



SUJET DE THÈSE

Domaine : Chimie et spectroscopie

Dates : Octobre 2018 – Septembre 2021



De nouveaux développements en spectroscopie d'absorption des rayons X au service de l'innovation : Cas des mémoires moléculaires pour le stockage haute densité de l'information

I. Résumé et mots-clés

Résumé

Les demandes croissantes en terme de stockage de données nécessitent à terme une mutation technologique. Les matériaux moléculaires bistables offrent des perspectives intéressantes et l'objectif du projet de thèse est de transformer cette idée séduisante en alternative réaliste. Dans ce contexte, les composés inorganiques à transfert de charge métal-métal sont particulièrement prometteurs mais leurs propriétés de photocommutation sont observées à trop basse température pour envisager toute application. Une solution pour ajuster leur propriété consiste à moduler des distorsions fines de la structure. Le but de cette thèse interdisciplinaire (physique/chimie) est donc d'élucider la relation entre faible distorsion structurale et bistabilité dans des composés modèles : les Analogues du Bleu de Prusse (ABP). Nous développerons pour cela un nouvel outil basé sur le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) au seuil K des métaux de transition (MT). Les ABPs seront d'abord considérés comme des composés-modèles où la chimie se met au service de problèmes physiques, afin de mettre au point une méthodologie permettant de quantifier de faibles distorsions structurales à partir des signaux XMCD au seuil K des MT et de comprendre les phénomènes physiques à l'origine du XMCD. Les ABP seront ensuite considérés comme des composés-réponses aux problèmes actuellement rencontrés pour le stockage de données et où les outils physiques permettent à la chimie de répondre aux enjeux technologiques d'aujourd'hui.

Mots-clés

XMCD au seuil K des métaux de transition ; Rayonnement synchrotron ; Analogues du Bleu de Prusse ; Distorsions structurales ; Photomagnétisme

II. Présentation du sujet

Les analogues du Bleu de Prusse (ABPs) sont des composés moléculaires de formule chimique $C_xA_4[B(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, où A et B sont des métaux de transition et C un cation alcalin. Certains d'entre eux présentent des propriétés photocommutables dues à un transfert d'électron ; le temps d'adressage extrêmement court de ce type de transfert fait des ABPs de bons candidats pour l'électronique du futur. Cependant, les propriétés de photocommutation sont observées la plupart du temps à très basse température, ce qui freine leur utilisation dans des dispositifs « réels ». Réussir à contourner ce frein, notamment en comprenant de manière fine les relations entre la structure et les propriétés des ABPs, est un des axes de recherche majeur de notre équipe.

Plusieurs études ont montré qu'une modification chimique du réseau bimétallique des métaux de transition ($A_4[B(CN)_6]_y$) dans les composés commutables conduit en général à la perte des propriétés de commutation. En revanche, de faibles distorsions structurales de ce réseau induites par l'application soit d'une pression physique dans une cellule haute pression, soit d'une pression chimique créée par l'insertion de cations alcalins (C) peut permettre d'ajuster les propriétés de commutation. Une solution pour ajuster les propriétés de commutation consiste donc à contrôler ces distorsions.

Les techniques de caractérisation habituellement utilisées pour étudier la structure de la matière ne permettent pas dans ces composés, obtenus sous forme poudre et dont la structure présente un certain degré de désordre, de quantifier les très faibles distorsions structurales dont dépendent les propriétés de photocommutation. Notre équipe travaille donc à développer une nouvelle méthodologie pour quantifier de faibles distorsions structurales à partir de signaux de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) aux seuils K des métaux de transition, qui est une technique dérivée de la spectroscopie d'absorption des rayons X. Des premières expériences ont montré la sensibilité de la technique à de faibles distorsions structurales induites sous l'effet de la pression dans les ABPs, et la pertinence de son utilisation pour comprendre et quantifier les effets permettant de moduler les propriétés de commutation des ABPs. Cependant, il n'existe à l'heure actuelle aucune description quantitative satisfaisante de ces signaux. De plus, tous

les phénomènes physiques à l'origine des signaux XMCD aux seuils K des métaux de transition ne sont pas encore compris, ce qui freine la mise au point de la méthodologie.

La thèse a pour objectif l'élaboration raisonnée de mémoires moléculaires commutables à température ambiante. Pour atteindre cet objectif, plusieurs axes de recherche seront suivis :

- 1) Utilisation de la famille des ABPs comme composés modèles pour démêler les effets physiques à l'origine du XMCD aux seuils K des métaux de transition et comprendre ces signaux et établir la méthodologie pour quantifier les distorsions structurales à partir des signaux XMCD ; cette partie expérimentale se situe au cœur d'une collaboration entre notre équipe et celle de la ligne ODE du synchrotron SOLEIL, où toutes les mesures de XMCD aux seuils K des métaux de transition sont réalisées.
- 2) Etude par XMCD aux seuils K des métaux de transition des états stables et métastables photo-excités des ABPs photocommutables les mieux décrits dans la littérature (Cs_2CoFe , Rb_2CoFe , Na_2CoFe , Rb_4MnFe), afin d'identifier l'origine de leurs propriétés de commutation différentes ; cette partie aussi nécessite une interaction forte avec les physiciens de la ligne ODE.
- 3) Mise en oeuvre de moyens chimiques pour moduler les distorsions structurales et donc contrôler les propriétés de commutation des composés. Plusieurs solutions seront envisagées pour agir chimiquement sur les propriétés de commutation (insertion de cations de différentes nature dans le réseau tridimensionnel des ABPs, remplacement de molécules de solvants, insertion de molécules invitées, élaboration de coquilles de différentes natures autour des particules photomagnétiques...).

III. Profil recherché

Cette thèse présente plusieurs aspects : (i) développer de nouvelles méthodologies dérivées de la spectroscopie d'absorption des rayons X en utilisant des polymères de coordination comme composés-modèles, (ii) caractériser à l'échelle atomique des composés (photo)magnétiques en utilisant les techniques de pointe en spectroscopie des rayons X, (iii) utiliser des moyens chimiques pour ajuster des propriétés de commutation. Elle se situe donc à l'interface entre chimie inorganique et physique. Elle implique une partie expérimentale en laboratoire (synthèse, caractérisation des composés) et sur synchrotron (campagnes de mesures, analyse de données) ; une partie théorique peut être envisagée pour la simulation des spectres d'absorption des rayons X.

Le sujet de thèse proposé est donc à l'interface entre physique/spectroscopie et chimie, avec un aspect expérimental important mais des développements vers la théorie et la simulation possibles. Un master en physique (appliquée ou fondamentale), sciences des matériaux, chimie physique, chimie inorganique ou grands instruments est nécessaire. Des compétences en synthèse inorganique sont un avantage mais ne sont pas obligatoires.

Le candidat devra faire preuve de curiosité, d'ouverture d'esprit, d'autonomie, de motivation et d'esprit d'équipe.

IV. Informations pratiques

La thèse sera dirigée par Anne Bleuzen (professeure à l'Université Paris-Sud) et co-encadrée par Amélie Bordage (chercheuse CNRS).

Contact : Dr. Amélie Bordage (amelie.bordage@u-psud.fr / 01.69.15.70.55)

Laboratoire d'accueil : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (CNRS, Université Paris Sud, Université Paris-Saclay)

Adresse : Université Paris Sud, Bât. 420, Rue du doyen Georges Poitou, 91400 Orsay

Ecole doctorale de rattachement : 2MIB (ED 571) — Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes

Financement : ANR

Début de la thèse : Octobre 2018