



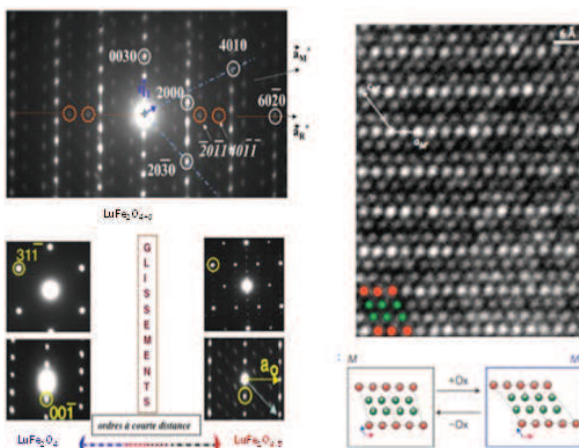
## Du multiferroïsme au stockage de l'oxygène : $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$

Françoise Damay : tél : 01.69.08.49.54 ; francoise.damay@cea.fr

En collaboration avec Christine Martin du CRISMAT à Caen, nous avons étudié l'oxyde de fer  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Ce matériau ferroélectrique à température ambiante et antiferromagnétique en dessous de 250 K, a beaucoup été étudié pour ses propriétés multiferroïques potentielles. La structure de cet oxyde est particulière, car elle combine un aspect 2D dû à un empilement de couches  $\text{LuO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  et une coordinence du fer assez inhabituelle, dans des bipyramides triangulaires. Des recuits et analyses thermogravimétriques en atmosphères contrôlées, couplés à des études MET et DRX, ont montré qu'il était possible de faire varier le taux d'oxygène, de façon notable et contrôlée, de  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  à  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.5}$ . L'introduction de l'oxygène dans la charpente se fait par l'extension de zones modulées, suivie de glissements, couche par couche, des plans [Lu] et [Fe] les uns par rapport aux autres (Figure). La structure en

$\text{O}_{4.5}$  est très stable, jusqu'à 700°C dans la même atmosphère, mais des recuits réducteurs (sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) restaurent la structure initiale ( $\text{O}_4$ ). Le mécanisme d'insertion et désinsertion est topo-

tactique, comme dans les matériaux pour batteries, et la qualité du matériau est préservée malgré les glissements relatifs des couches. En effet l'efficacité des mécanismes de glissements est connue pour accommoder la non stœchiométrie et éviter l'effondrement des structures. Ce matériau présente une capacité de stockage de l'oxygène de  $1642 \mu\text{mol O}_2 \text{g}^{-1}$ , et au moins cinq cycles consécutifs d'oxydation/réduction sont réalisables sans dégradation. Cet ensemble de propriétés permet d'envisager l'utilisation de ce matériau dans des systèmes de type capteurs d'oxygène, piles à combustible à oxydes solides (SOFC) ou catalyseurs pour la dégradation des alcanes et polluants.



Mécanismes d'insertion de l'oxygène par glissement des plans [Lu] et [Fe]. A droite, image de microscopie électronique haute résolution (plans [Lu] en orange, plans [Fe] en vert). A gauche, diagrammes de diffraction électronique montrant les structures satellites dues à la sur-stœchiométrie en oxygène.

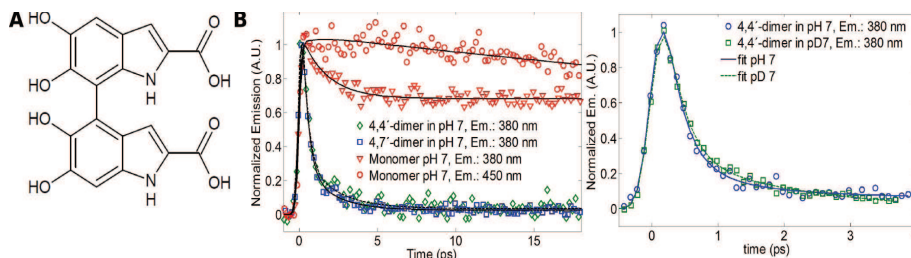


## Étude femtoseconde du mécanisme de photoprotection de l'eumélanine

Thomas Gustavsson (LIDyL/LFP) : tél : 01.69.08.93.09 ; thomas.gustavsson@cea.fr

Les mélanines sont une large classe de biopolymères responsables de la pigmentation de la peau, des cheveux et des yeux chez l'homme. Les mélanines les plus courantes sont l'eumélanine et la phéomélanine, toutes les deux censées protéger les cellules de la peau à l'irradiation UVB, réduisant ainsi le risque de cancer de la peau. L'eumélanine, en particulier, est connue pour posséder des voies de désexcitations non-radiatives très efficaces (99,9 %) permettant la dissipation de l'énergie lumineuse absorbée sous forme de chaleur. Malgré de nombreuses études spectroscopiques, les détails de cette photoprotection ne sont pas connus. Afin d'obtenir une meilleure compréhension des processus photo-induits, nous avons entrepris, en collaboration avec une équipe suédoise, une étude par spectroscopie de fluorescence femtoseconde des constituants de l'eumélanine

en solution. Ce composé correspond en fait à une forme polymérique dont les oligomères de différentes tailles (dimères, trimères,...) sont formées à partir de l'acide 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylique (DHICA, Figure A). La DHICA monomérique montre déjà une désactivation modérément rapide (centaines de picosecondes) après photoexcitation. Cette dynamique complexe est attribuée à une compétition entre transferts de proton intra- et inter-moléculaires. Or, d'une façon très spectaculaire, ces processus de transfert de proton sont significativement plus rapides ( $\times 1000$ ) dans les oligomères que dans le monomère (Figure B). Il semble donc que l'organisation moléculaire joue un rôle important pour accélérer la désactivation non-radiative. Ceci peut être un élément-clé pour comprendre la photo-protection de l'eumélanine.



A) Une des structures du dimère de DHICA. B - Déclins de fluorescence du monomère DHICA monomère et ses 4,4'- and 4,7'-dimères. Longueur d'onde d'excitation: 267 nm.

