
ETUDE DU TRANSFERT DE CHARGE DANS DES ASSEMBLAGES MOLECULAIRES PAR SIMULATION NUMERIQUE

Ecole Doctorale : Physique et Chimie Physique (ED182)

Laboratoire : Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

Equipe : Simulations Numériques Multi-Echelles

Directeur de thèse: Marie-Christine HANF

E-mail : marie-christine.hanf@uha.fr

Téléphone : 03 89 33 64 36

Co-directeur:

Co-encadrant non HDR :

Mots-clés : simulation numérique, DFT, transfert de charge, assemblage moléculaire

Description : Le processus de transfert de charge (TC) est au cœur de nombreux phénomènes naturels et applications dans des domaines variés tels que le transport électronique, les cellules photovoltaïques ou encore les systèmes biologiques... Les études réalisées jusqu'à présent n'ont pas pu apporter une compréhension à l'échelle nanométrique de tous les phénomènes impliqués comme l'influence des interactions dispersives, l'importance des liaisons chimiques ou encore la possibilité d'activer des processus de TC tunnel, résonnant, par saut ou superexchange. Une étude fondamentale sur un petit assemblage moléculaire adsorbé sur une surface de silicium fonctionnalisée par une couche isolante permettrait de combler ces lacunes. Des travaux récents de nos partenaires (ISMO) concernant le découplage électronique et la manipulation de molécules individuelles sur CaF₂/Si(100) ainsi que le TC sur des homo-dimères de Fe-TPP ([1]) ont encouragé la naissance d'un tel projet. En utilisant les expertises combinées de plusieurs partenaires, il sera ainsi possible d'étudier des dimères et trimères (covalents ou non) de la famille des métalloporphyrines adsorbées sur CaF₂/Si(100), d'un point de vue expérimental par STM (collaboration D.Riedel ISMO) et théorique par DFT et TDDFT (IS2M + collaboration E.Duverger FEMTO-ST). Ce projet a obtenu un financement de l'ANR en 2018 (partenaires : ISMO, ICMO, FEMTO-ST, IS2M).

Le sujet de thèse proposé s'intégrera dans la partie "simulation numérique" du projet et sera consacré aux calculs DFT (Density Functional Theory) en utilisant principalement les codes VASP et SIESTA. Le travail s'articulera autour des principales tâches suivantes:

- Etude de la couche CaF₂ déposée sur Si(100) : structure atomique/électronique (VdW-DFT)
- Etude d'une molécule isolée, de dimères et de trimères, neutres puis chargés, sur CaF₂/Si(100) à l'aide de fonctionnelles hybrides
- Simulation d'images STM (code bSKAN) et comparaison avec l'expérience
- Etude dynamique du TC par TDDFT (Time-Dependent DFT)

Ainsi, grâce à une collaboration étroite entre expérience et simulation, le projet permettra d'apporter une nouvelle voie de compréhension des processus de TC à l'échelle moléculaire.

Références :

[1] P.Ramos, M.Mankarious, M.Pavanello, D.Riedel Probing charge transfer dynamics in a single iron tetraphenylporphyrin dyad adsorbed on an insulating surface Nanoscale 2018 in press

[2] H. Labidi, H.P. Pinto, J. Leszczynski, D. Riedel, Exploiting a single intramolecular conformational switching Ni-TPP molecule to probe charge transfer dynamics at the nanoscale on bare Si(100)-2x1 Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 28982–28992 (2017)