

Proposition de stage de Master 2 2017-2018

Laboratoire: Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay –
Equipe de Chimie Inorganique
Adresse: Université Paris Sud – Bat 420 – Rue du doyen Georges Poitou –
91405 Orsay
Directeur du laboratoire: David Aitken



Responsable(s) du stage: Amélie BORDAGE / Anne BLEUZEN
Téléphone: 01 69 15 70 55
e-mail: amelie.bordage@u-psud.fr / anne.bleuzen@u-psud.fr

Etude de l'origine du photomagnétisme dans les Analogues du Bleu de Prusse

Les demandes croissantes en terme de stockage de données nécessitent à terme une mutation technologique. Les matériaux moléculaires bistables offrent des perspectives intéressantes et notre recherche vise à 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 une application. Une solution pour ajuster leur propriété consiste à moduler les distorsions fines de la structure. Pour cela, la relation entre faible distorsion structurale et bistabilité doit être comprise.

Pour cela, les Analogues du Bleu de Prusse (ABP ; Fig. 1) sont utilisés comme composés-modèles, et notamment la famille des ABPs CoFe de formule $A_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}$ ($A = Cs, Rb, Na, Mg$). En fonction du cation alcalin, la paire Co-Fe n'est pas stabilisée dans le même état pour les mêmes conditions de température, ce qui modifie les propriétés photomagnétiques. Sur toute la gamme 2-300 K, l'ABP est stabilisé dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$ si $A=Mg$, alors qu'il est stabilisé dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$ pour $A=Rb$ et Cs . Au contraire, lorsque $A=Na$, l'ABP est stabilisé dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$ à température ambiante mais un transfert d'électron $Co^{II}Fe^{III} \rightarrow Co^{III}Fe^{II}$ thermiquement activé a lieu vers 200K (Fig. 2). Un transfert de charge photoinduit $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ peut donc être observé à basse température pour $A=Na$ (Fig. 2), Cs, Rb mais jamais pour $A=Mg$. La variation de comportement semble résider dans une distorsion du pont $Co-N-C-Fe$ différente selon le cation alcalin présent dans la maille.

L'objectif du stage est de comprendre l'influence de la nature du cation alcalin sur les propriétés photomagnétiques des ABPs en étudiant en détail la série $A_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}$ ($A = Cs, Rb, Na, Mg$). La première partie de l'étude consiste en la synthèse de ces composés et leur caractérisation au laboratoire par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et magnétométrie afin de valider le produit obtenu. La deuxième partie porte sur l'analyse de spectres d'absorption des rayons X enregistrés récemment au synchrotron SOLEIL pour les ABPs Na_2CoFe (Fig. 2), Rb_2CoFe et Cs_2CoFe afin d'obtenir des informations sur la structure autour des atomes de Co et de Fe pour les différents états du composé.

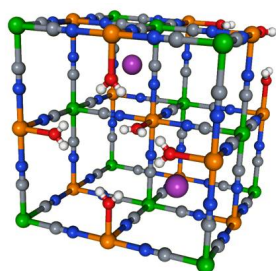


Figure 1. Structure d'un ABP CoFe contenant des cations alcalins. (Vert = Fe ; Orange = Co ; Violet = cation alcalin)

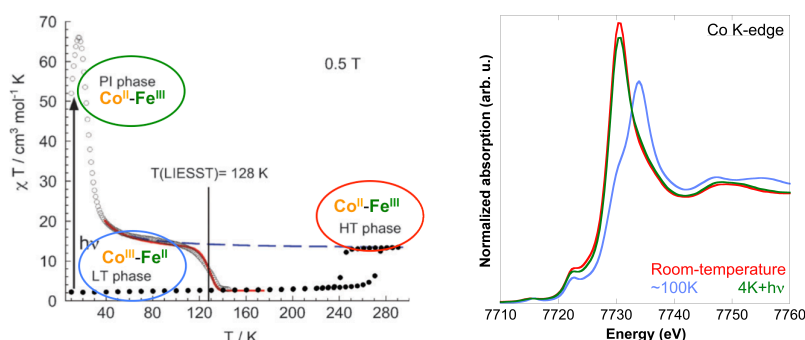


Figure 2. Données magnétométriques (gauche) et spectres d'absorption des rayons X au seuil K de Co (droite) de l'ABP Na_2CoFe montrant les différents transferts de charge en température et sous irradiation.

Techniques utilisées : Synthèse inorganique, diffraction des rayons X, magnétométrie SQUID, spectroscopie d'absorption des rayons X

Qualités du candidat requises : Formation en chimie ou physico-chimie, curiosité, rigueur

Rémunération éventuelle du stage : Oui

Possibilité de poursuivre en thèse ? Oui (Sujet à l'interface entre physique et chimie inorganique)

Si oui, mode de financement envisagé : ANR (acquis)