

Sujet de thèse proposé à l'Institut de Physique de Rennes

Département Matériaux et Lumière

Titre de la thèse :

Cristallographie avancée de matériaux moléculaires photoactifs et multiferroïques sous lumière

Financement : contrat doctoral ordinaire (CDO) de l'Université de Rennes 1

Porteurs / directeur de thèse : Elzbieta Trzop (Ingénieur de Recherche) / Eric Collet (Professeur)

Positionnement du projet scientifique :

Des matériaux moléculaire multistables peuvent changer d'état électronique sous l'effet de la température, de la pression, de la lumière ou encore de champs magnétique ou électrique.[1-7] Ces systèmes présentent des changements d'états magnétiques liées à une transition de spin et/ou à un transfert de charge autour de métaux de transition. Récemment, nous nous sommes intéressés aux systèmes pour lesquels le changement d'état électronique est couplé à un changement de symétrie [1-7], ce qui rend les matériaux multifonctionnels car ils possèdent des propriétés (ferro)magnétiques, ferroélastiques et/ou ferroélectriques. Le couplage entre changement d'état électronique et changement de symétrie permet alors de contrôler la ferroélectricité en faisant basculer l'état électronique à l'aide d'un champ magnétique ou la lumière, de contrôler le magnétisme en appliquant un champ électrique pour basculer la polarisation ferroélectrique, ou encore de jouer sur les distorsions ferroélastiques du réseau avec le changement de symétrie. Les études cristallographiques à l'équilibre et/ou sous irradiation lumineuse permettent d'étudier les processus microscopiques à l'échelle cristalline et moléculaire. Les expériences sont réalisées à l'IPR ou sur synchrotron quand une source de rayon X plus performante est nécessaire, ainsi que pour les mesures résolues en temps ultra-rapides.[9] Un modèle théorique que nous avons développé récemment [8,9] explique l'importance de ces couplages et divers phénomènes associés. Nous sommes sollicités par différents groupes (Irlande, Espagne, USA, Japon, Thaïlande) [1-7], pour réaliser des études cristallographiques avancées et pour expliquer et modéliser les phénomènes observés avec notre approche originale considérant bistabilités électronique, structurale et/ou symétrique.

Projet :

Ce financement de thèse vise à développer nos propres projets de recherche autour de la cristallographie avancée de matériaux moléculaires photoactifs et multiferroïques. La lumière représente un paramètre de choix pour contrôler la ferroélectricité ou le magnétisme. La cristallographie est une technique centrale pour observer les changements de structure et de symétrie, en particulier les distorsions de réseau. Nous allons acquérir en 2022 une nouvelle source de rayons X et un cryostat permettant de réaliser des études structurales dans le domaine [30-300 K] où les phénomènes sont observés. Ceci permettra des analyses cristallographiques avancées, à l'équilibre et sous lumière, permettant de mesurer les paramètres d'ordre liés aux changements d'états électroniques (longueurs de liaisons) où aux changements de symétrie. La connaissance de ces paramètres permet une description directe dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phases, et le modèle développé récemment [9] sera amélioré pour décrire les états métastables observés récemment. En plus de la réorganisation structurale, les changements d'états électroniques/structuraux sont associés à un changement de couleur, de conductivité, de polarisation ou de magnétisme. Nous souhaitons donc développer de nouvelles collaborations pour les effets induits pas champ magnétique et pour les effets induits par champ électrique. Enfin, pour les matériaux où bistabilité électronique et ferroélectrique sont couplées, nous envisageons d'étudier la réponse de ces systèmes à une impulsion THz, dont le champ électrique peut se coupler directement avec le paramètre d'ordre lié à la ferroélectricité. Nous souhaitons utiliser l'excitation lumineuse pour contrôler l'état électronique et profiter du couplage avec le changement de symétrie pour contrôler les propriétés ferroïques par la lumière.

Encadrement :

La thèse sera encadrée par Elzbieta Trzop (Ingénieur de Recherche) pour la partie cristallographie expérimentale et par Eric Collet (Professeur) pour la partie conceptuelle. Cette thèse mobilisera d'autres compétences des membres au sein du département ML pour les études structurales avancées de transitions de phase, brisure de symétrie et ordre local (diffusion diffuse, analyse 3D Δ PDF) et spectroscopie optique. E. Trzop est en charge des équipements de cristallographie et elle a formé de nombreux stagiaires, doctorants et post-doctorants à la diffraction des rayons X. E. Collet a dirigé une dizaine de thèses depuis 2008.

E. Trzop et E. Collet co-encadreront la thèse à 50%.

Cette thèse vise à former un doctorant au sein du DML sur la cristallographie avancée et à exploiter les équipements de cristallographie existant à l'Institut de Physique de Rennes. Il s'agit de mettre à profit notre savoir-faire et de nos compétences afin de développer des projets de recherche innovant.

Un [article dans IUCr Journal](#) a souligné récemment le rôle de leader de notre équipe pour l'étude de phénomènes photoinduits ultra-rapides.

Les travaux de thèse seront réalisés à l'Institut de Physique de Rennes et impliqueront des mobilités sur synchrotron et X-FEL. Les travaux seront aussi réalisés dans le cadre de l'International Research Laboratory DYNACOM piloté par S. Ohkoshi à l'Université de Tokyo et E. Collet à l'Université de Rennes. Dans ce cadre, des mobilités vers le Japon sont aussi envisagées.

Compétences et connaissances recherchées

Les candidats devront avoir des connaissances en physique du solide, cristallographie, transition de phase. Les candidats devront connaître différentes techniques expérimentales de spectroscopie (optique ou rayons X), ou encore diffraction des rayons X. Le candidat doit être familiarisé avec l'analyse et le traitement de données et avoir de bonnes connaissances en programmation (Python ou similaire). Une connaissance des très grandes infrastructures de recherches telles que les synchrotrons et X-FEL sera appréciée.

Références :

- [1] E. Trzop, D. Zhang, L. Piñeiro-Lopez, F.J. Valverde-Muñoz, M. C. Muñoz, L. Palatinus, L. Guerin, H. Cailleau, J. A. Real and E. Collet* *Angewandte Chemie Int. Ed.* 55, 8675–8679 (2016)
- [2] L. Piñeiro-López, F.-J. Valverde-Muñoz, E. Trzop, M. C. Muñoz, M. Seredyuk, J. Castells-Gil, I. da Silva, C. Martí-Gastaldo, E. Collet,* J.A. Real* *Chemical Science* 12, 1317 (2021)
- [3] V.B. Jakobsen, E. Trzop, L. C. Gavin, E. Dobbelaar, S. Chikara, X. Ding, K. Esien, H. Müller-Bunz, S. Felton, V. S. Zapf, E. Collet,* M. A. Carpenter,* G. Morgan* *Angewandte Chemie Int. Edition* 59, 13305-13312(2020)
- [4] T. Boonprab, S.G. Telfer, S. J. Lee, K. S. Murray, W. Phonsri, G. Chastanet, E. Collet, E. Trzop, P. Harding,* D.J. Harding* *Angewandte Chemie International Edition*, 58 11811-11815 (2019)
- [5] R. Kulmaczewski, E. Trzop, E. Collet,* S. Velac,* and M. A. Halcrow,* *J Materials Chemistry C*, 8 8420 (2020)
- [6] V. Jakobsen, S. Chikara, J. Yu, E. Dobbelaar, C. Kelly, X. Ding, F. Weickert, E. Trzop, E. Collet, H. Cheng, G. Morgan, V. Zapf Giant Magnetoelectric Coupling and Magnetic Field-Induced Permanent Switching in a Spin Crossover Mn(III) Complex (In revision, JACS)
- [7] C. Mariette,* E. Trzop, J.-Y. Mevellec, A. Boucekkine, A. Ghoufi, G. Maurin, E. Collet, M.C. Muñoz, J.A. Real, B. Toudic Symmetry breakings in a metal organic framework with a confined guest. *Phys. Rev. B* 101 134103 (2020)
- [8] G. Azzolina, R. Bertoni, C. Mariette, M. Cammarata, E. Trzop, C. Ecolivet, M. Sander, M. Levantino, H. Tokoro*, K. Imoto, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi* and E. Collet* *Journal of Materials Chemistry C* 9, 6773 (2021)
- [9] Giovanni Azzolina, Roman Bertoni, and Eric Collet* *Journal of Applied Physics* 129, 085106 (2021)