

# Sujet de thèse : Manipulation de la charge de molécules individuelles adsorbées sur substrat isolant



Laboratoire d'accueil : CEMES

Groupe de Recherche : **Groupe Nanoscience**

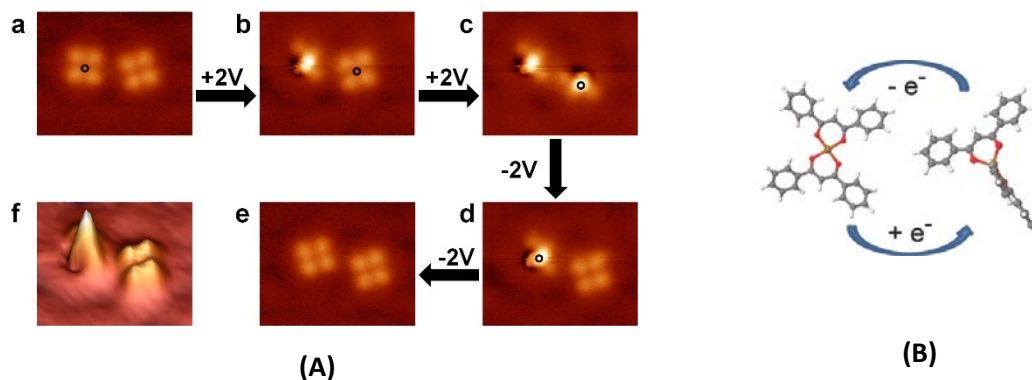
<http://www.cemes.fr/GNS>

Directeurs de recherche : Sébastien **GAUTHIER**  
et Olivier **GUILLEMET**



Il est possible depuis peu de manipuler l'état de charge d'un atome [1] ou d'une molécule adsorbée [2] (voir la figure). Cette maîtrise permet d'envisager de nombreuses expériences originales, visant par exemple à étudier le transfert d'une charge élémentaire entre deux molécules ou entre une molécule et un agrégat métallique, ou certaines applications en électronique moléculaire.

Ces expériences utilisent la microscopie à effet tunnel (STM) à basse température (5 K) sous ultra haut vide (UHV). Le substrat est un film très mince d'isolant déposé sur un substrat métallique, typiquement une bicouche de NaCl(001) sur Cu(111). Les objets (atomes ou molécules) déposés sur cette couche isolante peuvent être chargés de façon stable à l'aide de la pointe du STM, si leurs propriétés le permettent. Le film mince autorisant le passage d'un courant tunnel, il faut que la charge soit piégée sur l'objet par un réarrangement local, par exemple un déplacement des ligands pour une molécule [2] ou une relaxation du film isolant pour un atome [1].



*La séquence d'images STM a-e montre la réduction successive puis l'oxydation successive des deux 2 complexes de cuivre (Cu(dbm)<sub>2</sub>) adsorbées sur un bicouche de NaCl sous l'effet d'impulsions de tension. La molécule change de conformation comme suggéré en (B) [2].*

Ces conditions sont restrictives et limitent grandement le panel de molécules qui pourraient être utilisées. Une solution à cette difficulté est d'utiliser des films isolants épais, voire des échantillons isolants massifs, où le transfert de charge vers le substrat métallique est totalement inhibé. On rentre alors dans un régime différent où les seuls échanges de charge autorisés se produisent entre la pointe métallique et l'objet adsorbé, ce qui disqualifie le STM. Il faut alors utiliser la microscopie à force atomique, qui permet d'imager tous types de substrat. Cette voie a été explorée récemment par le groupe d'IBM à Zurich pour la manipulation de la charge d'atomes d'or sur des couches épaisses de NaCl [3]. Aucune expérience de manipulation de la charge d'une molécule sur surface isolante à cette échelle n'a à ce jour été publiée.

Le but de la thèse proposée est d'étendre un travail récent où la charge d'une molécule déposée sur une bicouche de NaCl sur différents substrats a pu être manipulée [2] à des couches épaisses et au matériau massif. L'appareil utilisé est un microscope qui permet à la fois la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique en mode non-contact [4] sous ultra UHV et à la température de 5K.

Différentes molécules ont été spécifiquement synthétisées au sein du groupe en vue de ces expériences: des complexes de cuivre ou de ruthénium comportant un ou deux centres redox, des molécules incluant deux ferrocènes. La première étape du travail consistera à sélectionner un système qui se prête à la manipulation de charge sur isolant épais. Dans un second temps, ce système sera utilisé pour étudier le transfert de charge entre deux molécules ou entre une molécule et un agrégat métallique. Au vu des résultats, les molécules de départ pourront être modifiées par les chimistes du groupe. L'interprétation des résultats bénéficiera du support des théoriciens du groupe.

**Profil recherché :** Etudiant(e) de Master 2 Recherche ayant des compétences en physique des surfaces et motivé(e) pour préparer une thèse. Des compétences dans l'utilisation des microscopies à champ proche sous ultra vide seraient particulièrement indiquées. Un bon niveau académique est évidemment recherché.

**Conditions :** Contrat doctoral de 3 ans. Salaire net d'environ 1400 € par mois (cotisations chômage et retraite déduites). Le début est prévu le 1<sup>er</sup> octobre 2015.

**Modalités de candidatures :** Envoyer CV + lettre de motivation par e-mail à Sébastien GAUTHIER : gauthier@cemes.fr et Olivier GUILLERMET : guillermet@cemes.fr.

#### **Références :**

[1] Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy, L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, G. Meyer, *Science* **324**, 1428 (2009).

[2] Controlling the Charge State of a Single Redox Molecular Switch, T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, and S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216103 (2011)

[3] Manipulation of the Charge State of Single Au Atoms on Insulating Multilayer Films, W. Steurer, J. Repp, L. Gross, I. Scivetti, M. Persson, and G. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 036801 (2015)

[4] Advances in atomic force microscopy, F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003)