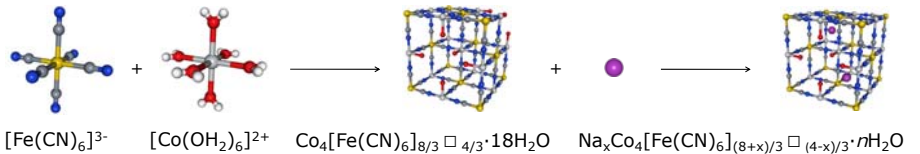


# Complémentarité de techniques d'analyse dans la description de matériaux complexes : étude de l'analogue Na<sub>2</sub>CoFe du bleu de Prusse

Julien Lejeune, Anne Bleuzen  
Equipe de Chimie Inorganique (ECI)

## 1. Présentation de la thématique : les analogues du bleu de Prusse

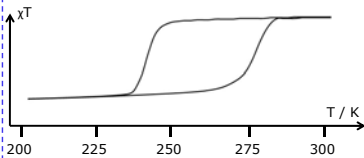
Les analogues du bleu de Prusse (ABPs) sont des polymères inorganiques caractérisés par des enchaînements M-CN-M' dans un réseau cubique, avec M et M' des métaux de transition. Ces composés présentent une grande richesse de propriétés électroniques et magnétiques : photomagnétisme, transfert de charge et/ou de transition de spin thermo- ou piézoinduits, hystérésis en température, en champ électrique ou magnétique, photochromisme... Leur structure comportant un certain degré de désordre, en raison de lacunes aléatoires dans leur maille, en font cependant des composés difficiles à étudier par des méthodes d'analyse « traditionnelles ».



L'analogue Na<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3,3</sub>·14H<sub>2</sub>O présente une transition thermoinduite entre un état Co<sup>II</sup>(HS)-Fe<sup>III</sup>(BS) à température ambiante et un état Co<sup>III</sup>(BS)-Fe<sup>II</sup>(BS) à basse température. Cette transition thermique présente une boucle d'hystérésis. Cette bistabilité électronique – une fois comprise et maîtrisée – pourrait être utilisée à des fins de stockage d'information : on parle alors d'« interrupteur moléculaire ».

## 2. Différentes techniques d'analyse pour différentes informations

### Caractériser le matériau à l'échelle macroscopique



#### ◇ SQUID

Le SQUID (ci-dessus) permet une mesure directe de l'aimantation d'un échantillon. Couplée à une mesure du degré d'oxydation des centres magnétiques, cette technique donne accès à l'état de spin des centres magnétiques du matériau et à la nature de l'interaction d'échange entre ceux-ci.

#### ◇ Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X indique l'ordre à longue distance du réseau et permet de déterminer la structure de la maille du composé (ici, cubique à faces centrées).

#### ◇ Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire du composé donne la composition chimique du matériau et montre ainsi que les deux métaux de transition ne sont pas en quantités égales. Cette technique permet de quantifier les lacunes du réseau.

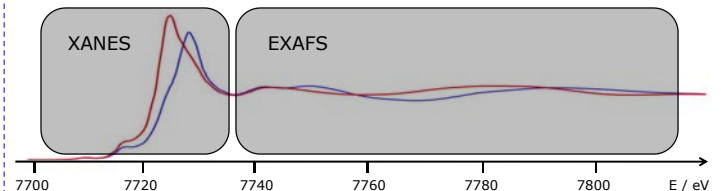
### Sonder localement le matériau

#### ◇ XANES

Le XANES est une technique d'absorption des rayons X (XAS) qui sonde les couches de cœur d'un type d'atome du composé. Ici, c'est la transition 1s → 4p qui a été étudiée. Le signal obtenu renseigne l'utilisateur sur le degré d'oxydation de cet élément et sur la symétrie de son environnement.

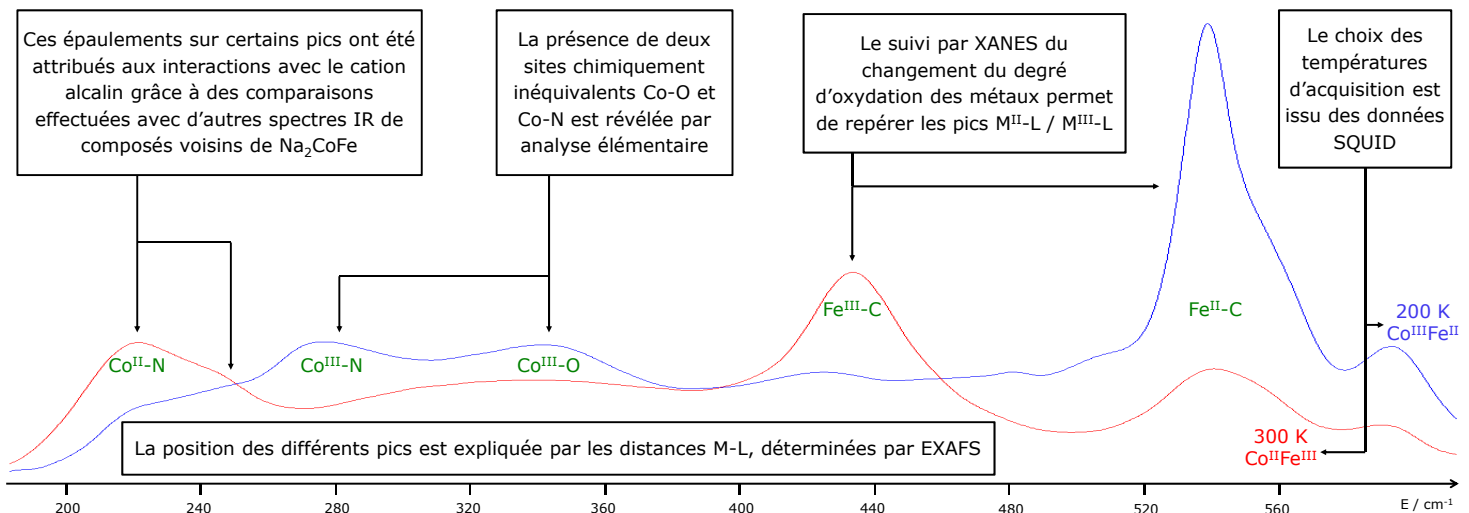
#### ◇ EXAFS

L'EXAFS est également une technique de XAS qui consiste à ioniser les couches de cœur d'un type d'atome du composé afin de sonder la structure locale autour de l'atome absorbeur (nombre et distance des plus proches voisins).



## 3. Complémentarité de ces techniques d'analyse : exemple de la lecture d'un spectre IR

Le spectre IR (lointain) de Na<sub>2</sub>CoFe a été enregistré pour les deux états électroniques Co<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup> (à 200 K) et Co<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> (à 300 K). Nous allons voir comment les informations collectées précédemment nous ont aidé à analyser les spectres obtenus et ont permis l'attribution des bandes IR.



## Conclusion

Ce poster offre un aperçu de quelques techniques utilisées en Magnétisme et en Chimie des Matériaux puis propose une illustration de leur complémentarité dans l'étude de systèmes présentant un certain désordre. C'est cette complémentarité qui permet d'analyser ces systèmes lorsque d'autres méthodes d'analyse classiques (RMN, spectrométrie de masse, UV-vis...) s'avèrent inefficaces ou inapplicables.