

# Thèse proposée à l'Institut de Physique de Rennes – International Research Laboratory Dynacom

## Département Matériaux et Lumière

### Title:

**Cristallographie avancée et études dynamiques ultrarapides des transitions de phase à transfert de charge**

Financement: CNRS

**PhD superviseurs : Laurent Guérin (maître de conférences) / Eric Collet (Professeur)**

### **État de l'art dans le domaine de la recherche**

Stimuler les matériaux, les amener dans des conditions hors d'équilibre et contrôler leurs propriétés aux échelles de longueur, de temps et d'énergie pertinentes est un défi. Les nouvelles technologies basées sur les lasers fs, allant du THz aux rayons X, fournissent une variété de sources pour exciter sélectivement ou sonder les dynamiques électroniques et structurales sur leurs échelles de temps intrinsèques. Notre objectif est de développer des contrôles ultra-rapides de transformations complexes, cohérentes, collectives ou coopératives de matériaux moléculaires, qui présentent diverses fonctionnalités contrôlables par la lumière (ferroélectricité, magnétisme, transition isolant-métal...).<sup>1-3</sup> Le domaine des transitions de phase photoinduites ultrarapides se développe rapidement dans la science des matériaux, en particulier pour les matériaux quantiques et corrélés. Les techniques de pompe-sonde utilisent une impulsion laser de pompe pour préparer le système à un état hautement excité, tandis que la dynamique électronique et/ou structurale induite en temps réel est suivie avec des impulsions de sonde ultérieures. Les matériaux moléculaires offrent des perspectives inexplorées et attrayantes en raison de leur flexibilité qui accompagne les changements d'état électronique. Les interactions coopératives dans les solides, qui sous-tendent la réponse non linéaire et la réponse au seuil, permettent de déclencher de manière spectaculaire les fonctionnalités des matériaux : de l'isolant au métal, du non-magnétique au magnétique... Les études cristallographiques à l'équilibre et/ou sous irradiation lumineuse permettent d'étudier les processus microscopiques à l'échelle cristalline et moléculaire.

### **Le projet :**

Dans le cadre du Laboratoire International de Recherche "Dynamical Control of Materials" (IRL DYNACOM), qui est un laboratoire de recherche partagé entre notre département "Matériaux et Lumière" à l'Institut de Physique de Rennes et le laboratoire du Prof. Ohkoshi de l'Université de Tokyo, notre projet est de contrôler différentes classes de matériaux multifonctionnels photoactifs, comme les cristaux bimétalliques à pont cyanure (M-N-C-M').<sup>4-7</sup> La composition chimique et la structure des matériaux bimétalliques à pont cyanure récemment synthétisés, des réseaux de coordination 0D à 3D, donnent lieu à diverses propriétés avec de riches diagrammes de transition de phase. L'aspect le plus attrayant est le transfert de charge (TC) entre les deux ions constitutifs du métal de transition M et M' (tels que Co-W), qui peut donner lieu à un ordre magnétique. En outre, les réorganisations électroniques/structurelles couplées sont responsables de l'émergence de diverses propriétés physiques.<sup>6, 8</sup> Le projet consiste à étudier la dynamique ultrarapide des TC photoinduits en combinant les spectroscopies optique et infrarouge femtoseconde (fs) et à explorer le processus de piégeage structural par photocristallographie avancée. Nous proposons également d'effectuer une spectroscopie et une diffraction des rayons X résolues dans le temps à l'aide de lasers à électrons libres à rayons X (XFEL).<sup>2-3</sup>

Pour comprendre les processus locaux, délocalisés ou de propagation responsables du contrôle optique des matériaux de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, nous étudierons la propagation des TC photoinduits dans divers systèmes formant des réseaux 0D, 1D, 2D ou 3D.<sup>5</sup> Récemment, le groupe du professeur Ohkoshi a préparé des matériaux Co-W pontés au cyanure formant des couches 2D et présentant une bistabilité à température ambiante. D'un point de vue structural, ces composés présentent souvent des ordres locaux liés à leur dimensionnalité qui peuvent être sondés par l'analyse de diffusion des rayons X.<sup>9-10</sup>

Notre objectif est de comprendre les corrélations et l'ordre local ainsi que le TC photoinduit et sa propagation coopérative à l'échelle macroscopique. Les expériences sont réalisées à l'IPR ou sur un synchrotron lorsqu'une source de rayons X plus puissante est nécessaire, ainsi que pour des mesures ultrarapides.

### Encadrement :

La thèse sera encadrée par Laurent Guérin (maître de conférences) et par Eric Collet (Professeur), qui sont experts dans les études structurales avancées des transitions de phase, de la brisure de symétrie et de l'ordre local (approche de Landau, diffusion diffuse, analyse 3D $\Delta$ PDF ...).<sup>9-11</sup> Cette thèse mobilisera d'autres compétences des membres du département ML pour la spectroscopie optique.

L. Guérin a formé de nombreux étudiants de master et de doctorat ou des chercheurs post-doctoraux à la diffraction des rayons X et à la cristallographie avancée et a supervisé deux thèses. E. Collet a participé à la supervision de 12 étudiants en master, 18 étudiants en doctorat et 6 chercheurs postdoctoraux, qui sont co-auteurs de publications (typiquement 4-6 par doctorat).

Le doctorant retenu sera formé aux spectroscopies optiques ultrarapides résolues en temps à l'IPR ainsi qu'à la cristallographie avancée. Le doctorant exploitera l'équipement de cristallographie et la plateforme de spectroscopie optique de l'Institut de Physique de Rennes. Le projet de thèse bénéficiera des réseaux de collaboration et des partenariats internationaux en place. Il utilisera des techniques innovantes sur site (laser ultra-rapide) et sur des installations à grande échelle (X-FEL et synchrotron).

Ce projet de doctorat sera réalisé à l'Institut de Physique de Rennes et impliquera une mobilité vers le synchrotron et le X-FEL. Le travail sera également réalisé dans le cadre du Laboratoire de Recherche International DYNACOM piloté par S. Ohkoshi à l'Université de Tokyo et E. Collet à l'Université de Rennes. Dans ce contexte, une mobilité de 6 mois au Japon est prévue. Le département Matériaux et Lumière est très international et implique plusieurs jeunes chercheurs, doctorants et post-doctorants. Le projet est financé par le CNRS, l'ANR et l'IUF (Institut Universitaire de France).

### Compétences et connaissances requises

Les candidats doivent avoir des connaissances en physique du solide, cristallographie, science des matériaux et être intéressés par la recherche expérimentale utilisant la spectroscopie (optique ou rayons X) et la diffraction des rayons X. Le candidat doit être familier avec l'analyse de données et avoir une bonne connaissance de la programmation (Python ou similaire). Les candidatures devront inclure un CV détaillé ; au moins deux références (personnes susceptibles d'être contactées) ; une lettre de motivation d'une page ; un résumé d'une page du mémoire de master ; les notes de Licence et Master ou d'école d'ingénieur).

1. Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; Collet, E., Thermally induced and photoinduced phase transitions in rubidium manganese hexacyanoferrate combining charge transfer and structural reorganization. *Cr Chim* **2019**, *22* (6), 498-507.
2. Cammarata, M.; Zerdane, S.; Balducci, L.; Azzolina, G.; Mazerat, S.; Exertier, C.; Trabuco, M.; Levantino, M.; Alonso-Mori, R.; Glowina, J. M.; Song, S.; Catala, L.; Mallah, T.; Matar, S. F.; Collet, E., Charge transfer driven by ultrafast spin transition in a CoFe Prussian blue analogue. *Nature Chemistry* **2021**, *13* (1), 10-14.
3. Mariette, C.; Lorenc, M.; Cailleau, H.; Collet, E.; Guérin, L.; Volte, A.; Trzop, E.; Bertoni, R.; Dong, X.; Lépine, B.; Hernandez, O.; Janod, E.; Cario, L.; Ta Phuoc, V.; Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; Patthey, L.; Babic, A.; Usov, I.; Ozerov, D.; Sala, L.; Ebner, S.; Böhrer, P.; Keller, A.; Oggenfuss, A.; Zmofing, T.; Redford, S.; Vetter, S.; Follath, R.; Juranic, P.; Schreiber, A.; Beaud, P.; Esposito, V.; Deng, Y.; Ingold, G.; Chergui, M.; Mancini, G. F.; Mankowsky, R.; Svetina, C.; Zerdane, S.; Mozzanica, A.; Bosak, A.; Wulff, M.; Levantino, M.; Lemke, H.; Cammarata, M., Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time-resolved X-ray powder diffraction. *Nature Communications* **2021**, *12* (1), 1239.
4. Tokoro, H.; Ohkoshi, S., Multifunctional Material: Bistable Metal-Cyanide Polymer of Rubidium Manganese Hexacyanoferrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2015**, *88* (2), 227-239.
5. Ohkoshi, S.; Tokoro, H., Photomagnetism in Cyano-Bridged Bimetal Assemblies. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45* (10), 1749-1758.
6. Azzolina, G.; Bertoni, R.; Mariette, C.; Cammarata, M.; Trzop, E.; Ecolivet, C.; Sander, M.; Levantino, M.; Tokoro, H.; Imoto, K.; Yoshikiyo, M.; Ohkoshi, S.; Collet, E., Out-of-equilibrium lattice response to photo-induced charge-transfer in a MnFe Prussian blue analogue. *J Mater Chem C* **2021**, *9*, 6773-6780 (2021).
7. Azzolina, G.; Tokoro, H.; Imoto, K.; Yoshikiyo, M.; Ohkoshi, S.-i.; Collet, E., Exploring ultrafast photoswitching pathways in RbMnFe Prussian Blue Analogue. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *n/a* (n/a).
8. Miyamoto, Y.; Nasu, T.; Ozaki, N.; Umeta, Y.; Tokoro, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S., Photo-induced magnetization and first-principles calculations of a two-dimensional cyanide-bridged Co-W bimetal assembly. *Dalton Trans* **2016**, *45* (48), 19249-19256.
9. Guerin, L.; Hebert, J.; Le-Cointe, M.; Adachi, S.; Koshihara, S.; Cailleau, H.; Collet, E., Capturing One-Dimensional Precursors of a Photoinduced Transformation in a Material. *Physical Review Letters* **2010**, *105* (24), 246101.
10. Guérin, L.; Yoshida, T.; Zatterin, E.; Simonov, A.; Chernyshov, D.; Iguchi, H.; Toudic, B.; Takaishi, S.; Yamashita, M., Elucidating 2D Charge-Density-Wave Atomic Structure in an MX-Chain by the 3D- $\Delta$ Pair Distribution Function Method\*\*. *ChemPhysChem* **2022**, *23* (6), e202100857.
11. Azzolina, G.; Bertoni, R.; Ecolivet, C.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Collet, E., Landau theory for non-symmetry-breaking electronic instability coupled to symmetry-breaking order parameter applied to Prussian blue analog. *Physical Review B* **2020**, *102* (13), 134104.