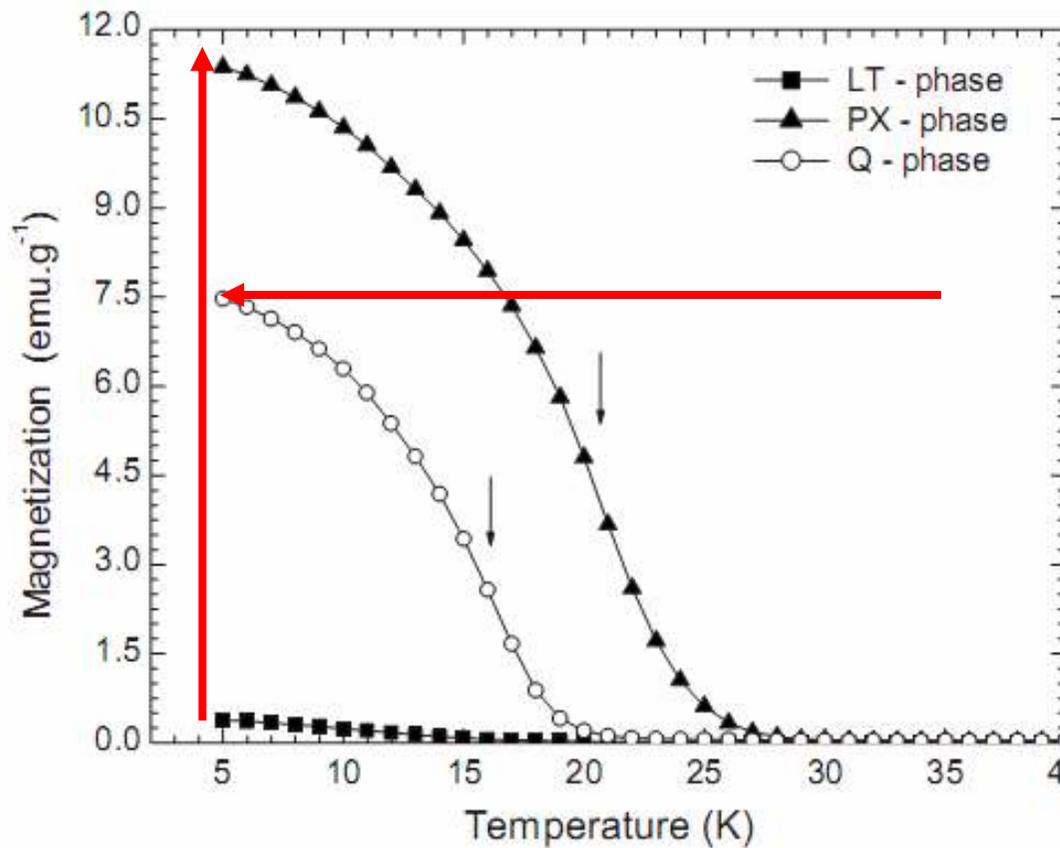


Evidence for complex multistability in photomagnetic cobalt hexacyanoferrates from combined magnetic and synchrotron x-ray diffraction measurements

Isabelle Maurin,^{1,*} Dmitry Chernyshov,² François Varret,³ Anne Bleuzen,⁴ Hiroko Tokoro,^{5,6} Kazuhito Hashimoto,⁵ and Shin-ichi Ohkoshi^{5,6}



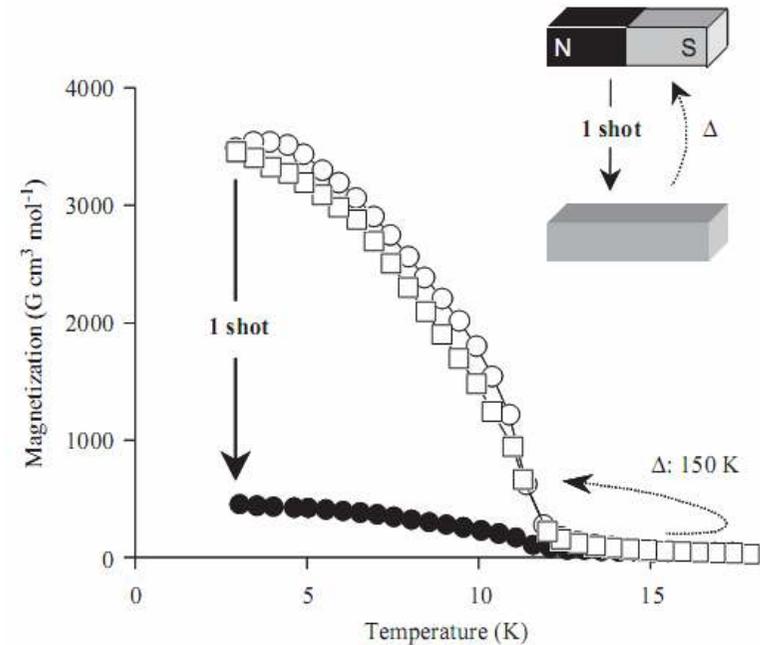
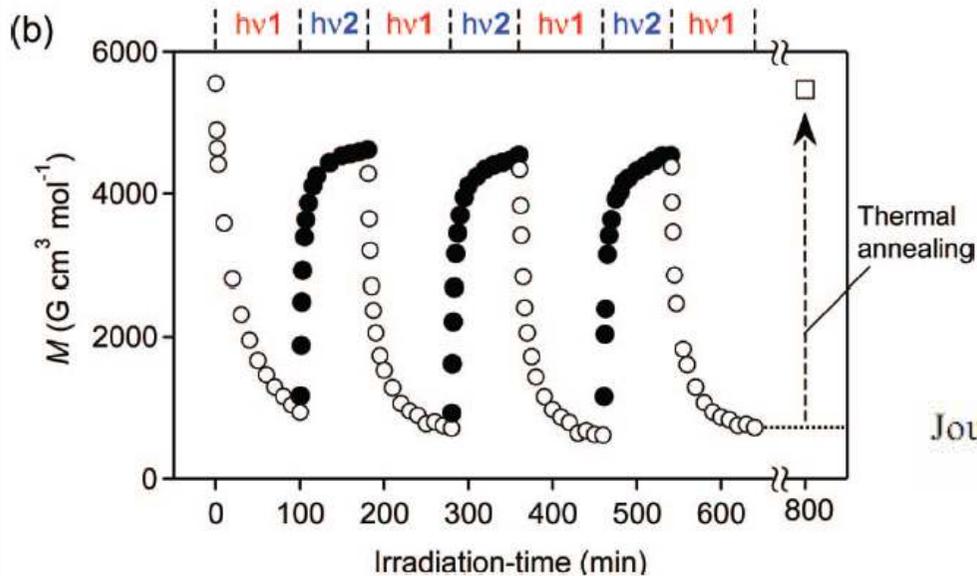
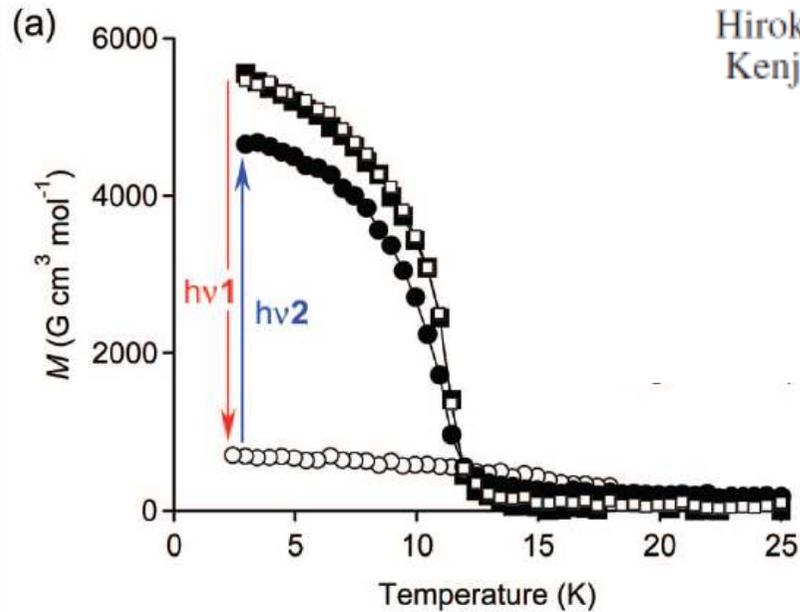
The same or not the same....



Visible-Light-Induced Reversible Photomagnetism in Rubidium Manganese Hexacyanoferrate

Visible-Light-Induced Reversi

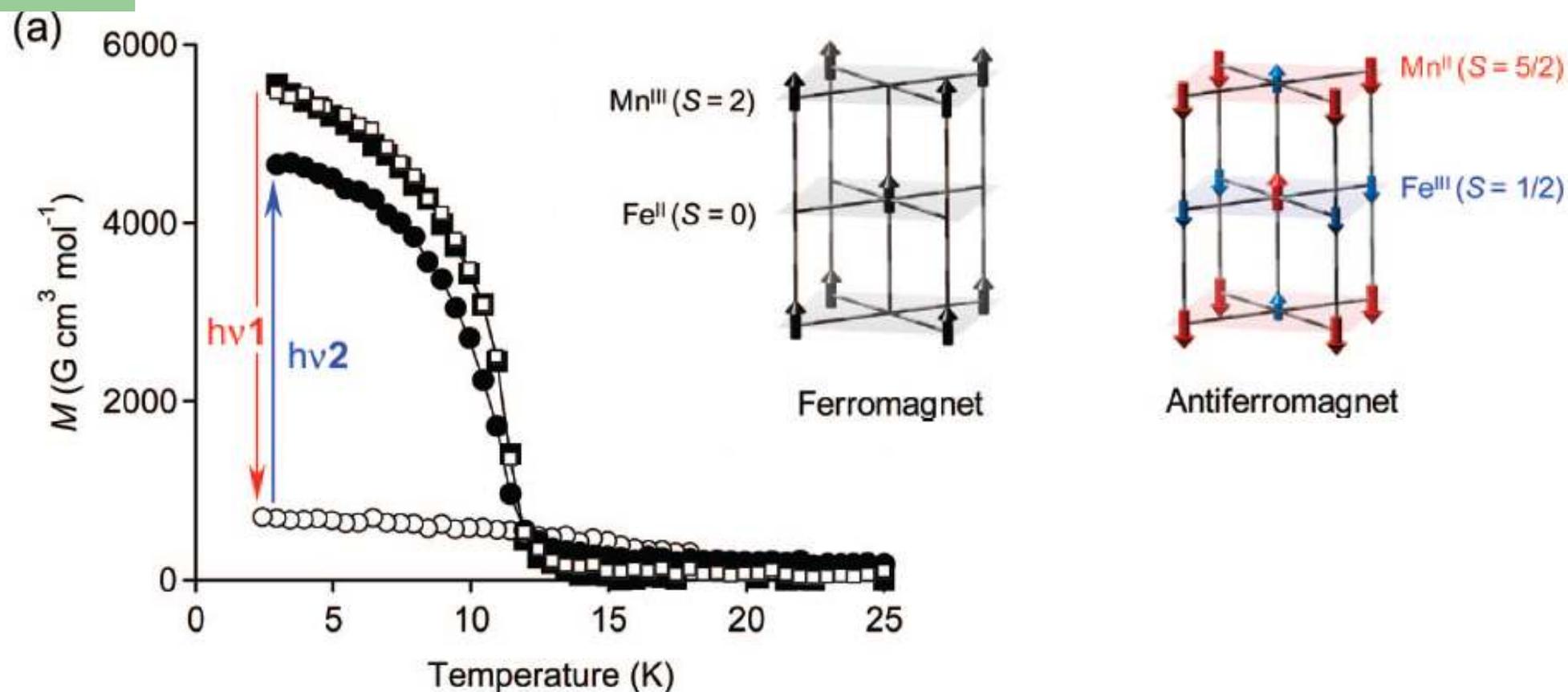
Hiroko Tokoro,^{†,‡,||} Tomoyuki Matsuda,[†] Tomohiro Nuida,[†] Yutaka Moritomo,[§]
Kenji Ohoyama,[△] Edgard Davy Loutete Dangui,[⊥] Kamel Boukheddaden,[⊥] and
Shin-ichi Ohkoshi^{*,†}



Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 1422–1428

Visible-Light-Induced Reversible Photomagnetism in Rubidium Manganese Hexacyanoferrate

Hiroko Tokoro,^{†,‡,||} Tomoyuki Matsuda,[†] Tomohiro Nuida,[†] Yutaka Moritomo,[§]
Kenji Ohoyama,[△] Edgard Davy Loutete Dangui,[⊥] Kamel Boukheddaden,[⊥] and
Shin-ichi Ohkoshi^{*,†}



Какие фото-переходы наблюдались в спиновых кроссоверах и аналогах берлинских лазурей

- LS-HS (and reverse) near spin transition (charge transfer transition) temperature
- LS-HS at low temperatures
- Ferro – antiferro at low temperatures

+ accompanied structural and other changes...

Что надо измерить в экспериментах по рассеянию

- Магнитное рассеяние – нейтроны. Для большинства АБЛ по прежнему магнитные структуры неизвестны.
- Диффузное рассеяние – большая часть структур разупорядочена, роль беспорядка не выяснена.
- Развертка по времени – дифракция рентгеновского излучения, задачи для рентгеновского лазера на свободных электронах.
WARNING –non-egoistic conditions

Суммируя...

- В большинстве исследованных случаев фазы индуцированные светом отличаются от индуцированных температурой и давлением.
- Практически полное отсутствие согласия теории и эксперимента.
- Научная активность в основном стимулируется возможными приложениями.



"Dr. Condon, it says here that you have been at the forefront of a revolutionary movement in physics called" — and here the inquisitor read the words slowly and carefully —
"quantum mechanics. It strikes this hearing that if you could be at the forefront of one revolutionary movement...you could be at the forefront of another."

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker

Angewandte Chemie

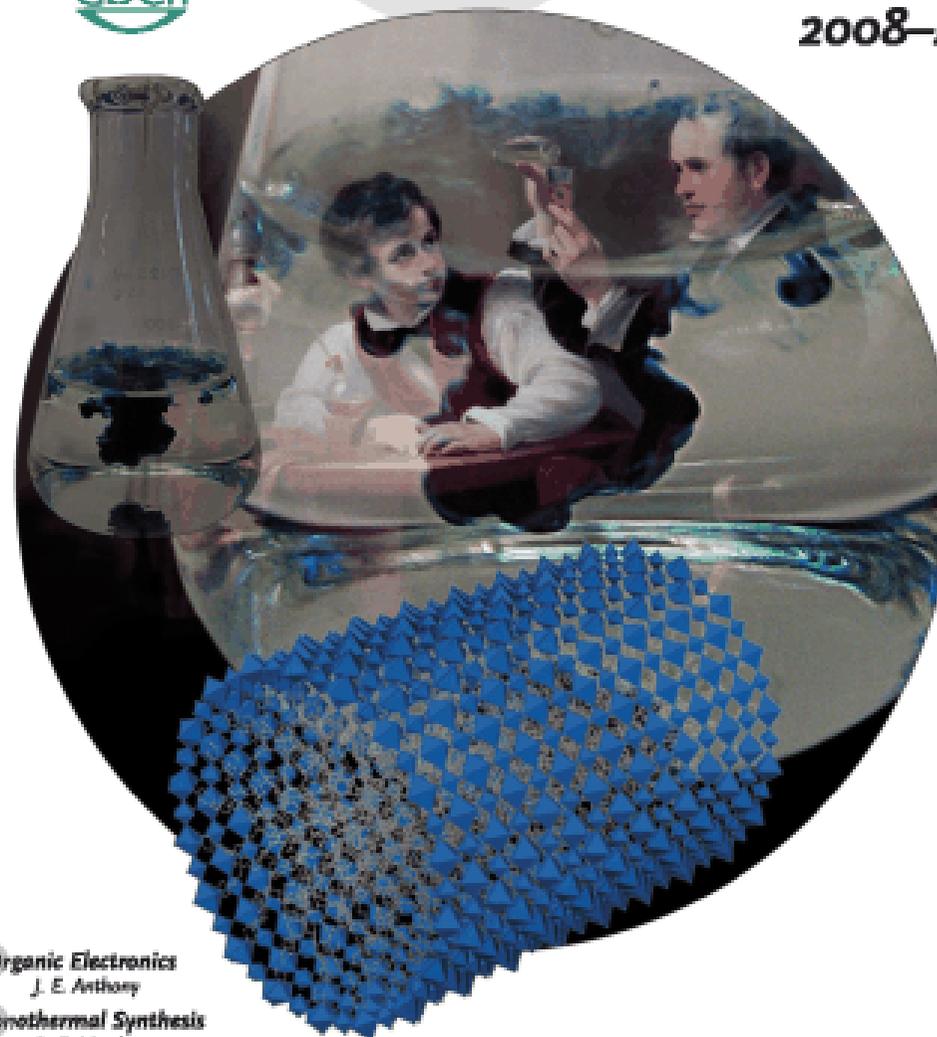
D 3461

International Edition



www.angewandte.org

2008-47/3



Спасибо за внимание!

Organic Electronics

J. E. Anthony

Ionothermal Synthesis

R. E. Morris

Porous Materials

M. Mestl

C. Wosch

ADVERTS 47 (p) 470-612 (2008) · ISSN 1433-7851 · Vol. 47 · No. 3

WILEY-VCH