

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIES
ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE " PHYSIQUE ET APPLICATIONS"

BP 812 Yaoundé
Email : crfd_stg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING
UNIT FOR " PHYSICS ET APPLICATIONS"

PO BOX 812 Yaoundé
Email : crfd_stg@uy1.uninet.cm

LABORATOIRE DE PHYSIQUE NUCLEAIRE, ATOMIQUE, MOLECULAIRE ET
BIOPHYSIQUE

**L'APPORT DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION
DES RAYONS-X POUR L'ETUDE DES COMPOSES
MOLECULAIRES PHOTOCOMMUTABLES**

Thèse

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat/PhD en Physique

Option : Physique Nucléaire, Dosimétrie et Radioprotection

Par :

TCHANA KAMGNE Duclair

Matricule 10W0804
Master en Physique

Sous la co-direction de :

Bridinette THIODJIO SENDJA

Epse FANDIO

**Maître de conférences
(Université de Yaoundé I)**

Dominik SCHANIEL

**Professeur
(Université de Lorraine)**



Année 2022



DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THESE DE DOCTORAT/Ph.D de Monsieur TCHANA KAMGNE Duclair

Nous, Professeur **HONA Jacques**, Examineur, et Professeur, **BEN-BOLIE Germain Hubert**, Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **TCHANA KAMGNE Duclair**, Matricule **10W0804**, préparée sous la co-direction du Professeur **THIODJIO SENDJA Bridinette** et du Professeur **Dominik SCHANIEL** intitulée : « **L'apport de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'étude des composés moléculaires photocommutables** », soutenue le **lundi, 12 décembre 2022**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité **Physique Nucléaire, Atomique, Moléculaire et Biophysique**, option **Atome et Radiation** attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **12 JAN 2023**

L'Examineur

Pr HONA Jacques

Le Président du jury

Pr BEN-BOLIE Germain Hubert



Le Chef de Département de Physique

Jean-Marie Bienvoua
Professeur

Dédicace

À DIEU LE TOUT PUISSANT,
À FOTSO KAMGNE Heinstein.

Remerciements

L'aboutissement de ce travail est le résultat d'efforts conjugués. Il est temps de se retourner pour enfin apprécier le chemin parcouru. Ce chemin, je ne l'ai pas effectué seul.

Je rends grâce à DIEU, de m'avoir donné la santé, l'esprit de discernement, la sagesse et l'intelligence nécessaire pour mener à bien ce travail de Doctorat/PhD.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le Professeur THIODJIO SENDJA Bridinette Epse FANDIO qui fut l'investigateur de cette thèse. Toujours disponible pour apporter ses avis, conseils, directives scientifiques de haut niveau, mais aussi m'encourager dans ces moments de dure labeur. Elle m'a consacré beaucoup de temps, que ce soit pour les discussions scientifiques et techniques ou pour la relecture de tout ce que j'ai pu rédiger... Elle m'a guidé et m'a conseillé tout en me laissant une grande autonomie dans les projets que j'avais à mener.

Mes remerciements s'adressent au Professeur DOMINIK Schaniel qui a été le co-encadreur de ce travail. Je garde un souvenir de ses encouragements de qualité, de nos discussions scientifiques.

Ma gratitude va également à l'endroit des membres du jury qui ont bien voulu malgré leurs occupations multiples d'évaluer ce travail de thèse.

J'exprime ma gratitude à tous mes enseignants du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I avec à sa tête le Professeur NDJAKA Jean Marie Bienvenu pour la qualité des enseignements reçus.

J'exprime ma gratitude au Pr. BEN-BOLIE Germain H., Chef du Laboratoire de Physique Nucléaire, Atomique, Moléculaire et Biophysique pour son soutien moral et ses enseignements. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie les enseignants de mon laboratoire Pr. OWONO OWONO Luc Calvin ; Pr. SAÏDOU ; Pr. ELE ABIAMA Patrice et Pr. BOYOMO ONANA Marthe pour leurs

enseignements et conseils.

Qu'il me soit permis de remercier les docteurs TAMWO et TCHOUANK pour l'assistance et l'installation de certains logiciels.

Je remercie mes aînés du laboratoire : Dr. NGA Ongondo Dieudonné, Dr. ANEMENA Emmanuel, Dr. NGOUBI Henock, Dr. TANKOU Sylvain, Dr. TAKEMBO Clovis, Dr. TAKOUKAM Serge, Dr. OMON Yves.

Mes remerciements vont également à la grande famille KAMGNE à laquelle j'appartiens notamment ma mère Mme NKWENKOUM Henriette épouse KAMGNE à mes frères et sœur FOTSO KAMGNE Heinstein, WAMBO KAMGNE Stève, TATCHIM TALOM Thiery, KUATE KAMGNE Cyrille Robert, et NGUENNOUE KAMGNE Gladys pour tout le soutien et l'amour qu'ils me donnent. Que le Seigneur vous bénisse abondamment. Je vous aime.

Qu'il me soit permis de remercier Mlle SIMO TEGA Marcelle pour la qualité d'attention particulière portée pour moi. Je t'exprime en ce jour ma gratitude pour tout ce soutien et ta présence effective et continuelle dans ma vie ainsi que ma fille TCHANA Shadael. Que le Seigneur vous accorde d'avantage d'être forte et comblé.

Je pense également à ma nièce et mon neveu FOTSO Khimia, FOTSO Khoni, FOTSO Torinone, FOTSO Kiziah que je vois grandir chaque jour et profite pour dire merci à leur parents pour la qualité de l'éducation qu'ont ces enfants. Je ne trouverai jamais les mots pour exprimer adéquatement ma gratitude envers la grande famille la choral la " Voix Du Salut " de Nkongsamba pour tous les prières.

Je remercie mes camarades de promotions et ami(e)s FOUDA, ANAMENA, KOYANG, MBEUKU, KUATE, TCHAPTCHET, TAMWO et bien d'autres avec qui nous avons passé des meilleurs moments. Merci pour l'ambiance agréable qui régnait et tous les temps forts.

Je remercie également l'ensemble des membres du Jury qui en présidant cette soutenance m'a donné l'occasion de présenter publiquement mes travaux de thèse de Doctorat.

Ceux que j'aurais par inadvertance oublié, recevez notre sincère gratitude.

Que la gloire et l'honneur de ce travail revient au Seigneur JESUS-CHRIST à qui je rends infiniment grâce pour la santé et la prospérité qu'il continue de m'accorder.

Liste des abréviations

XAS : X-ray Absorption Structure ;

XANES : X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ;

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure ;

FEFF : Frequency efficace ;

FMS : Full Multiple Scattering

GS : Ground State ;

MSI : Métastable SI ;

MSII : Métastable SII ;

SNP : Soduim nitropruside ;

LASER : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

LINAC : Linear Acceleration

R_x : Rayon-X

μ : Coefficient d'absorption

I_0 : Photon incident

I : Intensité transmise

UV : ultraviolets

PVP : polyvinylpyrrolidone

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

IR : Infrarouge

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	iv
Table des matières	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xii
Abstract	xvi
Résumé	xviii
Introduction Générale	1
Chapitre 1 Revue de la littérature de la Spectroscopie d’Absorption des Rayons-X (XAS)	6
1.1 Introduction	6
1.2 Interaction du rayonnement avec la matière	7
1.2.1 Rayonnements indirectement ionisants	8
1.2.2 Phénomène d’absorption	9
1.2.3 Phénomène de diffusion	13
1.3 Une introduction phénoménologique à la spectroscopie d’absorption des rayons-X	15
1.3.1 Mécanisme d’absorption	15

1.3.2	Le spectre d'absorption des rayons X	18
1.3.3	La Région EXAFS	21
1.3.4	Formulation Mathématique du signal EXAFS : Approche qualitative pour la description des orbitales et symétries	23
1.4	Application du nitroprussiate de Sodium (SNP) et état de l'art.	34
1.4.1	Description du composé SNP et ses applications.	34
1.4.2	État de l'art sur le SNP	38
1.5	Conclusion	41
Chapitre 2 Matériels et méthodes utilisés dans la technique XAS		43
2.1	Introduction	43
2.2	Sources des rayons X	44
2.2.1	Production des rayons X par des sources conventionnelles	44
2.2.2	Production du rayonnement synchrotron	45
2.3	Le dispositif expérimental en XAS	52
2.3.1	Système optique	53
2.3.2	Le monochromateur	54
2.3.3	Le système de détection en XAS	57
2.4	Simulation des données théoriques du SNP par FEFF9	59
2.5	Préparation des échantillons et acquisition des données expérimentales sur le SNP	62
2.5.1	Préparation des échantillons	62
2.5.2	Acquisition des données expérimentales XAS du SNP	64
2.5.3	Orientation du monocristal de SNP suivant la polarisation du faisceau des rayons X	64
2.5.4	Dispositif expérimental pour irradiation LASER	66
2.6	Traitement des données expérimentales du SNP	66
2.6.1	La suppression de l'absorption atomique (pré-seuil)	67
2.6.2	Suppression de l'absorption atomique (post-seuil)	68
2.6.3	Suppression du bruit de fond (background)	69
2.6.4	Extraction des oscillations EXAFS.	70

2.6.5	Transformée de Fourier	72
2.7	Conclusion	74
Chapitre 3 Résultats et discussion		75
3.1	Introduction	75
3.2	Modèle théorique du SNP par simulation XANES	76
3.2.1	Présentation de la structure atomique	76
3.2.2	Agitation thermique sur l'influence du paramètre σ^2	76
3.2.3	Effet de la polarisation du faisceau X par rapport aux axes cristallographiques du SNP.	78
3.3	Résultats expérimentaux par XAS	81
3.3.1	Effet de la polarisation du monocristal du SNP par XANES	81
3.3.2	Propriétés électroniques par XANES	83
3.3.3	Propriétés électroniques par XANES des états métastables MSI et MSII du SNP obtenus par irradiation LASER	89
3.3.4	Effet de la polarisation du faisceau X sur monocristal de SNP par EXAFS	97
3.3.5	Environnement local par EXAFS des états métastables MSI et MSII du SNP obtenus par irradiation LASER	104
3.4	Conclusion	112
Conclusion générale		114
Références bibliographiques		117
Liste des publications		126

Liste des figures

Figure 1	Schéma de classification des rayonnements	8
Figure 2	Processus de l'effet photoélectrique [27]	10
Figure 3	Production d'un électron Auger présentant deux vues de l'effet Auger [27]	11
Figure 4	Production de la fluorescence X [27]	12
Figure 5	Rendement de l'émission Auger et la fluorescence X en fonction du numéro atomique Z [27]	13
Figure 6	Effet produit lors du mécanisme d'absorption des rayons X [29] . . .	15
Figure 7	Absorption des rayons X et mise en évidence de la loi de Beer-Lambert	16
Figure 8	Trajectoire par collision avec un électron; la diffusion d'un électron peut être élastique (diffusion Thomson) ou inélastique (diffusion Compton) [27]	17
Figure 9	Spectre d'absorption du SNP présentant les différentes régions du coefficient d'absorption	19
Figure 10	Coefficient d'absorption XANES au seuil K de Fe dans le SNP . . .	21
Figure 11	Représentation schématique du phénomène EXAFS : a) un photon de rayons X irradiant l'atome A (le point noir est l'électron central). b) la fonction d'onde photoélectron sortant (le point ouvert est le trou central de l'atome A), la superposition de l'état final des deux fonctions d'onde, sortant de l'atome A et diffusées de l'atome B. c) Interférence du photoélectron éjecté et l'électron rétrodiffusé dans un matériau [36]	22
Figure 12	Représentation schématique des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.	28

Figure 13	Représentation de la structure cristalline du SNP (vue le long de l'axe a, les contre-ions de sodium et les molécules d'eau ont été omis pour plus de clarté) [13].	35
Figure 14	Représentation en 3D de la molécule de Nitroprussiate de Sodium issue de la diffraction des rayons X suivant la direction N-C-Fe-N-O dans le plan ab [13].	36
Figure 15	Molécule de SNP vu de deux aspects différents ; a) échantillon réel du SNP ; b) structure de la molécule de SNP [16].	37
Figure 16	Transfert de phase entre les états SI, SII et GS ainsi que la région spectrale de population et dépeuplement de SI et SII [56].	39
Figure 17	Molécule du $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ de l'état métastable SII . [56].	41
Figure 18	Production des rayons X : Tube de Crookes [66].	45
Figure 19	Production des rayons X : Tube de Coolidge [66].	46
Figure 20	Schéma d'un onduleur montrant des raies discrètes de largeur spectrale en $\frac{1}{\gamma_0}$ et d'intensité au pic en γ_0^2 et émission dans un cône d'ouverture en $\frac{1}{\gamma_r}\gamma_0^{\frac{1}{2}}$ donc brillance accrue. γ_r est le paramètre relativiste de la relation d'Einstein ($E = \gamma mc^2$). La dépendance en $1/\gamma_r$ produit un faisceau extrêmement collimateur ($\gamma_r > 5000$ sur les machines récentes) [29, 64–66].	47
Figure 21	Spectre électromagnétique présentant la gamme du rayonnement synchrotron allant de l'infrarouge aux rayons X durs [67,69]. L'échelle de longueur d'onde, de fréquence et d'énergie est présentée suivant l'orientation des flèches. Les rayons X sont dans l'intervalle 10^2 à $10^5 eV$ en énergie.	49
Figure 22	Principe de production d'un rayonnement synchrotron [66].	50
Figure 23	Matérialisation d'un centre de Synchrotron constitué d'un accélérateur linéaire (LINAC), d'un booster, d'un anneau de stockage et de lignes de lumières. La partie gauche est une ligne de lumière plus détaillée [69].	51
Figure 24	Dispositif expérimental de mesure en XAS [73–75]	53

Figure 25	Dispositif expérimental d'un monochromateur de dernière génération sur la ligne de faisceau XAFS d'ELETTRA [65].	55
Figure 26	Monochromateur avec une géométrie parallèle, tous les rayons admis par le premier cristal sont admis par le second qui les renvoie parallèlement [69].	56
Figure 27	Cabine d'expérience de la ligne de lumière XAFS d'ELETTRA (Trieste, Italie).	58
Figure 28	Interface première du logiciel FEFF9 organisée en quatre panneaux. 1- le matériel ; 2- le spectre ; 3- options techniques pour le calcul ab initio ; 4- le type d'exécution.	60
Figure 29	Etapes de préparation d'un échantillon du SNP ; a) Echantillon de SNP ; b) Assemblage du matériel nécessaire ; c) Mélange homogène de SNP et de PVP ; d) plaquettes de poudre de SNP obtenues au peletter.	63
Figure 30	Représentation du faisceau polarisé incident par rapport à l'orientation du monocristal de SNP.	65
Figure 31	Dispositif expérimental de la sonde LASER pour irradiation.	67
Figure 32	Coefficient d'absorption au seuil K de Fe dans le SNP à 77 K, présentant les différentes courbes soustraites en vue de la normalisation du spectre.	68
Figure 33	Spectre normalisé du coefficient d'absorption $\chi(E)$	69
Figure 34	Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$, au seuil K de Fe dans SNP à 77K en fonction du module du vecteur d'onde du photoélectron.	71
Figure 35	Module de la Transformée de Fourier du signal EXAFS obtenu au seuil K du Fer dans le nitroprussiate de sodium (SNP).	73
Figure 36	Spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre σ	78
Figure 37	Spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre de polarisation.	79

- Figure 38** Spectres XANES normalisés au seuil K-edge du Fe du SNP ; a) données simulées, et Sim-Normal représente les données simulées sans tenir compte de la polarisation. b) Données expérimentales correspondant à $\mathbf{E//a}$, $\mathbf{E//b}$, $\mathbf{E//c}$. La poudre représente les données recueillies sur l'échantillon de poudre. L'image insérée met en évidence les caractéristiques de pré-seuil dans les spectres expérimentaux. 82
- Figure 39** Fit du pré-pic A dans la zone pré-seuil du spectre XANES au seuil K du Fe dans le SNP. Fit correspondant à l'axe a (panneau supérieur), à l'axe c (milieu) et aux courbes expérimentales pour les axes a et c (panneau inférieur). La ligne bleue sur le panneau inférieur est la différence entre les deux courbes expérimentales a et b [13] 86
- Figure 40** Structure électronique du SNP avec transitions optiques observées par spectroscopie d'absorption polarisée [14]; (à droite) Schéma d'analyse des mesures XANES, en supposant une transition initiale $1s \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ suivie de l'émission d'un électron Auger à $4p_z$ et de la relaxation correspondante d'un électron t_{2g} vers les $1s$ [13]. 87
- Figure 41** Spectre d'absorption des rayons X de l'état fondamental GS et des états métastables GS+MSI et GS+MSII obtenus après irradiation LASER. Les traits verticaux indiquent les différentes structures pré-seuil. 90
- Figure 42** Digramme orbital de l'état fondamental GS et des états metastables MSI et MSII [14]. 91
- Figure 43** Fit des prépics A des spectres XANES au seuil K du SNP obtenus après irradiation LASER a) spectre de GS; b) spectre de l'état $60\%GS + 40\%MSI$; c) spectre de l'état $80\%GS + 20\%MSII$; d) spectres des pics préseuils superposés. 92
- Figure 44** Fit des prépics A des spectres XANES au seuil K du SNP sous irradiation LASER a) spectres des pics préseuils superposés; b) spectre de $100\%GS$; c) spectre de l'état $80\%GS + 20\%MSI$; d) spectre de l'état $90\%GS+10\%MSII$ 95

- Figure 45** a) Oscillations EXAFS superposées et b) Fonctions de transformée de Fourier (utilisant une fonction de fenêtre sinusoïdale comme filtre) des données expérimentales SNP collectées sur : la poudre, $\mathbf{E//a}$ (le long de l'axe a du cristal), $\mathbf{E//b}$ (le long de l'axe b du cristal), $\mathbf{E//c}$ (le long de l'axe c du cristal) et données simulées sans facteurs de polarisation. NB : Le caractère en gras représente les vecteurs. 98
- Figure 46** Signal EXAFS des données expérimentales au seuil K de Fe et le meilleur ajustement dans l'espace k (à gauche) ainsi que la transformée de Fourier dans l'espace R (à droite) pour : l'échantillon de poudre (en haut), $\mathbf{E//a}$ (milieu) et $\mathbf{E//c}$ (bas). NB : Le caractère en gras représente le vecteur. 100
- Figure 47** Contribution individuelle des chemins de diffusion de la transformée de Fourier (gauche) et de l'espace d'onde K des oscillations EXAFS (droite) 102
- Figure 48** Signal EXAFS des données expérimentales et transformée de Fourier au seuil K du Fe dans le SNP orienté suivant l'axe a : l'état fondamental (GS) (en noir), l'état métastable GS+MSI (en rouge) et l'état métastable GS+MSII (en bleu). 105
- Figure 49** Signal EXAFS des données expérimentales au seuil K du Fe et ajustement dans l'espace k (à gauche) ainsi que la transformée de Fourier, c'est-à-dire dans l'espace R (à droite) pour l'échantillon de l'état fondamental (GS) (a), l'état métastable GS+MSI (b) et l'état métastable GS+MSII (c) tous polarisés suivant l'axe a du cristal. 107

Liste des tableaux

Tableau 1	Tableau correspondant à des seuils et des niveaux d'énergie utilisés en XAS.	17
Tableau 2	<i>Intensités et Énergies des différents pics obtenus pour les spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer, en faisant varier le paramètre σ dans le logiciel FEFF9.</i>	77
Tableau 3	<i>Intensités et Énergies des différents pics obtenus pour les spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre de polarisation.</i>	80
Tableau 4	<i>Valeurs des principaux paramètres du fit du pré-pic A de la région pré-seuil obtenue au seuil K du Fe dans le SNP. Deux gammes d'énergie ont été proposées, respectivement, i) un modèle à 3 pics s'échelonnant à 7108-7118 eV et ii) un modèle à 5 pics s'échelonnant à 7108-7125 eV (pic A,B,C) [13]. NB : Les nombres entre parenthèses sont des incertitudes.</i>	85
Tableau 5	<i>Paramètre de déconvolution du Fit des pics pré seuil de l'atome de Fe de l'état GS et des états métastables 60%GS+40%MSI et 80%GS+20%MSII,obtenus après irradiation LASER.* correspond aux énergies fixées de l'état GS dans MSI.</i>	93
Tableau 6	<i>Paramètre de déconvolution du Fit des pics pré seuil de l'atome de Fe de l'état GS et des états mixtes métastables 80%GS+20%MSI et 90%GS+10%MSII obtenus sous irradiation LASER.* correspond aux énergies fixées de l'état GS dans MSI</i>	96
Tableau 7	<i>Transitions d-d et Orbitales moléculaires correspondantes.</i>	97

- Tableau 8** Paramètres structuraux obtenus au seuil K du Fe correspondant aux échantillons de poudre, monocristaux polarisés suivant l'axe a et c du complexe SNP . R_{eff} est la distance interatomique théorique, $R(\text{Å})$ la distance interatomique expérimentale. 101
- Tableau 9** Paramètres structuraux obtenus au seuil K Fe du complexe SNP de l'état fondamental GS et des états métastables $GS+MSI$ et $GS+MSII$. R_{ref} signifie distance interatomique théorique. Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes, l'exposant f représente le paramètre fixé pendant l'ajustement et le symbole $*$ correspond aux dégénérescences des chemins de multidiffusion au lieu du nombre de coordination lui même. 110
- Tableau 10** Distances interatomiques obtenues au seuil K Fe du complexe SNP de l'état fondamental GS et des états métastables MSI et $MSII$ comparées à celle tirées de la littérature (CT : Ce Travail.) 111

Abstract

This work focuses on the contribution of X-ray absorption spectroscopy (XAS) on photoswitchable molecular compounds such as sodium nitroprusside ($Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$ SNP). The study is based on the electronic and structural properties of the local environment of Iron (Fe) atom in the SNP sample by XAS spectroscopy technique. XAS technique is a non-destructive and sensitive method to a specific element in a given material. It provides information on the electronic and structural properties around the absorbing atom. The XAS spectrum is obtained from the measurement of the absorption coefficient which has three regions namely : the pre-edge, the XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) and the EXAFS (Extended X-ray Fine Structure Absorption). XANES provides information on electronic properties, chemical composition and oxidation state in a material. As for the EXAFS, it gives access to the local environment of an absorbing atom, making it possible to determine the number and nature of neighboring atoms, the interatomic distance and the thermal disorder. The experimental measurements are carried out on the XAFS beamline of ELETTRA at the iron K edge on the SNP single crystal cut along the crystallographic axes a, b and c on the one hand ; and on the SNP single crystal in the ground state irradiated by LASER light on the other hand. The theoretical results of the ab initio calculation simulated by the FEFF9 software made it possible to carry out an in-depth study on thermal agitation, polarization, and the Debye Waller factor. The results obtained showed a change in the XAS spectra when these different parameters were varied. An in-depth study on the ground state GS and the metastable states MSI and MSII has been conducted through XAS data acquisition obtained after LASER irradiation of GS state of SNP. The results showed that after 15 H of blue LASER irradiation with the wavelength of 476 nm, the metastable MSI can be transferred from the GS. The transfer of MSII metastable is obtained after infrared

irradiation of the wavelength 1064 nm.

Keywords : Local environment ; XAS spectroscopy ; sodium nitroprusside ; metastable states ; polarization ; photoswitchable ; molecular ; X-ray.

Résumé

Ce travail est basé sur l'apport de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur les composés moléculaires photocommutables tel que le nitroprussiate de sodium ($Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$ SNP). Il s'agit de l'étude des propriétés électroniques et structurales de l'environnement local de l'atome de Fer (Fe) dans l'échantillon de SNP par la technique de spectroscopie XAS. La technique XAS est une méthode non destructive et sensible à un élément spécifique dans un matériau donné. Elle fournit des informations sur les propriétés électroniques et structurales autour de l'atome absorbeur. Le spectre XAS est obtenu à partir de la mesure du coefficient d'absorption lequel présente trois régions à savoir : le pré seuil, le XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le XANES renseigne sur les propriétés électroniques, la composition chimique et l'état d'oxydation dans un matériau. L'EXAFS quant à lui donne accès à l'environnement local d'un atome absorbeur permettant de déterminer le nombre et la nature des atomes voisins, la distance interatomique et le désordre thermique. Les mesures expérimentales sont conduites sur la ligne XAFS d'ELETTRA au seuil K de l'atome de Fe sur le monocristal de SNP taillé suivant les axes cristallographiques a, b et c d'une part ; et sur l'échantillon de SNP à l'état fondamental après irradiation LASER d'autre part. Les résultats théoriques du calcul ab initio simulés par le logiciel FeFF9 ont permis de faire une étude approfondie sur l'agitation thermique, la polarisation et le facteur de Debye Waller. Les résultats obtenus ont montré un changement au niveau des spectres XAS lorsqu'on fait varier ces différents paramètres. Une étude approfondie sur l'état fondamental GS et les états métastables MSI et MSII a été menée grâce à l'acquisition des données XAS obtenus après irradiation LASER de l'état GS du SNP. Les résultats ont montré qu'après 15H d'irradiation sous LASER bleue de longueur d'onde 476 nm, l'état métastable MSI peut être transféré de l'état GS. Le trans-

fert de l'état métastable MSII est obtenu après irradiation de l'état MSI par une lumière infrarouge de longueur d'onde 1064 nm.

Mots clés : Environnement local; Spectroscopie XAS; Nitroprussiate de sodium; états métastables; polarisation; photocommutable, moléculaire, rayon-X.

Introduction Générale

La spectroscopie est une technique d'étude des propriétés de la matière à partir de ses différentes composantes. Au début du XIV^{ème} siècle, elle a connu une évolution exponentielle au point de devenir un outil puissant pour l'étude de nombreux phénomènes faisant intervenir plusieurs disciplines de la science. L'Allemand Freiberg en 1331 [1] fut l'un des pionniers à mettre en évidence et à donner une explication significative à la méthode de spectroscopie.

Il décrit la dispersion de la lumière à l'aide d'un dioptré épais (urinaux) et interpréta le phénomène d'arc-en-ciel. C'est ainsi que plusieurs autres chercheurs scientifiques notamment Newton et Fraunhofer [2] s'intéressèrent de plus en plus à cette technique pour la résolution et la compréhension de certains phénomènes qu'on croyait inexplicables. Il s'en suivit une nette amélioration du matériel expérimental. On passa du prisme au spectroscope de Kirchhoff et Bunsen [3], tous basés sur l'interaction entre le rayonnement et la matière, à des centres de synchrotron nettement puissants pour la compréhension de certaines phénomènes physico-chimiques. À la suite de plusieurs expériences menées, les chercheurs obtiennent plusieurs formes de spectroscopies notamment la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie par photoémission de rayons X (XPS), la spectroscopie Raman, la spectroscopie visible et Ultra-violet, la spectroscopie des rayons X qui fera l'objet d'une étude plus approfondie tout au long de ce travail.

En 1916, Seigbahn et Stenström [4] ont contribué à l'avancée dans la spectroscopie en développant le premier spectromètre à rayons X sous vide, réduisant au maximum les interférences dans l'air. Cette découverte a donc permis à Fricke et Hertz en 1920 [5] de réaliser la première expérience sur la variation du coefficient d'absorption aux seuils K, L de la couche de coordination [5, 6]. Quelques années plus tard, le développement de la mécanique quantique a permis d'attribuer les modulations observées dans le spectre

d'absorption à des trous d'énergies résultants de la périodicité de la structure du solide [7].

Ce n'est qu'au début des années 1970 à la suite des travaux pionniers menés par Sayers et al. [8], qu'il a été reconnu que les interférences ou les ondulations dans les spectres de la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS(XANES+EXAFS)) (X-ray Absorption Near edge(XANES) et Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)) pourraient être utilisées pour obtenir des informations quantitatives sur la structure locale au voisinage d'un atome absorbeur. Cette structure ondulée contient des informations sur les distances entre proches voisins, les nombres de coordination et les fluctuations des distances de liaison. Ces informations ne peuvent être obtenues qu'à partir d'un modèle théorique précis ou une référence expérimentale du composé à étudier. C'est donc ainsi qu'au cours de ces dernières décennies, la spectroscopie d'absorption des rayons X a été améliorée par l'existence d'une méthode théorique permettant l'analyse quantitative de spectres XAS. De plus, il y eu l'accès à des sources de rayonnement plus fiables pouvant améliorer la qualité des spectres XAS et le développement d'une banque de codes avec des données théoriques, reproductibles et contrôlées [9]. La plupart des chercheurs s'intéressaient juste aux modèles théoriques. Ces modèles étaient les plus préférables à cause de leur facilité à sonder uniquement la première couche de coordination. Mais grâce à l'avènement des sources de rayonnement synchrotron, ces modèles théoriques de XAS sont comparables aux références expérimentales des métaux étudiés. Ils sont disponibles dans la classification des éléments du tableau périodique pour une gamme d'énergie bien déterminée [9, 10].

La technique XAS (XANES + EXAFS) permet de décrire l'environnement local d'un atome central donné en fournissant des informations sur la distance interatomique des proches voisins, le nombre d'atomes voisins, l'amplitude des vibrations atomiques, les états d'oxydation, les états électroniques de transition. Cette technique consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de *coeur* de l'atome absorbeur. La spectroscopie d'absorption des rayons X touche plusieurs secteurs de la science notamment en environnement, géologie ou en industrie. Ainsi, Jeroen *et al.* [11] utilisèrent la technique XAS dans certains matériaux pour améliorer les propriétés de ces matériaux. Par

exemple, l'insertion d'un élément dans la structure d'un matériau leur a permis d'optimiser ses propriétés physico-chimiques telles que le désordre thermique, les états d'oxydations, les transitions électroniques. Yano *et al.* [12] avaient aussi utilisé cette technique pour l'identification des composantes des roches.

Tchana *et al.* [13] utilisèrent la technique XAS pour étudier la structure locale et géométrique du nitroprussiate de sodium polarisé suivant les axes cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} du cristal. Ce travail leur a permis de démontrer l'apport de la spectroscopie XAS sur l'étude des composés photocommutables. En général, la technique XAS présente de nombreux avantages qui font d'elle un outil puissant d'analyse structurale. Cette technique est utilisable sur n'importe quel état de la matière (solide cristallin, poudre, solution). Ce qui la rend particulièrement adaptée à l'étude des systèmes photocommutables $X_n[ML_mNO]YH_2O$ contenant le ligand nitrosyle NO . X_n sont les cations ou anions selon la charge du complexe, M est l'atome central (par exemple Fe, Ru, Os, Mn, Ni), L_m sont des ligands (par exemple $F, Cl, Br, I, CN, NH_3, NO_2, OH$) et Y désigne la teneur en eau y compris zéro [14]. Parmi ces composés photocommutables le prototype $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$ (SNP) reste le plus intéressant du fait de sa capacité à se transformer en des états métastables MSI et MSII après excitation par irradiation laser de longueur d'onde d'environ $350 - 590nm$ [14].

Au cours de son excitation avec la lumière, le ligand NO peut adopter trois configurations structurales différentes par rapport à l'atome central, le fer (Fe) de l'octaèdre $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Il s'agit de la liaison linéaire $Fe-NO$ de l'état fondamental (GS) lié à l'azote, l'état métastable de liaison $Fe-ON$ linéaire lié à l'oxygène (MSI) et l'état métastable bent $\eta^2(FeNO)$ lié latéralement à la configuration du ligand NO (MSII) formant une rotation de 90° autour de l'atome central de Fe [15–19]. La génération de ces isomères de liaison photo induits est ultra-rapide (quelques centaines de femtosecondes) et a été étudiée par spectroscopie optique et infrarouge sur des monocristaux [20, 21] et s'accompagne d'effets photochromiques et photoréfractifs importants [22]. Ces différentes configurations structurales peuvent être transférées de manière réversible entre les états GS, MSI et MSII en fonction de la longueur d'onde d'irradiation ainsi que la direction de polarisation de la lumière par rapport aux axes cristallins [23]. Les propriétés particulières dépendant de la polarisation du SNP ont été étudiées par spectroscopie d'absorption op-

tique polarisée sur des monocristaux [20, 21]. Ils ont révélé les changements d'absorption induits par la lumière dans le SNP causés par l'excitation de MSI et MSII et ont permis l'attribution des transitions électroniques. Ils ont établi une comparaison avec les résultats théoriques [22]. Dans l'ensemble, pour comprendre les propriétés des états métastables et de l'état fondamental dans le SNP, de nombreuses techniques différentes ont été utilisées. Cependant, il existe quelques études XAS menées sur la polarisation des monocristaux SNP au seuil K du Fe d'une part [24], et au seuil $L_{2,3}$ du Fe sur la poudre SNP d'autre part [25]. Ces derniers ont rapporté aussi une forte dépendance des spectres XANES et EXAFS sur l'angle entre la direction de polarisation du faisceau de rayons X et l'axe c du cristal.

Bien qu'aujourd'hui, l'utilisation d'un large panel de méthodes de caractérisation étant connu, le système prototypique SNP dispose d'une bonne connaissance des structures descriptibles. Cependant, nous pouvons poser quelques questions importantes sur la configuration structurale pendant la rotation photoinduite du ligand NO. Dans un temps de l'ordre de quelques picosecondes [21], la rotation du ligand NO en ON s'avère difficilement mesurable avec des méthodes de diffraction et impossible en diffusion totale. Ceci parce que dans les complexes à ligand NO, il y a une compétition entre la formation des isomères (applications optiques) et la libération du NO (applications en santé) sous photoexcitation. Dans le cas du SNP, l'isomérisation est favorisée en état solide, cependant dans l'état liquide (molécules solubilisées dans l'eau) la libération du NO est prépondérante [21].

Dans notre travail, nous utilisons la technique XAS sur le prototype du nitroprussiate de sodium (SNP) pour étudier ses propriétés physico-chimiques après irradiation LASER. Pour cela nous nous intéressons au phénomène de rotation du ligand NO suivant une gamme de longueur d'onde bien définie. Ceci nous permettra d'évaluer l'apport du XAS pour l'investigation de tels composés.

A cet effet, trois objectifs sont visés à savoir :

- 1) Mener une étude théorique par XAS sur les configurations que peuvent adopter le SNP ;
- 2) Déterminer les propriétés électroniques et structurales autour du Fe dans le monocristal du SNP sous rayons X polarisé et suivant les axes cristallographiques a, b , et c ;
- 3) Etudier la configuration électronique et structurale des états métastables du SNP

obtenus sous irradiation simultanée LASER et rayons X.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Il commence par une introduction générale, suivi de trois chapitres et se termine par une conclusion générale et les perspectives.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de la théorie de la technique XAS (XANES et EXAFS). Les théories XANES et EXAFS seront conjointement présentées tout en se basant sur le principe d'absorption. Il en ressort que l'absorption des rayons-X suit la même loi que celle de la lumière qui traverse un milieu imparfaitement transparent (loi de Beer-Lambert). La formule théorique du signal EXAFS sera décrite à partir des différentes hypothèses émises. Nous terminerons ce chapitre par la description de la molécule SNP et son état de l'art. Il s'agit de faire une présentation détaillée des propriétés opto électronique du SNP et de ses applications.

Le deuxième chapitre porte sur les matériels et méthodes utilisés. Les différents composants du dispositif XAS et les conditions expérimentales seront décrits. Les mesures expérimentales du composé en étude sont réalisées au seuil K du fer (Fe) dans le SNP, suivant différents axes d'orientation du crystal pour le cas de l'état fondamental et sous irradiation Laser pour le cas des états métastables MSI et MSII. La procédure d'analyse des données expérimentales et théoriques à travers les logiciels athena et artemis sera décrite par des courbes appropriées.

Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus sont présentés et discutés. Ces résultats seront comparés à ceux tirés de la littérature. Une description électronique, locale et structurale du composé SNP est présentée par une approche comparative entre la technique XAS et le calcul ab initio.

Chapitre 1

Revue de la littérature de la Spectroscopie d’Absorption des Rayons-X (XAS)

1.1 Introduction

L’interaction entre le rayonnement et la matière est un sujet d’actualité et fondamental car ayant un grand intérêt et de fortes implications pour de nombreux domaines de la physique en particulier et de la science en générale. Un rayonnement est un mode de propagation de l’énergie dans l’espace sous forme d’ondes électromagnétiques ou de particules. Les rayons X peuvent être utilisés pour étudier des propriétés électroniques et structurales des matériaux tels que les composés photocommutables. Le nitroprussiate de sodium (SNP) est un composé qui présente des propriétés remarquables que nous décrirons dans ce travail. La technique utilisée est celle de la spectroscopie d’absorption des rayons X (XAS) qui permet de sonder l’environnement local autour de l’atome absorbeur *Fe*. À cet effet, nous allons présenter la classification des rayonnements avec la matière tout en ressortant les effets susceptibles de se produire et décrire le processus de spectroscopie d’absorption des rayons X afin de l’appliquer sur l’échantillon de SNP. Nous poursuivrons par une brève présentation des propriétés et applications du nitroprussiate de sodium et terminerons par une conclusion.

1.2 Interaction du rayonnement avec la matière

Les rayonnements ne peuvent être caractérisés qu'à travers leurs interactions avec la matière. Lors de cette interaction, la totalité ou une partie de leur énergie est cédée lors de la traversée du milieu excepté l'effet photoélectrique dont l'intégralité de son énergie est déposée sur la cible. Dès cet instant le milieu absorbant subit des modifications dues à l'absorption des rayonnements, les phénomènes d'excitation de la matière se produisent et conduisent directement à une perte d'énergie incidente. À cet effet on distingue deux types de rayonnements :

- Le rayonnement ionisant ;
- Le rayonnement non ionisant.

De façon plus exhaustive, un rayonnement ionisant est un transport d'énergie sous la forme des particules ou d'ondes électromagnétiques d'une longueur d'onde inférieure ou égale à 100 nanomètres, soit d'une fréquence supérieure ou égale à 3.10^{15} hertz, pouvant produire des ions directement ou indirectement [26], l'équivalent en énergie correspond à 12,4 eV. Parmi ces rayonnements, on distingue ceux qui sont directement ionisants (particules chargées) et ceux qui sont indirectement ionisants (particules non chargées). Dans le cas des rayonnements non ionisants, l'énergie du photon est insuffisante pour arracher un électron inférieur au potentiel d'ionisation. Ils interviennent essentiellement dans les micro-ondes, les UV, les IR et le visible. Tandis que dans le cas des rayonnements ionisants, l'énergie photonique est suffisante pour arracher un électron à un atome du milieu traversé et le transformer en ion positif. Tout rayonnement d'une longueur d'onde inférieure à 100 nm peut donc être considéré comme ionisant [26]. Les rayonnements directement ionisants sont des particules chargées qui libèrent leur énergie directement dans la matière, par une interaction des forces coulombiennes s'exerçant sur les atomes du milieu. Nous soulignerons que les transferts d'énergie dépendent des masses des particules en mouvement et il y'a lieu de distinguer les particules chargées lourdes (protons, deutons, alpha, ions lourd etc...). Dans la suite nous ne présentons que le rayonnement indirectement ionisant car approprié pour notre technique.

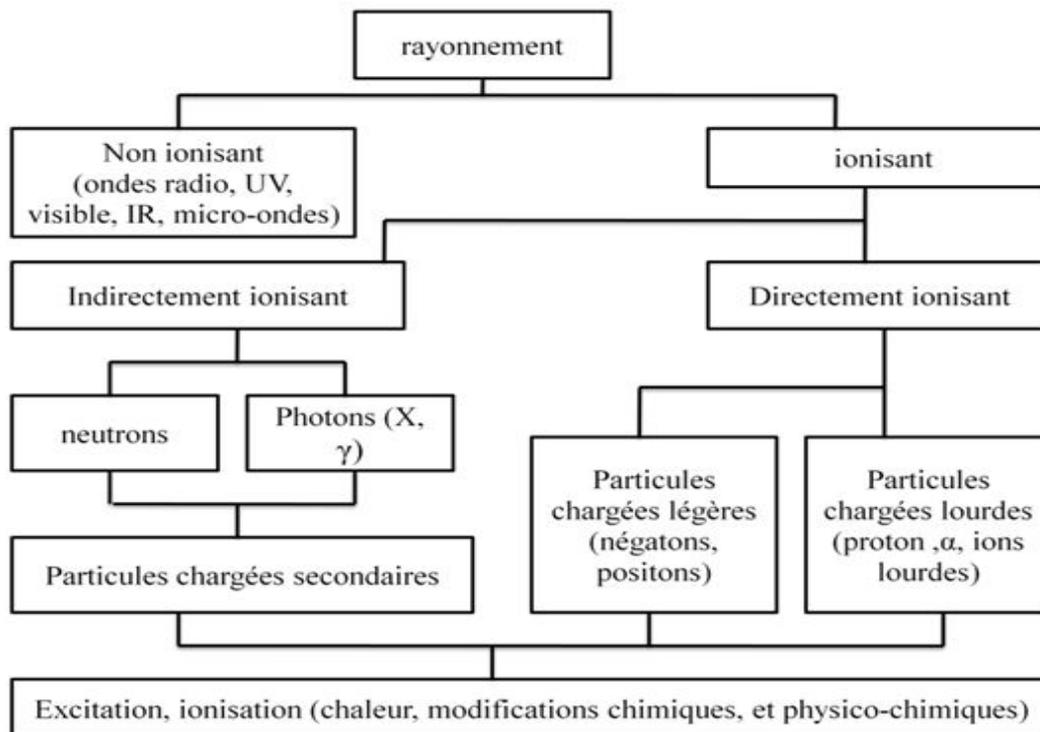


Figure 1 – Schéma de classification des rayonnements

1.2.1 Rayonnements indirectement ionisants

Ce sont des rayonnements électriquement neutres qui sont capables de transférer une portion ou la totalité de leur énergie lors d'une interaction avec des particules chargées ou non. Ce sont entre autres, des particules secondaires qui ionisent le milieu lors d'une interaction. Dans ce cas, l'ionisation se fait en deux étapes. Ici, les photons de faible énergie agissent essentiellement par effet photoélectrique, chacun d'eux cède la totalité de son énergie à l'électron d'une part et les photons d'énergie intermédiaire agissent surtout par effet compton car le photon et l'électron entrent essentiellement en collision. Le photon poursuit sa course dans une direction différente avec une énergie réduite tandis que l'électron libéré s'éloigne après avoir acquis le reste de l'énergie du photon, d'autre part. Donc si les rayonnements ionisants cèdent en totalité ou en partie leur énergie à la matière traversée, cette dernière subit en retour des modifications physiques, chimiques ou thermiques. Les différents rayonnements peuvent être classifiés selon leur nature tel que résumé sur la figure 1.

On observe que les photons sont des rayonnements électromagnétiques sans masse en repos, et pénètrent facilement dans la matière. Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse (10^2 à $10^5 eV$), le photon interagit dans la matière suivant trois grands processus à savoir : l'absorption, la diffusion et la production de pair électron-positron.

Au niveau des photons (quanta de lumière), l'absorption représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule tandis que la diffusion est un phénomène de transport de particules.

Le terme photon s'applique aux rayonnements électromagnétiques émis soit lors de sa transition nucléaire, on parle de rayon γ , soit lors de sa transition atomique, on parle de rayon X. Lors de la traversée d'un milieu matériel quelconque, tout photon a une certaine probabilité d'interaction avec ce milieu. Cette dernière peut se classer selon :

- La nature de l'interaction : photon/électron ou photon/noyau ;
- Le type de l'évènement produit : l'absorption, la diffusion, la production de pair électron-positron.

Les différents effets produits dans le Phénomène d'absorption d'une part sont :

- L'effet photoélectrique ;
- Production des électrons Auger ;
- Production d'un photon X fluorescent ;

D'autre part, les effets obtenus lors de la diffusion sont :

- L'effet Compton ;
- La création de pair électron - trou ;
- La diffusion de Thomson-Rayleigh.

1.2.2 Phénomène d'absorption

a) L'effet photoélectrique

C'est l'émission d'un électron de cœur dans un matériau ayant absorbé un rayonnement (à l'instar d'un photon)(figure 2). C'est entre autre un phénomène physique durant lequel un matériau, émet des électrons lorsqu'il est exposé à un rayonnement ayant une fréquence ou une énergie supérieure à l'énergie seuil du dit matériau. Un photon X pénétrant dans la

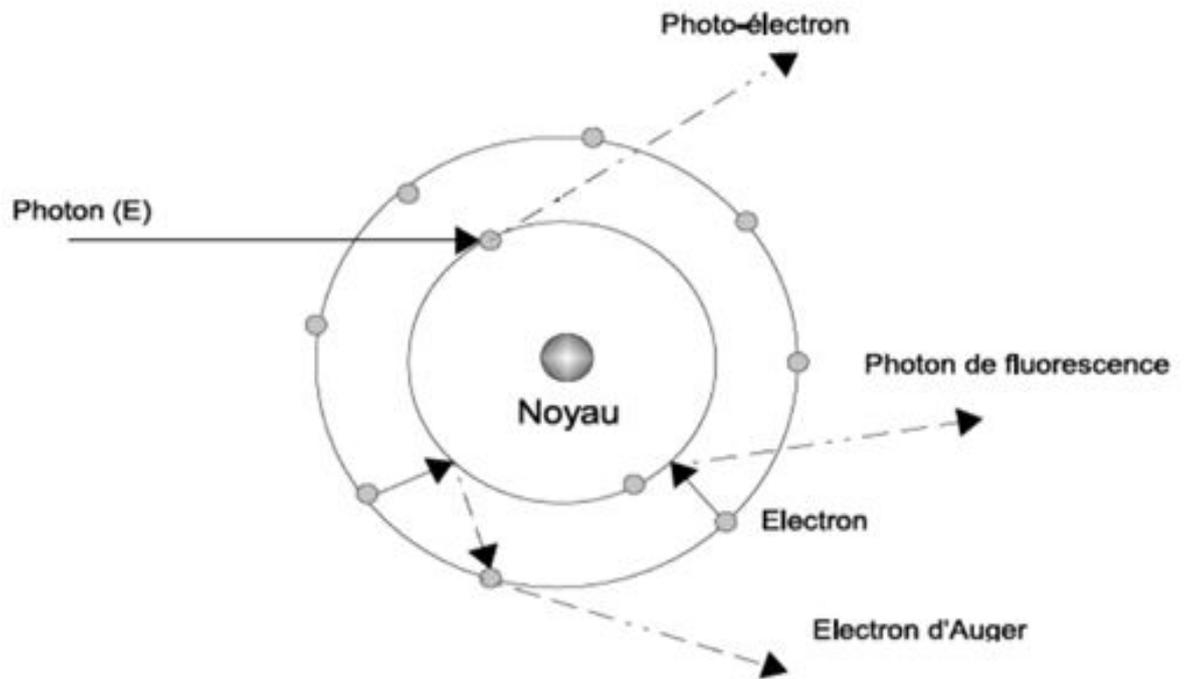


Figure 2 – Processus de l'effet photoélectrique [27]

matière peut interagir avec l'électron atomique/noyau atomique. Ce dernier correspond à l'absorption d'un photon par un électron atomique qui disparaît dans l'interaction et cède son énergie à l'électron. L'électron engendrera par la suite un ensemble de phénomènes d'ionisation dans le milieu.

L'effet photoélectrique ne se produit que si l'énergie des photons est supérieure à une certaine valeur de l'énergie de liaison de l'électron. Une conséquence de l'effet photoélectrique est l'émission du photon X fluorescent ou celle d'un électron AUGER.

b) Production des électrons Auger

Lorsqu'un atome isolé ou lié à d'autres atomes est ionisé, la réorganisation de l'atome peut engendrer deux phénomènes : La relaxation radiative accompagnée de l'émission d'un photon X, et une relaxation non radiative accompagnée de l'électron Auger.

La figure (3a) illustre séquentiellement les étapes impliquées dans la désexcitation Auger. Lorsque le photoélectron est émis, ou lorsqu'un électron passe vers un niveau supérieur par excitation, il va laisser un vide dans le niveau 1s qu'il occupait, et donc l'atome devient instable. Car dans un atome stable, les électrons occupent les niveaux énergétiques

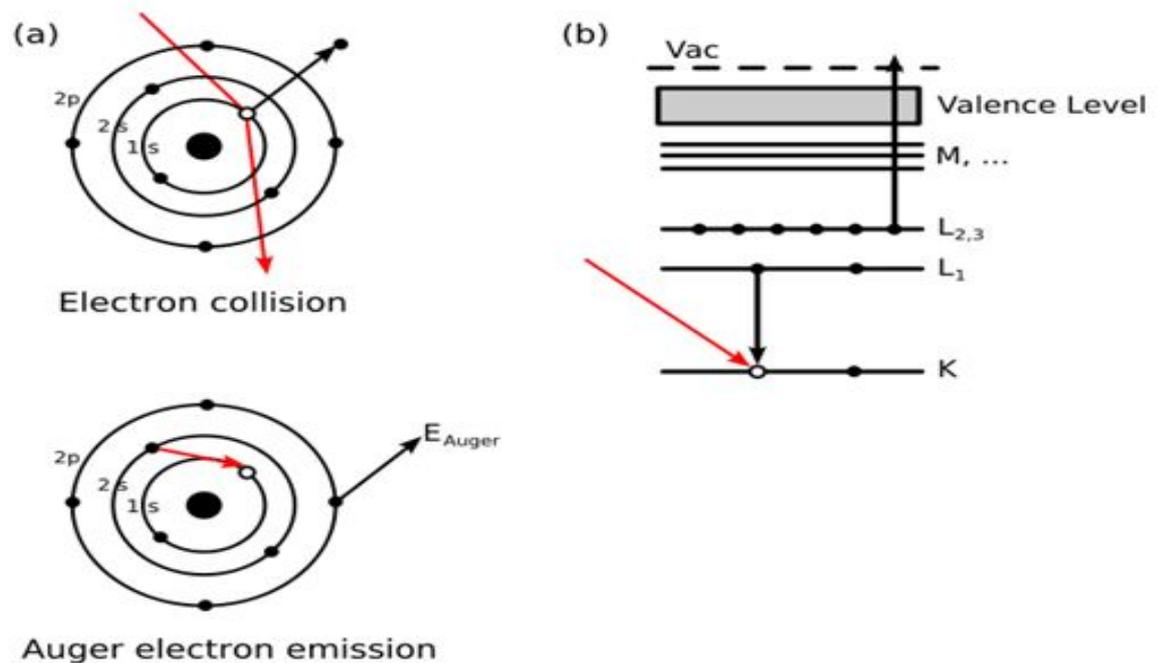


Figure 3 – Production d'un électron Auger présentant deux vues de l'effet Auger [27]

les plus bas. Pour stabiliser l'atome de nouveau, les électrons qui occupaient les niveaux de couches supérieures (2s par exemple) vont descendre vers les niveaux les plus bas laissés vides. C'est le réarrangement électronique. Lorsqu'un électron descend d'un niveau énergétique supérieur vers un niveau inférieur, il perd de l'énergie. Cette énergie perdue par l'électron peut être émise sous forme de photon appelé photon de fluorescence. Lorsqu'un photon de fluorescence est émis, et que son énergie est suffisante, il peut être absorbé par un électron qui va utiliser son énergie pour se libérer. Cet électron est appelé électron Auger. Un électron du niveau 2s (par exemple) remplit le trou de 1s et l'énergie de transition est transmise à un électron 2p qui est émis. Le niveau atomique final a ainsi deux trous, un sur l'orbitale 2s et un autre sur l'orbitale 2p. La figure (3b) illustre le même processus en utilisant la notation spectroscopique $KL_1L_{2,3}$. Ce processus se fait en deux temps. Avec un temps de relaxation de 10^{-14} à 10^{-17} s, la couche vide W (par exemple K, L, M) se comble par un électron moins énergétique de niveau X. Elle consiste en l'émission par des atomes de ce qu'on appelle des électrons Auger. Initialement, un électron d'une couche profonde est éjecté par effet photoélectrique d'un atome ayant absorbé le rayon X. Un

autre électron d'une couche supérieure descend pour remplacer la vacance et ce processus de désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon. Cette transition électronique produit alors soit un photon X fluorescent, soit d'un autre électron dit Auger. L'effet Auger est un processus de désexcitation non radiative d'un atome ionisé dans une couche W (par exemple K, L, M). Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface : c'est la spectrométrie Auger.

c) Production des photons X fluorescent

La figure 4 matérialise le processus d'émission d'un photon X fluorescent. La première image (figure 4a) présente le processus d'ionisation où on observe l'éjection d'un électron de cœur de la couche K qui s'en va comme un photoélectron. Un électron de la couche L_{III} descend pour combler le vide créé sur la couche K tel qu'observé sur la figure (4b). Alors, étant donné que l'énergie $E_{L_{III}}$ est supérieure à celle de K , le surplus d'énergie $\Delta E = E_{L_{III}} - E_K$ sera émis sous forme de photon X dit photon X de fluorescent.

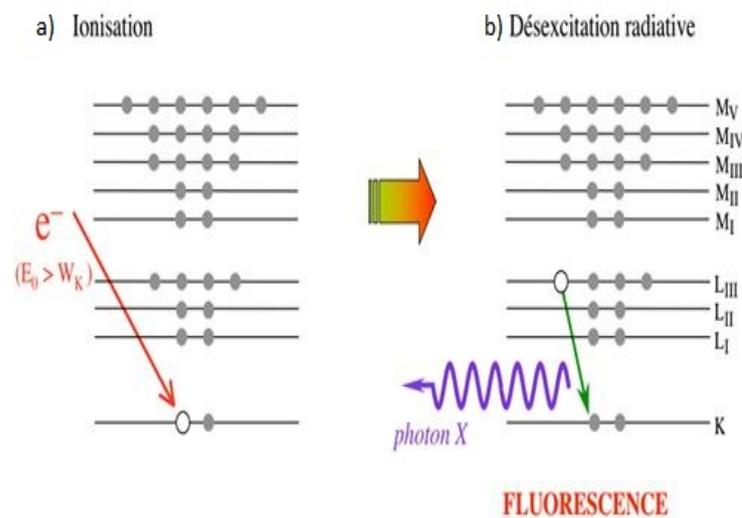


Figure 4 – Production de la fluorescence X [27]

Dans le processus de dexcitation (figure 5), il peut exister une compétition entre la production des électrons Auger et du photon X fluorescent. La prédominance de l'un par rapport à l'autre dépend du numero atomique. La figure(5) présente la prédominance de chaque effet en fonction du numéro atomique Z . Pour les atomes dont $Z \leq 13$ tels que H, B, He , la probabilité de l'émission de l'électron Auger prédomine sur celle de la

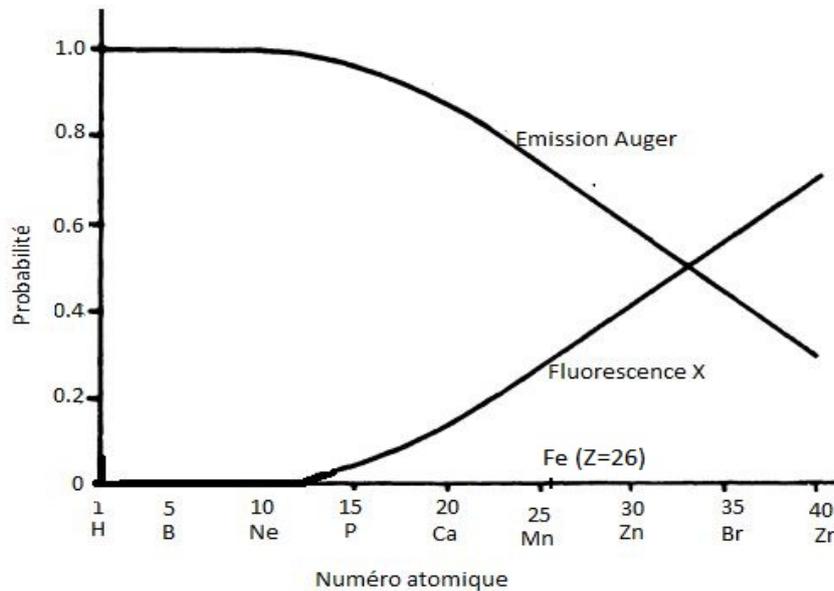


Figure 5 – Rendement de l'émission Auger et la fluorescence X en fonction du numéro atomique Z [27]

fluorescence X et tend vers 1. De même, pour des atomes avec $13 \leq Z \leq 33.5$, à l'exemple du Ca , Mn , P , Fe , la courbe de fluorescence X croît progressivement alors que l'émission Auger décroît. Cependant, le processus d'émission Auger reste toujours prédominant dans cet intervalle. Ces deux effets s'interceptent pour $Z = 33.5$ et au-delà, la probabilité de la fluorescence X prédomine sur l'effet Auger.

1.2.3 Phénomène de diffusion

a) L'effet Compton

C'est la diffusion élastique du photon incident d'énergie $E_\gamma = h\nu$ sur un électron libre ou faiblement lié de la cible. Lorsque le photon entre en collision avec un électron, une partie de son énergie est transmise à l'électron de recul tandis que le reste de l'énergie apparaît sous la forme d'un photon diffusé ($h\nu = h\nu_0 + E_{cin}$) et d'un angle θ . Il peut également subir plusieurs diffusions successives en perdant progressivement de l'énergie. L'angle de diffusion de l'électron de recul peut être calculé par la formule suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta). \quad (1.1)$$

Où $\Delta\lambda$ est la différence de longueur d'onde entre le photon incident et le photon diffusé et

m_e la masse de l'électron. Dans le cas de photons de faible énergie ($\leq 0,5MeV$), le photon transportera la majeure partie de l'énergie alors que dans le cas où l'énergie incidente est forte ($> 2MeV$), l'énergie emportée par l'électron Compton sera très importante [28].

b) La création de paires

Lorsqu'un photon très énergétique passe à proximité d'un noyau, le champ électrique intense qui entoure le noyau peut produire un négaton et un positon à partir du photon. L'effet de production de paire ou matérialisation consiste en la création d'une paire électron-positon lorsqu'un photon pénètre dans le champ coulombien d'un noyau. Le photon disparaît et donne naissance à un positon et un électron (négaton). L'énergie nécessaire pour obtenir la matérialisation de cette paire est égale à $1,022 MeV$. Ce n'est qu'après absorption de l'énergie du photon par un électron qu'il va apparaître des ionisations et donc des lésions radio-induites. A l'opposé des rayonnements α et β , peu pénétrants et se déchargeant donc de leur énergie sur de très faibles distances, le rayonnement γ , de par son fort pouvoir pénétrant dans la matière est le plus dangereux et le moins facilement maîtrisable. La création de paires ne peut avoir lieu que si $E_\gamma = h\nu > 2m_0c^2 = 1.022MeV$. En-dessous de cette valeur, la réalisation de cet effet est énergétiquement impossible.

c) la diffusion de Thomson - Rayleigh.

C'est la diffusion élastique du photon incident sans transmission d'énergie au milieu traversé. Ceci peut se comprendre comme l'absorption d'un photon par l'atome produisant une excitation-désexcitation de très courte durée et conduisant à l'émission d'un photon de même énergie. L'ensemble de tous ces phénomènes produits lors de l'interaction du rayonnement avec la matière se traduit dans un processus d'absorption des rayons X.

Il existe une probabilité finie que les photons incidents soient diffusés par la matière en changeant de direction de propagation. La diffusion peut être élastique c'est à dire sans échange d'énergie entre les photons et la matière résultant en des photons diffusés avec la même énergie que les photons incidents. Il peut aussi être inélastique, résultant des photons diffusés dont l'énergie est différente de celle des photons incidents. Dans la diffusion inélastique, l'échange d'énergie est égal à l'énergie d'un état excité de l'échantillon et donc le spectre d'excitation de l'échantillon peut être étudié. En résumé, lorsqu'un rayonnement interagit avec la matière, on observe l'ensemble de ces effets consignés sur la figure (6).

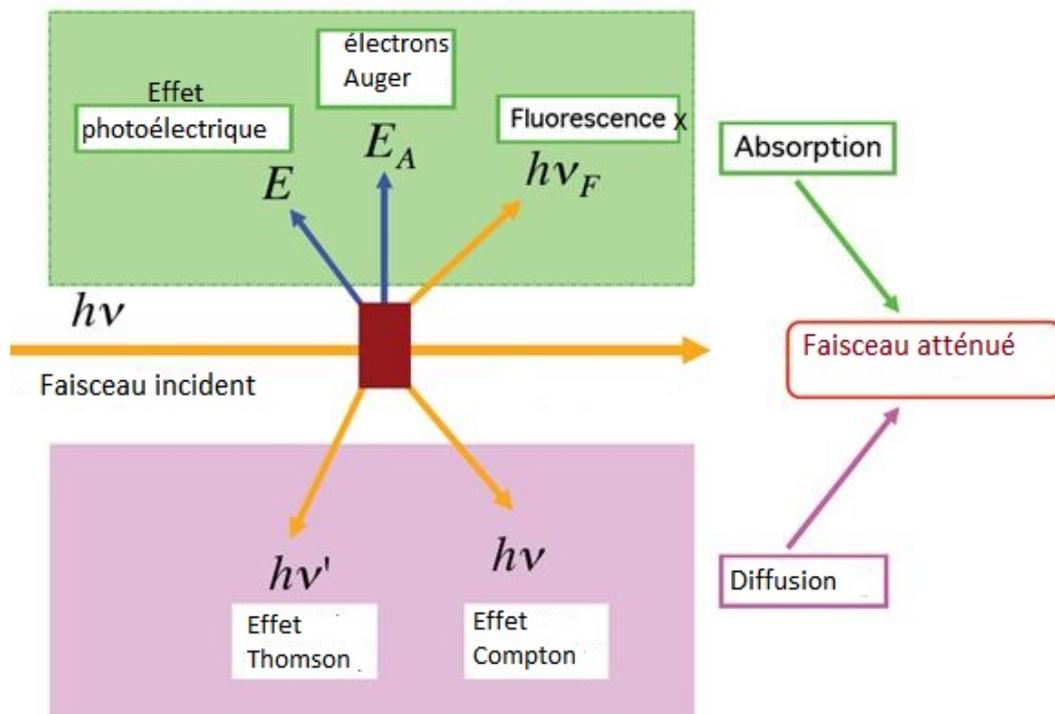


Figure 6 – Effet produit lors du mécanisme d'absorption des rayons X [29]

1.3 Une introduction phénoménologique à la spectroscopie d'absorption des rayons-X

1.3.1 Mécanisme d'absorption

Le principe de l'expérience d'absorption X classique consiste à irradier perpendiculairement une plaque d'épaisseur x à l'aide d'un faisceau incident de rayons X monochromatique de fréquence ν et d'intensité I_0 comme l'indique la figure (7). Considérons un faisceau de rayons X collimaté, dont le flux I_0 est le nombre de photons par unité de temps et par surface. Si le faisceau traverse un échantillon d'épaisseur x , le flux est réduit selon la loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-\mu(\omega)x). \quad (1.2)$$

L'absorption mesure la capacité d'un échantillon à atténuer un faisceau de photons, en fournissant des informations sur la distribution des niveaux d'énergie d'un échantillon.

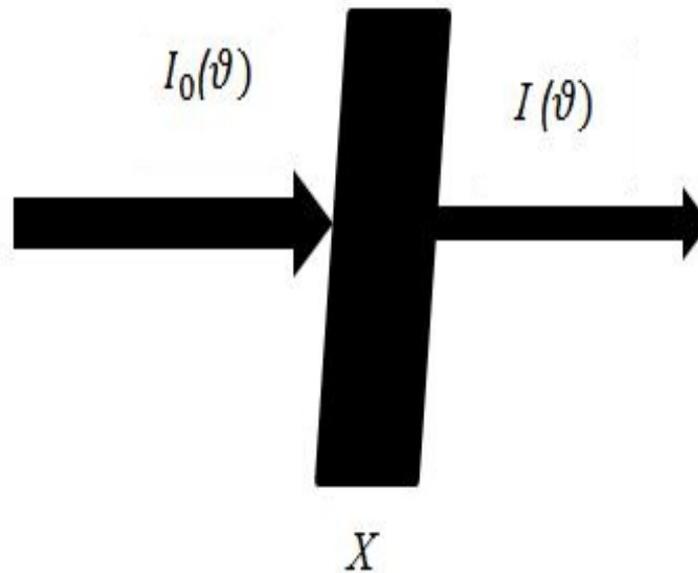


Figure 7 – Absorption des rayons X et mise en évidence de la loi de Beer-Lambert

Elle donne principalement une image de ses propriétés électroniques et vibrationnelles. Dans l'ultraviolet et les rayons X, le système peut également subir des processus de désintégration avec émission de photons de fluorescence ou d'électrons Auger ou avec la fragmentation en fragments neutres/ionisés. Quantitativement, l'absorption est décrite par le coefficient d'absorption qui peut être mesuré de manière directe en mesurant l'atténuation du faisceau au travers de l'échantillon en fonction de l'énergie des photons incident (mode transmission). De manière indirecte, elle peut être mesurée à travers le rendement des électrons photo émis ou de processus de désintégration (photons de fluorescence, électrons Auger, fragments chargés ou neutres), dont les intensités sont liées au coefficient d'absorption.

Les énergies des rayons X pour la plupart des applications XAS sont comprises entre environ 1 et 40 keV, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 0,3Å et 12 Å. Les mécanismes d'absorption et de diffusion contribuant à l'atténuation des rayons X dans la gamme d'énergie 1 – 40 keV sont décrits sur la figure (8).

Dans cette gamme d'énergie, l'absorption photo-électrique est dominante, et nous pouvons approximer l'atténuation totale du coefficient ν de la figure (8) au coefficient d'ab-

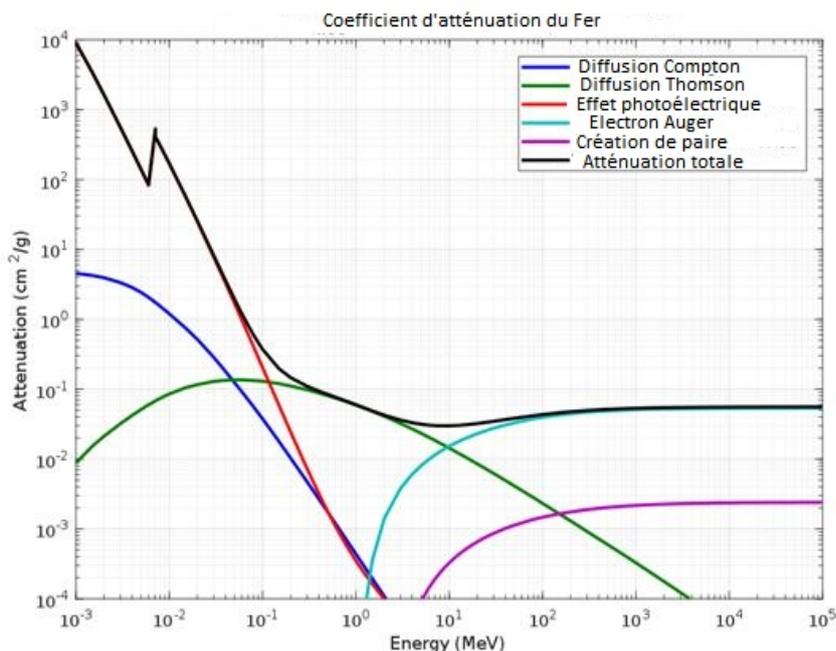


Figure 8 – Trajectoire par collision avec un électron ; la diffusion d'un électron peut être élastique (diffusion Thomson) ou inélastique (diffusion Compton) [27]

Tableau 1 – Tableau correspondant à des seuils et des niveaux d'énergie utilisés en XAS.

Seuil	M_V	M_{IV}	M_{III}	M_{II}	M_I	L_{III}	L_{II}	L_I	K
Sous-couche	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$3p_{3/2}$	$3p_{1/2}$	$3s$	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	$2s$	$1s$

sorption photoélectrique [27].

Lorsque l'énergie ω des photons X augmente, le coefficient d'absorption $\nu(\omega)$ diminue. Ce comportement est interrompu par de nettes discontinuités, les seuils d'absorption, qui prennent naissance lorsque les photons gagnent suffisamment d'énergie pour extraire un électron d'un niveau plus profond. Les seuils d'absorption les plus énergétiques, les seuils K par exemple, correspondent à l'extraction d'un électron du niveau le plus profond (niveau 1s). Le tableau 1 établit la connexion entre les seuils à haute énergie et les niveaux électroniques centraux.

Étant donné que les énergies de liaison des électrons augmentent de façon monotone avec le nombre atomique, l'énergie seuil correspond à une espèce atomique bien définie.

Après absorption d'un photon de rayon X, un atome isolé peut être excité, si l'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre un niveau de noyau électronique et un niveau lié inoccupé. Il peut être ionisé si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison, de telle sorte que l'électron (photoélectron) soit éjecté de l'atome [30].

1.3.2 Le spectre d'absorption des rayons X

Le spectre XAS présenté à la figure (9) traduit la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie d'excitation au seuil K du Fer dans le SNP. Trois régions sont distinguées à savoir : la région préseuil, la région XANES et la région EXAFS. Commençons par illustrer les informations structurales et électroniques disponibles en regardant la région XANES dans le SNP. Pour plus de clarté, nous pouvons identifier trois régions principales dans le spectre (figure 9) qui contiennent différents détails structurels, électroniques et peuvent nécessiter différentes méthodes d'interprétation : le seuil E_0 , le pré-seuil $E < E_0$ et le post seuil $E > E_0$. L'énergie seuil signale le début de l'état continu et est liée à l'état d'oxydation de l'atome absorbeur. De ce fait, un état d'oxydation plus élevé augmente E_0 (figure 9) même de plusieurs eV par unité d'oxydation. L'utilisation de la position du seuil pour reconnaître l'état de valence du photo-absorbeur a été reconnue très tôt comme une méthode efficace et précise (figure 9). La région post-seuil correspond aux photoélectrons excités dans les états continus. En raison du long libre parcours moyen des électrons de faible énergie, le signal d'absorption est dominé par les résonances FMS (Full Multiple Scattering). Les progrès récents sur la modélisation ab-initio XANES [31] fournissent des détails précieux sur la structure locale et la géométrie de coordination. De plus, des stratégies ont été récemment développées [32] pour permettre un affinement structural des données XANES par l'ajustement des moindres carrés. Il a pour rôle de sonder sélectivement la structure atomique locale le long des directions spécifiques dans des systèmes asymétriques (c'est-à-dire des systèmes en couches, des surfaces, des interfaces). Cet ajustement des moindres carrés en XAS peut également être exploité pour discriminer spécifiquement les détails de la structure atomique le long de différentes directions cristallographiques dans des monocristaux spécifiques [33].

a) La région pré-seuil

La région pré-seuil est limitée à quelques eV en-dessous du seuil comme indiqué sur la

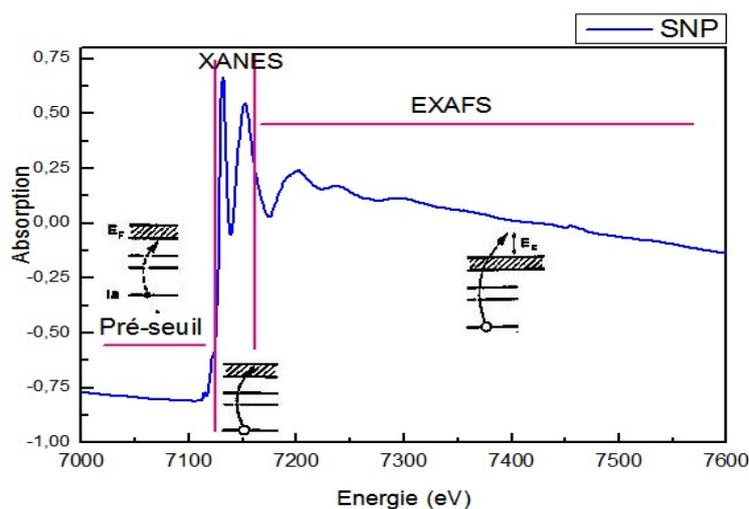


Figure 9 – Spectre d'absorption du SNP présentant les différentes régions du coefficient d'absorption

Figure 9. Dans cette région, l'énergie n'est pas suffisante pour extraire l'électron de cœur. Le coefficient d'absorption est monotone et décroît très légèrement en s'approchant du seuil. Les informations sur les états d'oxydation et les transitions électroniques peuvent être obtenues pour certains composés présentant les structures pré-seuil. Les caractéristiques du pré-seuil proviennent principalement de la transition autorisée par le dipôle vers des états localisés liés, elles sont généralement faibles dans les métaux mais particulièrement fortes dans les oxydes.

Cela donne lieu à de grandes différences également pour des éléments dans le même état de valence mais ayant une structure locale différente. Cet effet est dû à des phénomènes complexes impliquant l'hybridation des niveaux électroniques. Dans ce cas, nous devons remarquer que les caractéristiques de pré-seuil K sont dominées par l'excitation dipolaire des électrons s vers les orbitales de symétrie p , tandis que les transitions vers les orbitales d sont définitivement rares (transition quadripolaire) [30]. Cependant, l'hybridation peut donner un mélange p - d (hybridation) fournissant une transition intense permise par le dipôle des électrons $1s$ aux composants p des orbitaux hybrides. La théorie des groupes peut être utilisée pour comprendre l'hybridation et interpréter les caractéristiques de pré-seuil en termes de géométrie de coordination [30]. Un exemple clair peut être indiqué par les pics observés sur la région pré-seuil de la figure 10. L'analyse de ces pics conduit à

l'identification des transitions produites dans ce composé étudié.

b) La région XANES et modélisation

La structure à moins de 30 – 50eV au-dessus du seuil est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ou NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) bien visible sur les figures 9 et 10. À partir de XANES (y compris les régions de pré-seuil et seuil), des informations peuvent être obtenues sur la structure électronique et géométrique locale. Cette région apporte des informations sur l'ordre local dans les composés. Elle est mesurable avec une résolution de l'ordre d'une fraction d'électron volt près du seuil. Elle renseigne sur l'état d'oxydation de l'élément étudié et dépend de la symétrie du champ électrique local autour de l'atome central. L'étude de cette région permet d'obtenir des informations électroniques (état d'oxydation et état de spin) d'un composé. L'origine des caractéristiques XANES sont dues à la structure géométrique de la molécule.

De plus, la forme du seuil caractérise le plus souvent l'environnement chimique et la géométrie des ligands. Elle peut entre autre être utilisée comme empreinte digitale d'une espèce chimique particulière [34]. Le calcul ab-initio est l'une des méthodes les plus appropriées pour l'exploitation de cette zone XANES [35].

Elle peut être une tâche complexe car elle nécessite des compétences théoriques spécifiques et des connaissances approfondies. De plus, les calculs ab-initio XANES peuvent être extrêmement difficiles à interpréter en cas de structures complexes [36–38]. Cependant l'interprétation phénoménologique des caractéristiques de XANES est souvent plus intuitive et immédiate [38]. Elle peut alors fournir une caractérisation rapide préalable à une investigation plus précise et/ou complémentaire à d'autres sondes expérimentales (Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie par Photoémission des Rayon X (XPS), Microscopie Électronique par Transmission (MET), etc...). Plusieurs méthodes ont été exploitées pour obtenir des informations spécifiques sur la structure locale et la nature électronique du photo absorbeur.

Les caractéristiques spectrales proches du seuil peuvent être interprétées comme des pics relativement nets, traduisant les transitions vers des états localisés ou du continuum. La distribution des états localisés proches du niveau de Fermi est fortement affectée par la symétrie locale et les géométries de liaison. Par conséquent la forme, l'intensité et la position des pics XANES en fonction de paramètres environnementaux tels que la tempé-

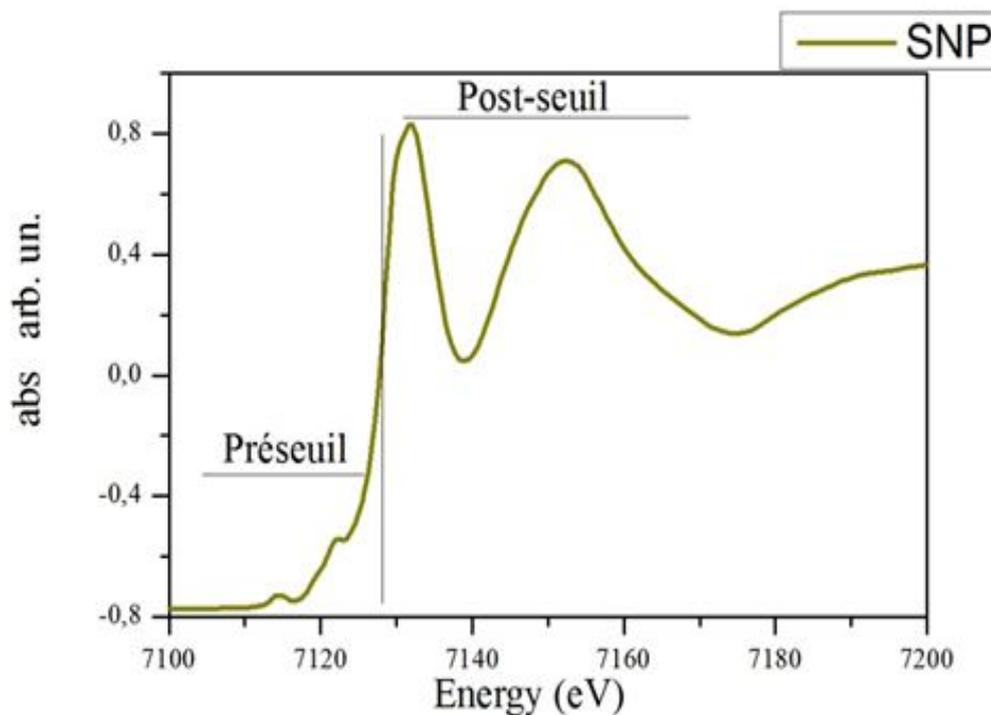


Figure 10 – Coefficient d'absorption XANES au seuil K de Fe dans le SNP

rature, la pression, la chimie, etc. . . , peut fournir des détails structuraux et électroniques, notamment en comparaison avec des systèmes de référence. Un exemple très représentatif est la possibilité de comprendre le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} et le nombre de coordination Fe moyen définissant l'amplitude et l'aire du pic pré-seuil Fe [39,40]. Cette méthode est largement exploitée dans la science de l'environnement pour déterminer rapidement le nombre moyen de coordination et l'état de valence de l'absorbeur [41]. Il s'agit de la méthode de déconvolution des structures marquantes (pics) de la zone XANES.

1.3.3 La Région EXAFS

La structure fine s'étendant de la région de XANES jusqu'à 1000 eV, telle qu'observée sur la figure (9) à droite, est appelé EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). La zone EXAFS contient des informations sur la structure géométrique locale entourant une espèce atomique donnée. L'interprétation de l'EXAFS est aujourd'hui bien établie et plus facile que l'interprétation du XANES.

La figure (11) peut aider à comprendre l'origine de l'EXAFS. Lorsqu'un photon de

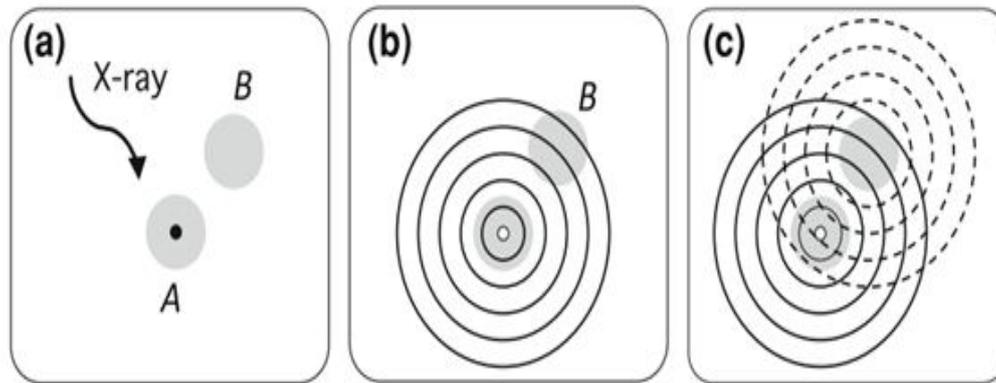


Figure 11 – Représentation schématique du phénomène EXAFS : a) un photon de rayons X irradiant l'atome A (le point noir est l'électron central). b) la fonction d'onde photoélectron sortant (le point ouvert est le trou central de l'atome A), la superposition de l'état final des deux fonctions d'onde, sortant de l'atome A et diffusées de l'atome B. c) Interférence du photoélectron éjecté et l'électron rétrodiffusé dans un matériau [36]

rayons X d'énergie suffisamment élevée est absorbé par un atome A, un électron de cœur, d'énergie de liaison E_b égale à celle du photon incident, est éjecté de l'atome. L'énergie cinétique du photoélectron éjecté est la différence entre l'énergie du photon $\hbar(\omega)$ et l'énergie de liaison E_b au seuil de A. Le photoélectron sortant est décrit par une fonction d'onde dont la longueur d'onde λ diminue lorsque l'énergie du photon augmente. Le coefficient d'absorption $\mu(\omega)$ de l'atome isolé A est proportionnel à une intégrale de superposition de la fonction d'onde de seuil localisée et de la fonction d'onde diffusée. Si l'atome absorbeur A n'est pas isolé, le photoélectron peut être diffusé par un atome voisin B, donnant lieu à une fonction d'onde diffusée (Figure 11 c), la fonction d'onde totale des photoélectrons est maintenant une superposition des ondes sortantes et diffusées. La relation de phase entre l'onde sortante et l'onde diffusée, évaluée au site central de l'atome A, dépend de la longueur d'onde des photoélectrons et de la distance R entre les atomes A et B. La variation de la relation de phase en fonction de l'énergie photonique influence l'amplitude de la fonction d'onde totale, donnant lieu à une modulation du coefficient d'absorption. La fréquence des oscillations EXAFS dépend de la distance entre les atomes absorbeurs et rétrodiffusés. Leur amplitude est proportionnelle au nombre d'atomes rétrodiffusés.

1.3.4 Formulation Mathématique du signal EXAFS : Approche qualitative pour la description des orbitales et symétries

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une sonde des niveaux vacants, non liants et antiliants. L'occupation électronique des niveaux de valence régit l'intensité des transitions, leur nombre et le nombre d'états vacants dans l'état excité et/ou le moment de transition [42]. Dans le cas des complexes de métaux de transition, la couche de valence est constituée des orbitales atomiques nd du métal. On peut moduler l'occupation de ces niveaux en changeant l'ion métallique dans une série donnée, le degré d'oxydation du métal ou son état de spin. Nous présenterons ci-dessous les différentes approches et approximations conduisant à l'équation mathématique de l'EXAFS laquelle permet de déterminer les paramètres nécessaires pour la description de la structure locale autour de l'atome.

a) Règle d'Or de Fermi

La règle d'Or de Fermi peut être décrite par le processus d'absorption photoélectrique [44–46]. On considère qu'un atome est initialement dans son état fondamental $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i . Lorsqu'il interagit avec le champ électromagnétique, l'atome peut absorber un photon d'énergie $\hbar(\omega)$ et subir une transition vers un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie $E_f = E_i + \hbar(\omega)$. L'énergie du photon est utilisée pour faire passer un électron d'un niveau central à un niveau externe inoccupé (excitation) ou au continuum d'états libres (ionisation). L'état final atomique est caractérisé par la présence d'un trou central. Le coefficient d'absorption $\mu(\omega)$ peut être exprimé (en unités S.I.) sous la forme :

$$\mu(\omega) = n\sigma_\alpha(\hbar\omega) = (2\hbar/\varepsilon_0\omega A_0^2c)n \sum_f W_{fi}. \quad (1.3)$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de volume, σ_α est la section efficace d'absorption atomique, $\varepsilon_0\omega A_0^2c/2\hbar$ est le flux de photons (A_0 est l'amplitude du vecteur potentiel du champ électromagnétique) et W_{fi} est la probabilité de transition par unité de temps (taux de transition) de l'état initial $|\psi_i\rangle$ à l'état final $|\psi_f\rangle$. Selon la règle d'or de la théorie des perturbations dépendantes du temps, un taux de transition w_{fi} peut être exprimé en termes d'élément de matrice entre les états stationnaires initial et final $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ respectivement. Pour une dépendance temporelle sinusoïdale du champ électromagnétique,

cette probabilité de transition est donnée par la formule suivante :

$$W_{fi} = \pi e^2 A_0^2 / 2\hbar m | \langle \psi_f | \sum_f e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \vec{p}_j \tilde{n} | \psi_i \rangle |^2 \rho(E_f). \quad (1.4)$$

où la somme est sur tous les électrons à l'intérieur de l'atome, \vec{p}_j est le vecteur quantité de mouvement conjuguée du j-ième électron, \tilde{n} et \vec{k} sont respectivement le vecteur unitaire de polarisation et le vecteur d'onde du champ électromagnétique ($k = 2\pi/\lambda$) et $\rho(E_f)$ est la densité d'états du continuum final, avec $E_f = E_i + \hbar(\omega)$. Le calcul de l'élément de matrice en l'équation est simplifié par un ensemble d'approximations supplémentaires. L'équation du taux de transition W_{fi} suivante est obtenue lors de la description du premier terme de la règle d'Or de Fermi :

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | -\frac{e}{m} \sum_j A_k(r_j) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \vec{p}_j | \psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega)). \quad (1.5)$$

Le coefficient d'absorption est exprimé par l'équation (1.6) ci-dessous

$$\mu = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = \sum_f \frac{2\pi c}{\omega^2 A_k^2} N \hbar \omega W_{fi}. \quad (1.6)$$

Où N est le nombre d'éléments absorbants microscopiques par unité de volume. En tenant compte du parcours des différents états finaux on obtient :

$$\mu = \sum_f \frac{2\pi c}{\omega^2 A_k^2} N \hbar \omega \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | -\frac{e}{mc} \sum_j A_k(\vec{r}_j) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \vec{p}_j | \psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega)). \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_f \frac{2\pi c}{\omega^2 A_k^2} N \hbar \omega \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | -\frac{e}{mc} \sum_j A_k(\vec{r}_j) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \vec{p}_j | \psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega)), \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \frac{1}{m^2 \omega^2} \sum_j \langle \psi_f | \sum_j \tilde{\epsilon}_k \vec{p}_j | \psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega)). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Où $\tilde{\epsilon}_k$ est le vecteur de polarisation de l'onde électromagnétique entrante et α la constante de structure fine, constante adimensionnelle égale à :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \quad (1.9)$$

Quelques étapes supplémentaires simplifient et clarifient le sens de cette formule en transformant l'opérateur impulsionnel \vec{p}_j en dipôle électrique opérateur \vec{r}_j

$$\langle \psi_f | \vec{p}_j | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | m \frac{d\vec{r}_j}{dt} | \psi_i \rangle = \frac{m}{j\hbar} \langle \psi_f | \vec{r}_j \hat{H} - \vec{r}_j \hat{H} | \psi_i \rangle = -jm\omega \langle \psi_f | \vec{r}_j | \psi_i \rangle . \quad (1.10)$$

En utilisant les approximations dipolaires, on obtient la formule suivante :

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \frac{1}{m^2 \omega^2} \sum_j \langle \psi_f | \sum_j \tilde{\varepsilon}_k \vec{p}_j | \psi_i \rangle^2 N \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega)) . \quad (1.11)$$

Où $\rho_{fi} = N \delta(E_f - E_i + \hbar(\omega))$ désigne la densité d'état par unité de volume.

On obtient finalement :

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \frac{1}{m^2 \omega^2} \sum_j \langle \psi_f | \sum_j \tilde{\varepsilon}_k \vec{p}_j | \psi_i \rangle^2 \rho_{fi}(E_f) . \quad (1.12)$$

Une autre étape très importante est l'approximation à un électron. Dans ce cas, les électrons se déplacent indépendamment les uns les autres dans un champ moyen créé par la répartition des charges des autres. Nous pouvons alors porter notre attention sur l'électron particulier (électron actif) qui effectue la transition. Les autres électrons sont spectateurs lors de la transition, ne modifiant que légèrement leur état (électrons passifs). De cette façon, nous pouvons écrire la fonction d'onde à plusieurs électrons sous la forme :

$$| \psi_{i,f} \rangle = | \phi_{i,f}^{N-1} \rangle | \psi_{i,f} \rangle . \quad (1.13)$$

Où $| \phi_{i,f}^{N-1} \rangle$ est la fonction d'onde à plusieurs électrons des $N - 1$ électrons passifs, généralement écrit comme un déterminant de Slater. $| \psi_{i,f} \rangle$ est la fonction d'onde d'état initial (final) de l'électron actif. On obtient ainsi :

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \langle \phi_f^{N-1} | \phi_i^{N-1} \rangle^2 \langle \psi_f | \tilde{\varepsilon}_k \vec{r}_j | \psi_i \rangle^2 \rho_{fi}(\mathbf{E}_f) . \quad (1.14)$$

Cette équation représente la formule de départ pour étudier le coefficient d'absorption dans l'approximation à un électron.

XAS est dû à la superposition cohérente des fonctions d'ondes photo électroniques sortantes et entrantes. Nous considérons les transitions dites élastiques, dans lesquelles un seul électron central change d'état et les électrons $N - 1$ restants (électrons passifs) relâchent simplement leurs orbitales autour du trou central. Dans les autres transitions

inélastiques possibles, l'excitation primaire du noyau s'accompagne de l'excitation d'électrons externes de sorte que l'énergie des rayons X soit répartie sur tous les électrons excités. Le coefficient d'absorption mesuré est la somme des contributions élastiques et inélastiques.

$$\mu(\omega) = \mu_{el}(\omega) + \mu_{inel}(\omega) \quad (1.15)$$

Avec la contribution élastique donnée par :

$$\mu_{el}(\omega) \propto |\langle \psi_f^{N-1} \psi_f | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \vec{p} \tilde{n} | \langle \psi_i^{N-1} \psi_i \rangle|^2 \rho_{fi}(E_f). \quad (1.16)$$

Où ψ^{N-1} est le déterminant de **Slater** des fonctions d'onde des électrons passifs. L'hamiltonien d'interaction n'opère désormais que sur un électron, dont ψ , \vec{r} , \vec{p} et ε_f sont respectivement des fonctions d'onde, position vectorielle, quantité de mouvement et énergie finale.

b) Approximation du dipôle électrique

Le calcul de μ_{el} peut être simplifié en développant l'exponentielle de l'équation (1.16) et en tronquant le développement au premier terme :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} - (\vec{k}\cdot\vec{r})^2/2! \dots \approx 1 \quad (1.17)$$

L'approximation du dipôle électrique est raisonnable lorsque $|\vec{k}\cdot\vec{r}|^2 \ll 1$, disons lorsque la longueur d'onde du rayonnement est beaucoup plus grande que la taille du système [86]. Dans l'approximation à un électron, le champ électromagnétique n'interagit qu'avec une orbitale centrale, dont l'extension est inférieure à la longueur d'onde des rayons X. L'approximation dipolaire électrique est généralement appropriée pour l'interprétation de l'EXAFS. Dans l'approximation dipolaire électrique, $\mu_{el}(\omega)$ de l'équation (1.16) peut être exprimé alternativement sous la forme d'équation (1.18) ou sous la forme d'équation (1.19).

$$\mu_{el}(\omega) \propto |\langle \psi_f^{N-1} \psi_f | \tilde{n} \vec{p} | \langle \psi_i^{N-1} \psi_i \rangle|^2 \rho_{fi}(E_f). \quad (1.18)$$

$$\propto \omega^2 |\langle \psi_f^{N-1} \psi_f | \tilde{n} \vec{r} | \langle \psi_i^{N-1} \psi_i \rangle|^2 \rho_{fi}(E_f). \quad (1.19)$$

Dans l'approximation dipolaire, les règles de sélection du moment angulaire sont $\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m = 0$. Etant donnée la nature locale du phénomène, dans une approche mono électronique, le moment de transition est gouverné par les règles de sélection atomiques. En spectroscopie atomique, pour une transition dipolaire électrique, les transitions autorisées suivent les règles de sélection : $\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1$ et $\Delta J = 0, 1$ [ΔS représente la variation d'état de spin de l'atome absorbeur durant la transition ; ΔL représente la variation de moment orbital et ΔJ celle du moment total ($J = L + S$)]. Aux seuils K et L_1 , un électron $s(l = 0)$ n'est donc excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p ($\Delta l = +1$). Les transitions vers les niveaux atomiques d sont interdites car $\Delta l = +2$. Aux seuils $L_{2,3}$, un électron p ($l = 1$) est excité vers les premiers niveaux vacants de symétrie s ($\Delta l = -1$) (avec une faible probabilité) et de symétrie d ($\Delta l = +1$) avec une probabilité plus importante de plusieurs ordres de grandeur. La création d'un trou de symétrie $2p$ entraîne un couplage spin-orbite ($l = 1$ et $s = 1/2$) et conduit à des valeurs de $j = 3/2$ ou $1/2$. On a donc deux états finaux $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$. Aux seuils $L_{2,3}$ sont associées les transition $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ (état $P_{3/2}$ pour le seuil L_3 et à plus haute énergie, état $P_{1/2}$ pour le seuil L_2) [29]. La spectroscopie d'absorption des rayons X est donc une technique qui sonde sélectivement le moment orbital des états vacants de l'atome absorbeur. La figure 12 nous présente les différentes couches et sous couches en tenant compte du remplissage et des transitions électroniques susceptibles de se produire lors d'une approximation dipolaire.

Dans la région EXAFS, l'énergie des photoélectrons est suffisamment élevée pour que son interaction avec les électrons passifs de l'atome absorbeur puisse être négligée. Les fonctions d'onde atomiques peuvent être factorisées dans les contributions ψ_i et ψ_f de l'électron actif ainsi que ψ_i^{N-1} et ψ_f^{N-1} des électrons passifs.

$$\mu_{el}(\omega) = n\sigma_{el} = n \frac{\pi e^2 \omega}{\varepsilon_0 \omega} |\langle \psi_f | \tilde{n} \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 S_0^2 \rho(\varepsilon_f). \quad (1.20)$$

Où le facteur $S_0^2 = |\langle \psi_f^{N-1} | \psi_i^{N-1} \rangle|^2$ est l'intégrale de superposition des fonctions d'onde des électrons passifs ou facteur de réduction. Généralement, $S_0^2 \approx 0,7 - 1$ dans l'analyse des données EXAFS.

En vertu d'une règle de somme pour l'absorption photoélectrique, l'absorption totale, le coefficient $\mu(\omega)$ de l'équation (1.15) correspond au coefficient d'absorption élastique

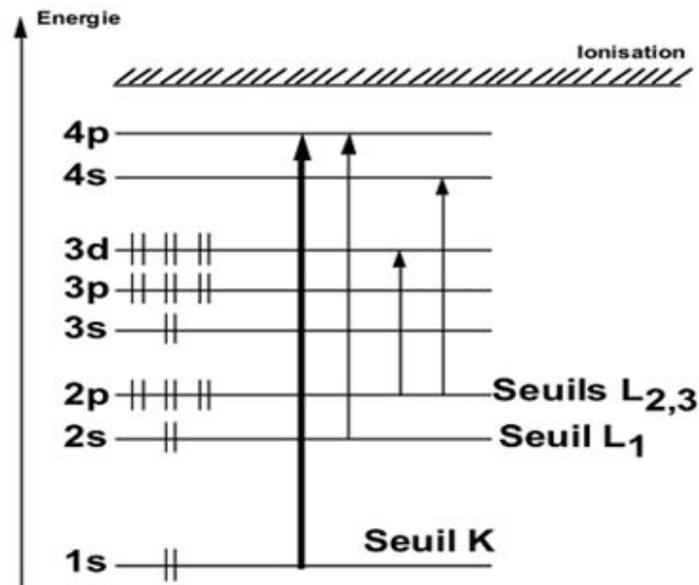


Figure 12 – Représentation schématique des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.

à un électron dans l'hypothèse que les électrons passifs ne subissent aucune relaxation, c'est-à-dire $S_0^2 = 1$. La valeur réelle de l'intégrale de superposition $S_0^2 < 1$ mesure donc la fraction d'absorption totale due aux transitions électroniques. D'après l'équation (1.20), la structure fine du coefficient μ_{el} reflète la variation de l'état stationnaire photo électronique final $|\psi_f\rangle$ vers l'état initial $|\psi_i\rangle$ en fonction de l'énergie du photon. C'est l'état final $|\psi_f\rangle$ qui contient les informations structurales. Le calcul de l'état final des photo-électrons $|\psi_f\rangle$ des molécules et de la matière condensée peut être effectué de plusieurs manières différentes. L'approche la plus efficace pour XAFS est basée sur le formalisme de la diffusion multiple (MS), qui permet une interprétation unifiée sur toute la gamme d'énergie.

Dans la région EXAFS, le traitement peut être considérablement simplifié dans l'approximation de la diffusion simple (SS), ce qui conduit à une paramétrisation efficace en termes de propriétés structurales et thermiques [47, 48]. Pour obtenir une interprétation quantitative de l'EXAFS, il faut décrire correctement, dans le cadre des approximations appropriées, le processus d'absorption photoélectrique des rayons X ainsi que la fonction d'onde de diffusion à l'état final. Deux particularités principales caractérisent EXAFS : (a) la sélectivité des espèces atomiques obtenue en approchant l'énergie des rayons X au

seuil d'absorption correspondant ; (b) l'insensibilité à l'ordre à longue distance, due au libre parcours moyen court, du photoélectron typiquement limité à environ 10nm. Ces particularités font de l'EXAFS une sonde structurale locale très attractive.

Dans les systèmes non cristallins à plusieurs atomes, comme les alliages amorphes ou les verres d'oxyde, la sélectivité atomique permet d'étudier séparément l'environnement de chaque espèce constitutive. EXAFS est un outil précieux pour les systèmes dans lesquels les propriétés fonctionnelles sont dues à des atomes individuels ou à de petits amas intégrés dans une matrice de différentes espèces atomiques, tels que des catalyseurs hétérogènes, des sites actifs dans des biomolécules, des impuretés dans des semi-conducteurs, des atomes de terres rares luminescents dans des cristaux et des verres. Les applications brillantes de l'EXAFS concernent l'étude des propriétés structurales locales des solides cristallins qui sont différentes des propriétés moyennes détectées par diffraction.

c) Approche semi-classique

Le caractère quantique du phénomène d'absorption est pris en compte alors que le rayonnement électromagnétique est décrit par l'électromagnétisme classique. L'énergie cinétique est égale à :

$$E_c = h\nu - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.21)$$

Où m est la masse de l'électron et \vec{k} le vecteur d'onde associé à l'onde électronique.

On définit les fonctions d'onde de l'état initial $|\psi_i\rangle$ et de l'état final ($|\psi_f\rangle = \psi(\vec{k}, \vec{r})$) comme solutions de l'Hamiltonien non perturbé H_0 de l'équation de Schrödinger. L'état initial décrit la fonction d'onde de l'orbitale 1s associée à l'atome absorbeur. L'état final quant à lui est la somme de la fonction d'onde associée à l'onde sortante de l'atome absorbeur se dirigeant vers l'atome diffuseur (atome voisin) ($\psi_0(\vec{k}, \vec{r})$) et celle diffusée par l'atome voisin ($\psi_d(\vec{k}, \vec{r})$).

On a alors la fonction d'onde $|\psi_f\rangle$ égale à :

$$|\psi_f\rangle = \psi(\vec{k}, \vec{r}) = \psi_0(\vec{k}, \vec{r}) + \psi_d(\vec{k}, \vec{r}). \quad (1.22)$$

L'équation de Schrödinger dont la fonction d'onde totale $\psi_r = \psi(\vec{k}, \vec{r})$ décrit l'état final dans le champ de potentiel est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E_0\psi(\vec{r}). \quad (1.23)$$

Où le vecteur nabla en coordonnée cylindrique s'écrit comme suit :

$$\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (1.24)$$

$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ est la valeur propre de l'opérateur de moment angulaire L et l est le nombre quantique orbital. La fonction d'onde peut s'exprimer en coordonnées polaires en fonction de r , θ et φ soit $\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \varphi)$.

De plus, le coefficient d'absorption décrit par la règle d'Or de Fermi peut s'écrire sous cette forme :

$$\mu(E) = \Sigma |\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu). \quad (1.25)$$

Où E_i et E_f sont des énergies correspondantes aux états initial et final, δ est le symbole de Kronecker. La somme s'effectue sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système. H est l'hamiltonien.

d) Approximation en retro-diffuseur et en onde plane

L'électron éjecté est vu comme une onde sphérique selon la dualité onde particule. Alors, lorsque cette onde sort de l'atome absorbeur, elle peut être rétrodiffusée par les ondes voisins dites ondes diffusées. On parle donc de diffusion simple et en onde plane dont le chemin effectué est un aller et retour.

Tenant compte de l'équation précédente, le coefficient d'absorption total s'écrit :

$$\mu(E) = \mu\left(\frac{h\nu_l}{\lambda_{ph}}\right) \propto |\langle \psi_0 | H | \psi_i \rangle|^2 + 2\Re \langle \psi_d | H | \psi_i \rangle \langle \psi_0 | H | \psi_i \rangle. \quad (1.26)$$

Le premier terme dans cette équation correspond à l'absorption atomique $\mu_0(E)$ de l'atome isolé. λ_{ph} est la longueur d'onde du rayonnement correspondant à la partie des oscillations du spectre d'absorption autour de l'absorption atomique

Le signal EXAFS qui correspond à la composante oscillante du coefficient d'absorption autour de l'absorption atomique s'écrit :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \quad (1.27)$$

où $\chi(E)$ traduit les oscillations EXAFS.

La fonction d'onde associée au photo électron est $|\psi_0\rangle$ lorsqu'il est éjecté de l'atome absorbeur. Lorsqu'il se dirige vers l'atome diffuseur, sa fonction d'onde associée est de la forme de Hankel $H_{L+}(kr)$ où H_{L+} est la fonction de Hankel sphérique et r est la position du photoélectron sur une couche électronique quelconque par rapport à l'atome absorbeur. De plus, lorsqu'il traverse le potentiel coulombien de l'atome absorbeur, il subit un déphasage δ_L . Ce déphasage est dû à l'interaction coulombienne de l'absorbeur.

La fonction d'onde totale du photoélectron est alors :

$$|\psi_d\rangle = |\psi_0\rangle H_{L+}(kr) \exp(i\delta_L). \quad (1.28)$$

La détermination de l'expression de la fonction de Hankel est basée sur les règles de sélection des transitions de l'état initiale vers l'état final. Nous considérons le cas du seuil K où la fonction initiale est du type $s(L=0)$. Lorsque le photoélectron arrive sur l'atome diffuseur soit à la distance $r=R$, sa fonction d'onde notée $|\psi_1\rangle$ s'écrit sous la forme suivante :

$$|\psi_1\rangle = |\psi_0\rangle i \frac{\exp(ikR)}{2kR} \exp(i\delta_L). \quad (1.29)$$

L'électron est ensuite diffusé par l'atome voisin. La fonction d'onde associée après la diffusion $|\psi_2\rangle$ est le produit de la fonction d'onde acquise $|\psi_1\rangle$ lors de l'arrivée sur le diffuseur par la fonction de diffusion notée $f(\theta, k)$. $|\psi_2\rangle$ est donné par :

$$|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle i \frac{\exp(ik(R-r))}{2k(R-r)} f(\theta, k). \quad (1.30)$$

L'expression de la fonction de diffusion est donnée par :

$$f(\theta, k) = |f(\pi, k)| \exp(i\phi(\pi, k)), \quad (1.31)$$

$|f(\pi, k)|$ est la fonction d'amplitude de rétrodiffusion et $\phi(\pi, k)$ est la fonction de phase.

Pour décrire la fonction EXAFS totale résultant de la superposition de fonction EXAFS partielle provenant de chaque atome, on doit faire la moyenne sur la distribution des atomes autour de l'atome central absorbeur afin d'obtenir la formule suivante :

$$\chi(k) = -\frac{|f(\pi, k)|}{2\pi R^2} \sin(2kR + \delta_1 + \Phi(\pi, k)). \quad (1.32)$$

Cette formule de l'EXAFS suppose juste que les distances interatomiques sont fixes et que l'électron ne subit que les phénomènes élastiques. Cette relation ne prend pas en compte la diffusion inélastique et le mouvement vibrationnel que peut subir l'atome excité.

e) Diffusions inélastiques

Il existe deux types de diffusion inélastique :

La diffusion inélastique **extrinsèque** découle de la classification ordonnée des électrons sous l'effet de la perturbation due à la création du trou. Ici, on tient compte de la perte inélastique dans le signal EXAFS due à l'environnement chimique conduisant à la réduction de l'amplitude de diffusion par un facteur de décroissance exponentielle $exp(-\frac{2r_j}{\Lambda(k)})$, où Λ est le libre parcours moyen du photoélectron et r_j est la distance interatomique située sur la couche de coordination j .

La diffusion inélastique **intrinsèque** émane de l'interaction des photoélectrons et des électrons dits passifs de l'atome absorbeur. Cette dernière est à la base des transitions inélastiques vers un état lié ou vers le continuum.

Ces pertes contribuent à la diminution de l'amplitude EXAFS par un facteur $S_0^2(k)$ qui dépend de l'atome central photo excité. L'ensemble des deux diffusions inélastiques se traduit dans la fonction EXAFS par $S_0^2(k)exp(-\frac{2r_j}{\Lambda(k)})$.

f) Dynamique vibrationnelle en EXAFS

Tout système réel obéit à un mouvement vibrationnel autour de sa position d'équilibre à une distance constante R_j . Ce mouvement est décrit par une fonction de distribution réelle $f(r_j)$ encore appelée probabilité de distribution radiale des atomes dans la couche de coordination j . (r_j) est la variation de la distance interatomique entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur. De plus le nombre total d'atome N_j est donné par la formule de normalisation suivante :

$$\int f(r_j)dr_j = N_j. \tag{1.33}$$

La distribution effective des distances $P(r_j; \Lambda)$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$P(r_j, \Lambda) = \frac{f(r_j)}{r_j^2}exp(-\frac{2r_j}{\Lambda(k)}). \tag{1.34}$$

En considérant un système diatomique constitué d'un atome central et d'un atome diffuseur situé sur une couche de coordination j , la transformée de Fourier de la fonction $P(r_j, \Lambda)$, soit $\int_0^\infty P(r_j, \Lambda)exp(2ikr_j)dr_j$ prend en compte le désordre dans le phénomène

EXAFS. La contribution des déplacements relatifs se matérialise par le terme de réduction d'amplitudes EXAFS appelé **facteur de Debye-Waller** σ donné par la formule suivante :

$$\sigma_j^2 = \{(r_j - R_i)^2\}. \quad (1.35)$$

En approximation harmonique, la fonction de distribution des paires est symétrique et est assimilée à une gaussienne. Elle met en évidence le facteur de Debye-Waller dans la fonction EXAFS à travers :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(r_j) \exp(2ikr_j) dr_j = \exp(-2k^2 \sigma_j^2). \quad (1.36)$$

En tenant compte de toutes les approximations ci-dessus mentionnées, la fonction EXAFS valable pour une paire atomique (atome central + atome retro-diffuseur) peut s'écrire sous la forme :

$$\chi(k) = S_0^2 \frac{f(\pi, k)}{kR^2} \exp(-2k^2 \sigma^2) \exp\left(-\frac{2R}{\Lambda(k)}\right) \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi(\pi, k)). \quad (1.37)$$

Pour un spécimen, les apports de chaque atome voisin sont additifs. Le signal EXAFS total s'écrit en sommant sur toutes les couches (j), des signaux EXAFS partiels, on a alors

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2 F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2r_j}{\Lambda(k)}\right) \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{ij}(k))}{kr_j^2}. \quad (1.38)$$

L'indice i est relatif à l'atome central. $F_j(k)$ décrit l'amplitude de rétrodiffusion de chaque atome voisin j . σ_j est le facteur de Debye- Waller. $\Phi_{ij}(k)$ est la fonction de déphasage total. S_0^2 est le facteur de réduction de l'amplitude représentant les effets d'excitation et de relaxation de l'atome central. L'amplitude et la fréquence des oscillations sinusoïdales dépendent respectivement du nombre et du type d'atomes voisins et de leur distance à l'atome absorbeur. En somme, les différentes hypothèses qui conduisent à la formule du signal EXAFS sont :

- Pour un électron éjecté au seuil K (l'état initial est $L = 0$ et l'état final est $L = 1$) ;
- La rétrodiffusion simple où on considère le trajet aller- retour ;
- Un traitement en onde plane ($f(\theta, k)$ indépendant de R) ;
- La diffusion inélastique et un composé isotrope ;
- Une distribution harmonique des distances.

La technique EXAFS permet de sonder divers matériaux à l'instar du SNP afin d'en extraire les informations nécessaires pour leur description. L'équation 1.38 est celle généralement utilisée dans les analyses EXAFS.

1.4 Application du nitroprussiate de Sodium (SNP) et état de l'art.

1.4.1 Description du composé SNP et ses applications.

a) Description

Plusieurs classes de composés de métaux de transition qui existent, montrent des changements structuraux, électroniques et des propriétés optiques ou magnétiques suite à une irradiation lumineuse. Le nitroprussiate de sodium de formule $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$ est un composé prototypique de la famille des molécules photocommutables $[MLm(NO)]^{n+/-}$ où M est un métal tel que Fe, Ru, Os, Mn, \dots , Lm un ligand tel que CN, NH_3, \dots [14]. Le SNP injectable présente un puissant effet vasodilatateur dans les artérioles et les veinules, surtout dans les premières, bien que cette sélectivité soit moins marquée que pour la nitroglycérine. Il est administré par injection intraveineuse dans le cas d'hypertension artérielle sévère. Son effet est visible en quelques minutes mais sa demi-vie d'à peine une dizaine de minutes implique une injection prolongée sous surveillance médicale étroite. Il fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé (liste mise à jour en avril 2013) [49].

Le SNP est un composé chimique de formule $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ qui se retrouve le plus souvent sous une forme hydraté $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O$. Il apparaît sous la forme d'un solide rouge cristallisé (figure (15)) très soluble dans l'eau et l'éthanol et conduit aux solutions contenant le dianion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ libre. Il peut être synthétisé par digestion d'une solution de ferrocyanure de potassium dans de l'eau avec l'acide nitrique suivie d'une neutralisation avec du carbonate de sodium.

b) Configuration structurale de l'état GS du SNP

La géométrie de la molécule de SNP présentée sur la figure (13) est proche d'une symétrie C_{4V} [14]. Cette géométrie est différente de celle de l'état métastable MSII (figure

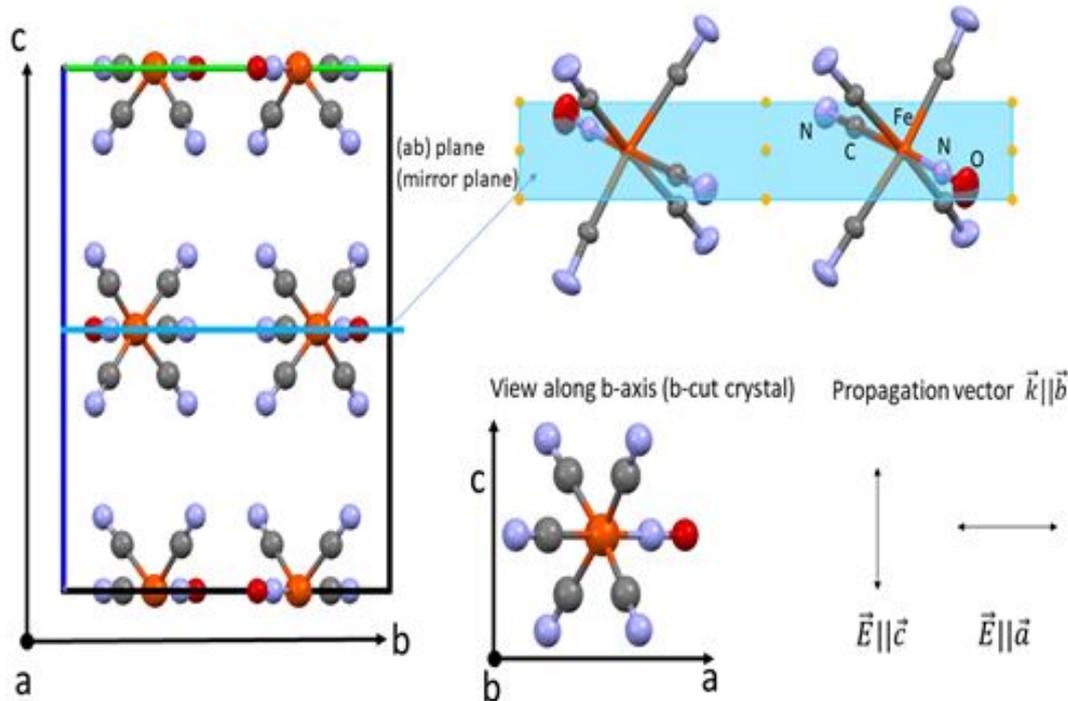


Figure 13 – Représentation de la structure cristalline du SNP (vue le long de l'axe a , les contre-ions de sodium et les molécules d'eau ont été omis pour plus de clarté) [13].

19) où la molécule a une géométrie identique à celle de symétrie C_S d'après Schaniel *et al.* [14]. Cette reproduction de la configuration de la molécule permet de procéder aux simulations des spectres EXAFS se basant sur les informations obtenues des liaisons atomiques de sa géométrie. La géométrie de la molécule présentée sur la figure (13) est proche de celle de l'état fondamental [13]. Le rayonnement synchrotron est polarisé linéairement dans le plan de l'orbite. Etant donné que le vecteur d'onde \vec{k} est perpendiculaire au champ électrique du faisceau de rayons X, l'orientation du cristal est donnée par rapport au faisceau de rayons X polarisé qui est caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k} et donc le champ électrique \vec{E} . La figure (14) présente la structure cristalline du SNP et l'orientation de l'anion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ par rapport aux axes cristallins. En particulier, nous notons que l'axe quasi quadruple $C - N - Fe - N - O$ se situe dans le plan ab (angle $Fe - N - O$ de $176,2^\circ$, angle $C - Fe - N$ de $176,8^\circ$ et angle $Fe - C - N$ de $179,8^\circ$).

Sur la configuration de l'état fondamental du SNP (figure 14), les atomes de couleur bleue sont ceux de l'azote et ceux de couleur grise sont les atomes de carbone. Le fer comme

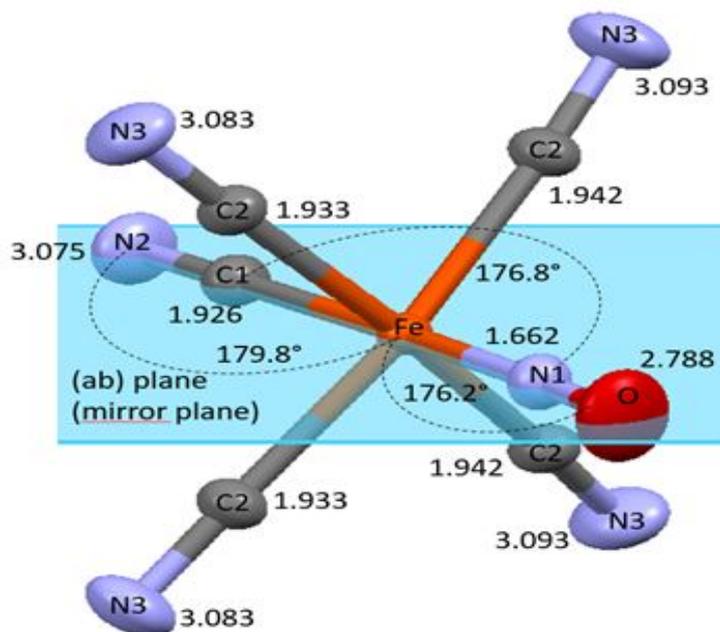


Figure 14 – Représentation en 3D de la molécule de Nitroprussiate de Sodium issue de la diffraction des rayons X suivant la direction N-C-Fe-N-O dans le plan ab [13].

atome central est de couleur orange. On y observe également l'atome d'oxygène présenté en rouge. Les distances théoriques entre le fer et les autres atomes sont portées sur la figure (14). Les premiers voisins du Fe sont C et N1 de distances respectives 1,926 Å et 1,662 Å. Les atomes N2 et O sont des seconds voisins de distances respectives 3,075 Å et 2,8 Å. Ainsi, on obtient les distances interatomiques de 1,926 Å et 1,662 Å pour les liaisons $Fe-C$ et $Fe-N1$, respectivement. De même pour les liaisons $Fe-N2$ et $Fe-O$, les distances interatomiques sont 3,075 Å, et 2,78 Å respectivement.

Sur l'axe $N-C-Fe-O-N$ de cette configuration, on a une augmentation de la distance Fe-(NO) de 0.053 Å par rapport à l'état fondamental d'après Carducci *et al.* [16]. Sur la figure (14), le groupe NO est déplacé d'un plan miroir et peut exister suivant deux orientations telles qu'observées sur cette figure. A l'état métastable MSII, le groupe NO peut exister suivant deux configurations l'une décalée et l'autre éclipsée. Dans la configuration éclipsée, N4' est localisé sur l'atome C2 et O1 est localisé sur l'atome C3'. Dans la configuration décalée, le ligand NO rote de 45° par rapport au plan miroir [14].

b) Propriétés et applications

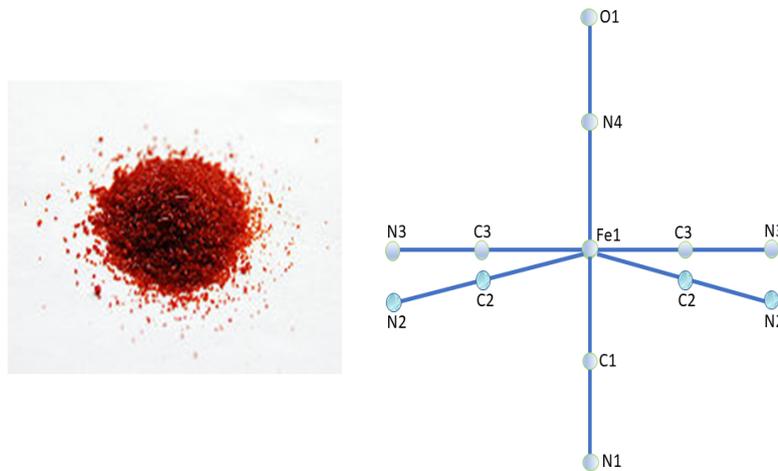


Figure 15 – Molécule de SNP vu de deux aspects différents ; a) échantillon réel du SNP ; b) structure de la molécule de SNP [16].

Le nitroprussiate de sodium se lie rapidement à l'oxyhémoglobine dans le sang pour former de la méthémoglobine avec libération concomitante de cyanure CN^- et de monoxyde d'azote NO . C'est donc un pro médicament. Pour ne pas compromettre le bénéfice thérapeutique du monoxyde d'azote, la toxicité du cyanure libéré par cette réaction doit être compensée par une détoxication au thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, converti par la rhodanèse en thiocyanate SCN^- excrété par voie rénale [49]. Le monoxyde d'azote active la guanylate cyclase du muscle lisse vasculaire, ce qui a pour effet d'accroître le taux intracellulaire cyclique. Ce dernier active une protéine kinase G, d'où l'activation de phosphatases qui inactivent les chaînes légères de myosine [49]. Ces dernières sont essentielles à la contraction musculaire, leur inactivation ayant un effet myorelaxant qui conduit à la dilatation du système vasculaire.

Le SNP trouve ses applications optiques dans les affichages, le stockage de l'information, le stockage de l'énergie et les capteurs [50–53]. Les matériaux de stockage optique ont récemment atteint une importance significative en raison de leur extrême haute capacité de stockage d'où l'intérêt d'étudier le SNP. De plus, le transfert d'information et le transfert de puissance trouvent directement leurs applications en holographie, en lecture et enregistrement de support optique numérique tels que les CD, DVD, Laser Disc...

1.4.2 État de l'art sur le SNP

Imlau *et al.* [54] ont montré que les données peuvent être stockées dans la gamme spectrale bleu-vert et effacée avec des longueurs d'onde rouges. Ce comportement photosensible est très pertinent dans le domaine de la photonique, par exemple pour le développement de dispositifs optiques pour les télécommunications ou les futurs systèmes de stockage de données optiques, tels que les données holographiques stockage [54, 55]. Afin de développer et de faire progresser efficacement ces applications potentielles, il est nécessaire de connaître la nature des états métastables induits par la lumière.

En 1977, Hauser *et al.* [55] ont utilisé la spectroscopie de Mössbauer pour étudier le complexe nitroprussiate de sodium, $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O(SNP)$. Ils ont montré que ce prototype peut être partiellement converti par irradiation avec de la lumière bleu-vert Ar^\pm laser (454.5 -528.7 nm) en un état métastable de longue durée. Ils ont détecté par spectroscopie un nouveau doublet quadruple d'un espèce $Fe^{III} - LS$ et un décalage d'isomère plus positif [55]. Le nombre d'anions transférés (population) de l'état fondamental GS vers SI dépend de l'intensité incidente, et du temps d'irradiation [55]. Cette observation aussi remarquable fut elle, marquait le point de départ d'une grande activité de recherche approfondie sur ce type de composé complexe utilisant ainsi une grande diversité de techniques physiques. Ces composés fournissaient une grande quantité d'informations sur les systèmes des structures électroniques, moléculaires et des propriétés thermodynamiques et cinétiques du métastable induit par la lumière [14]. De plus, il a été constaté que ce type d'effet photophysique se produit non seulement dans le complexe nitroprussiate classique, mais aussi dans des complexes appartenant à la grande famille des composés de formule générale de type $X_n[ML_mNO]YH_2O$ contenant le ligand nitrosyle NO . Où X_n sont les cations ou anions selon la charge du complexe, M est l'atome central (par exemple Fe, Ru, Os, Mo, Ni), L_m sont les ligands (par exemple $F, Cl, Br, I, CN, NH_3, NO_2, OH$) et Y désigne la teneur en eau, y compris zéro [14].

Le complexe $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H_2O(SNP)$ reste le meilleur système d'analyse à l'heure actuelle, car dans ce complexe tel que démontré par Schaniel *et al.* [14], deux états métastables MSI et MSII peuvent être excités par irradiation avec de la lumière dans la gamme de longueur d'onde spectrale d'environ 350 – 590nm. De plus, la désexcitation

totallement réversible dans l'état fondamental (GS) peut être obtenue par illumination tout autour de la gamme de longueur d'onde rouge et proche de la région spectrale de l'infrarouge d'environ 600 à 900 nm ou par chauffage sur une température d'environ 150 K pour SII et 200 K pour SI [14]. L'illumination avec de l'infrarouge de longueur d'onde d'environ 900 – 1200nm transfère une partie de l'état métastable MSI dans MSII [23]. Les images traduisant la population, le dépeuplement, les transferts d'une region à une autre et vice versa sont représentées sur la figure (16).

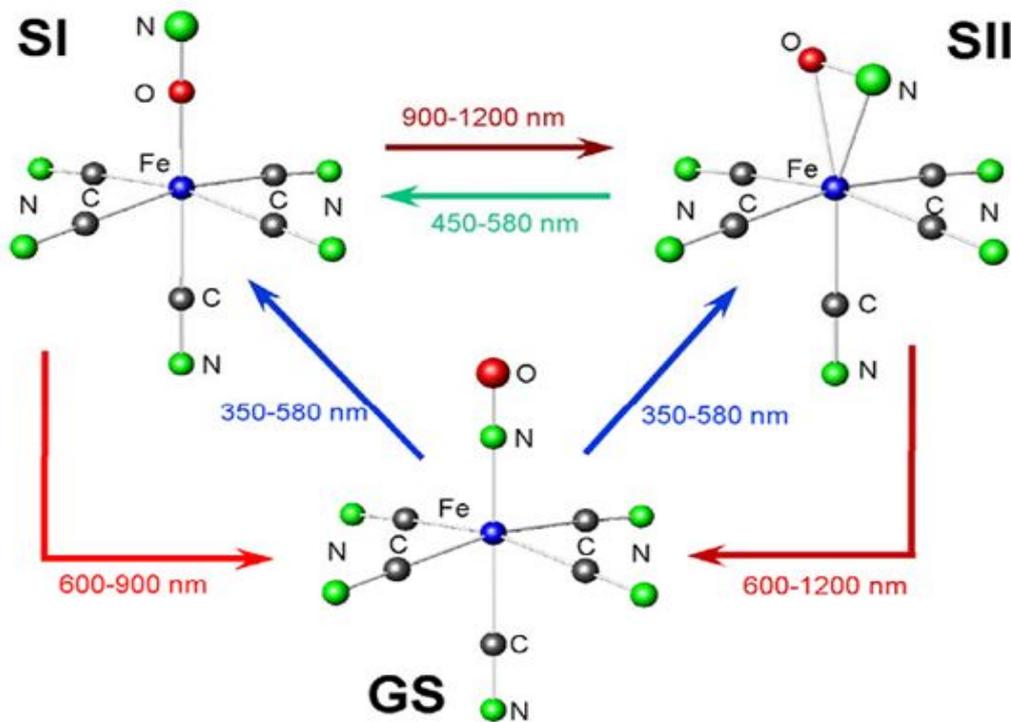


Figure 16 – Transfert de phase entre les états SI, SII et GS ainsi que la région spectrale de population et dépeuplement de SI et SII [56].

Bien que la structure de l'état fondamental GS soit connue depuis des années [52], les premières investigations structurales des espèces induites par la lumière ont été menées sur photocristallographie par Rüdinger *et al.* [57] utilisant la technique de diffraction des neutrons. Ces auteurs ont trouvé une augmentation légère sur les liaisons $Fe - N$ et $N - O$ dans les états métastables MSI et MSII par rapport à l'état fondamental GS. Plus tard, Pressprich *et al* [58] ont utilisé la diffraction des rayons X sur l'état métastable MSI correspondant à un isomère et ont pu montrer que la liaison $Fe-ON$ subit un allongement.

De plus, la diffraction des neutrons sur l'état métastable MSII a été étudiée par Schefer *et al.* [59]. Les résultats obtenus ont montré un petit changement de longueurs et d'angles de liaison. Cependant, les résultats de toutes ces études ne pouvaient pas expliquer de manière satisfaisante et claire la longue durée de vie des états métastables, comme l'a déjà souligné Güdel [60]. Ce qui renvoyait à une étape plus approfondie dans les recherches pour la compréhension de ce prototype. Une des étapes majeure contribuant à la compréhension de la longue durée de vie des états métastables a été réalisée en 1997, lorsque Carducci *et al.* [16] ont réalisé l'expérience de diffraction des rayons X sur les deux états métastables MSI et MSII. Le résultat assaillant qui en ressortait était que l'état métastable MSII pourrait être interprété comme un side-on (η^2) configuration du ligand NO . Dans l'état métastable MSI, le ligand NO s'inverse de 180° à un O -lié conduisant ainsi à un nouveau changement géométrique de configuration $Fe - ON$ (isonitrosyl). Ces configurations ont été soutenues par Delley *et al* [17] par des calculs basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). De ces résultats, ils ont trouvé une énergie minimale pour les deux configurations, donnant l'angle entre les liaisons $Fe - N - O$. Un des problèmes majeurs lors de ces expériences photo cristallographiques était la détermination de la population des états métastables obtenus par irradiation *in situ*. Schaniel *et al.* [61] ont donc introduit la mesure *in situ* de l'intensité lumineuse transmise, ce qui leur a permis d'évaluer une détermination indépendante de la population de MSI [61].

Cependant, l'étude de diffraction des neutrons associée n'a pas pu confirmer la proposition de l'inversion du NO pour l'état métastable MSI. Pour tenter de clarifier la question de la nature des états métastables, ils ont effectué la diffraction des neutrons sur l'état métastable MSII, car ils s'attendaient à des changements plus importants de la configuration latérale que dans la configuration isonitrosyl. Au cours de l'expérience, la population a été surveillée par la mesure de transmission *in situ*, à l'aide de la configuration photo-cristallographique décrite dans les références [61]. La génération par pulse LASER de ces structures photoinduites est ultrarapide (quelques centaines de femtosecondes). Cependant le suivi en temps réel de cette rotation du ligand NO par une méthode qui sonde directement la configuration structurale n'a pas encore été réalisé. Il s'agit de simuler les spectres d'absorption X du SNP et de définir les conditions expérimentales pour pouvoir détecter ce changement structural. Pour cela un modèle structural des états métastables

atome cible dans une molécule. Le mécanisme consiste tout d'abord à induire les états métastables MSI et MSII par irradiation LASER, ensuite à sonder la structure au moyen des rayons X afin de suivre l'évolution du coefficient d'absorption obtenu. Pour cette étude, l'échantillon est composé de molécule de Nitroprussiate de sodium (SNP) compte tenu de ses nombreuses applications. Pour mener à bien ce travail, une méthodologie précise a été adoptée du point de vue expérimental et théorique. Elle concerne d'une part les méthodes de simulation des spectres d'absorption des rayons X par le logiciel FEFF et d'autre part les techniques d'acquisition et de traitement des données expérimentales de spectroscopie.

Chapitre 2

Matériels et méthodes utilisés dans la technique XAS

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons brièvement décrit la théorie de la spectroscopie d'absorption des rayons-X. Les rayons X découverts en 1895 par Röntgen sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'onde [62]. Ce rayonnement de type inconnu fut nommé **rayon X** par le physicien Röntgen [62]. Au début du 20^{ème} siècle, les techniques utilisant les rayons X ont connu une grande amélioration grâce à la production du rayonnement synchrotron [63]. On peut citer entre autres la technique XAS (EXAFS + XANES). C'est une technique de spectroscopie qui offre aussi bien une analyse qualitative que quantitative. Elle nécessite à la fois une bonne acquisition, une précision et une maîtrise des méthodes expérimentales. La qualité des spectres et la précision des résultats reposent non seulement sur la performance des appareils utilisés, mais aussi sur les méthodes d'analyse des données et les logiciels exploités. Cette technique est utilisée dans ce travail pour étudier les propriétés électroniques et structurales du composé photomoléculaire du nitroprussiate de sodium (SNP). Nous présenterons en premier les sources de rayons X dites conventionnelles et le rayonnement synchrotron. Nous décrirons par la suite le dispositif expérimental utilisé en XAS. Ensuite nous présenterons les différentes étapes et les paramètres de simulations faites dans le logiciel FEFF9 pour une étude comparative

avec des données expérimentales. Les techniques d'acquisition des données expérimentales et les méthodes de traitement de ces dernières via les logiciels ATHENA et ARTEMIS sont aussi présentées.

2.2 Sources des rayons X

La technique XAS utilise deux grandes sources de rayonnement à savoir :

- La source de rayonnement produite par des tubes de rayon X [64] dite conventionnelle ;
- La source de rayonnement produite dans les anneaux de stockage [65] dite de synchrotron.

2.2.1 Production des rayons X par des sources conventionnelles

Ces rayons X sont produits à la suite d'un bombardement de la cible métallique (anode) par des électrons provenant de la cathode, puis accélérés dans le vide par un champ électrique intense.

a) Le tube de Crookes

C'est le premier tube à rayons X produit par William Crookes [66]. Il est encore appelé tube à décharge, tube à gaz ou tube à cathode froide. Il s'agit d'une ampoule en verre dans laquelle on fait le vide. Elle contient une cathode métallique en aluminium de forme concave pour concentrer le flux d'électrons et une anode ou *cible*. Une bobine d'induction fournit une haute tension. Il se produit alors une ionisation de l'air résiduel sous la forme d'un éclair ou **décharge** qui provoque le passage d'un flux d'électrons de la cathode vers l'anode. Ce flux appelé rayon cathodique produit un rayonnement électromagnétique qui est capable de créer de la lumière à fluorescence et des rayons X. La figure (18) est celle d'un tube de Crookes muni d'une anode en tungstène et émettant les rayons X.

b) Le tube de Coolidge

Il s'agit du tube de Crookes qui fut amélioré par William Coolidge en 1913 [66]. Ce tube encore appelé tube à cathode chaude, est un tube sous vide poussé (environ 10^{-4} Pa) recouvert d'une enceinte plombée. Dans ce tube, la cathode est constituée d'un filament de tungstène et émet par effet thermoélectronique des électrons qui sont projetés sur l'anode.

Une plaque de tungstène sortie dans une portion inclinée de l'anode reçoit les électrons

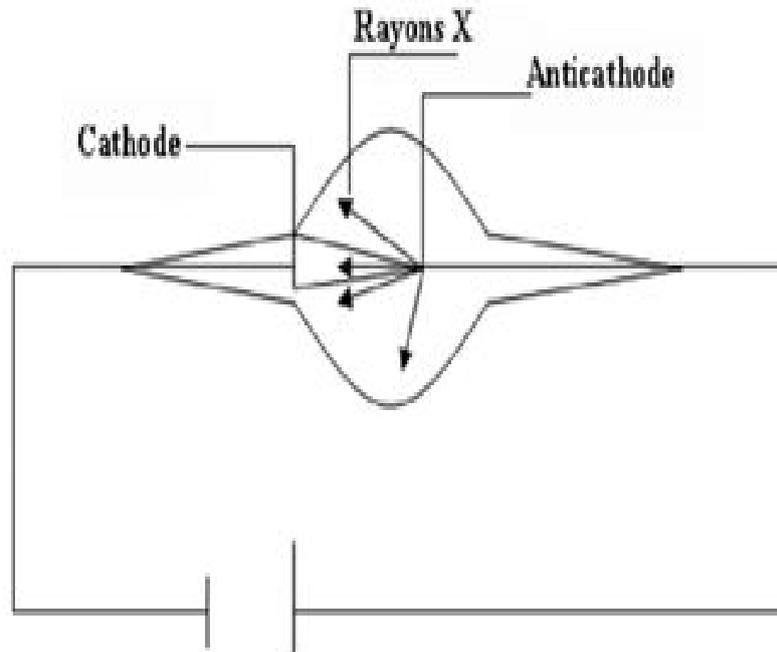


Figure 18 – Production des rayons X : Tube de Crookes [66].

et génère les rayons X. Leur mouvement est ralenti par les phénomènes de collisions multiples lors de leur arrivée sur la cible métallique. La figure (19) présente un tube de Coolidge émettant les rayons X. Il est important de signaler que les sources modernes de rayons X utilisées de nos jours dans les laboratoires fonctionnent sur le principe similaire à celui des tubes de Coolidge (par exemple : microfocus), mais avec évidemment beaucoup d'amélioration et d'optimisation.

2.2.2 Production du rayonnement synchrotron

Dans les accélérateurs circulaires, un champ magnétique intense permet d'accélérer un faisceau de particules. Toute particule chargée se déplaçant de façon non-uniforme (sur une trajectoire circulaire) dans les aimants de courbure ou les onduleurs, émet un rayonnement électromagnétique (d'après les équations de Maxwell) (figure 20). Ce rayonnement est de type synchrotron.

Dans un onduleur, la distribution angulaire des vitesses des électrons doit être inférieure à 18 rad (4 secondes d'arc) [65,66]. La figure 20 est celle d'un onduleur présentant

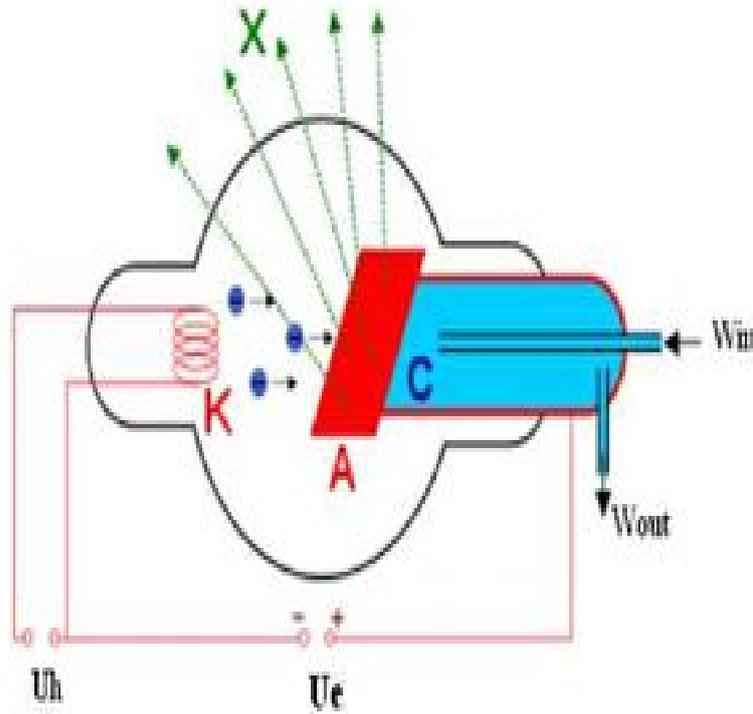


Figure 19 – Production des rayons X : Tube de Coolidge [66].

des raies discrètes et la forme sinusoïdale du rayonnement émis se propageant dans le plan (xOz) [65,66]. Lorsqu'on suppose l'onduleur dans un référentiel cartésien avec un électron relativiste se propageant selon l'axe Oz, alors l'arrangement périodique d'aimants permanents produit un champ magnétique qui fait osciller l'électron dans le plan (xOz) (voir figure 20), d'où l'origine du rayonnement émis. Le champ créé par l'onduleur est donné par l'équation :

$$\vec{B} = B_0 \cos \theta \vec{u}_z, \quad (2.1)$$

où θ ($\theta = k_0 z$) est l'angle entre la trajectoire du rayonnement émis et la direction de l'axe Oz. λ_0 est la périodicité spatiale liée au nombre d'onde k_0 par la relation $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. \vec{u}_z est le vecteur unitaire suivant l'axe (Oz). La longueur d'onde émise à l'harmonique n est donnée par :

$$\lambda_n = \lambda_0 \frac{(1 + \gamma_r^2 \theta^2 + K^2/2)}{2N\gamma_r^2}, \quad (2.2)$$

K est un paramètre caractéristique de l'onduleur. On montre que :

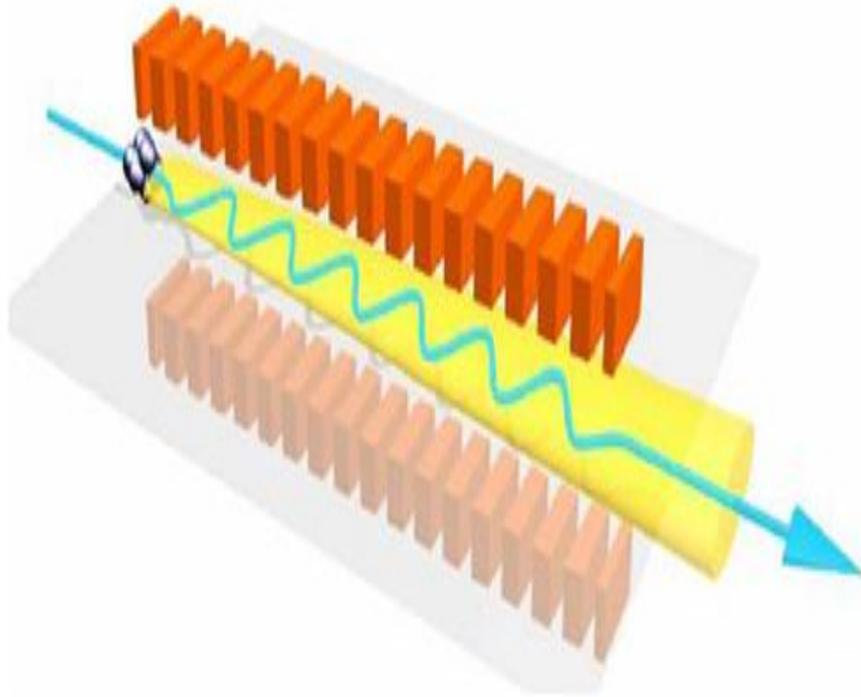


Figure 20 – Schéma d'un ondulateur montrant des raies discrètes de largeur spectrale en $\frac{1}{\gamma_0}$ et d'intensité au pic en γ_0^2 et émission dans un cône d'ouverture en $\frac{1}{\gamma_r} \gamma_0^{\frac{1}{2}}$ donc brillance accrue. γ_r est le paramètre relativiste de la relation d'Einstein ($E = \gamma mc^2$). La dépendance en $1/\gamma_r$ produit un faisceau extrêmement collimateur ($\gamma_r > 5000$ sur les machines récentes) [29, 64–66].

$$K = B\lambda_0 = B_0 \frac{q}{2\pi mc} \lambda_0, \quad (2.3)$$

q étant la charge de la particule, λ_r le paramètre relativiste exprimé dans la formule d'Einstein $E = \gamma_r m v_l^2$, soit :

$$\gamma_r = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (2.4)$$

avec $\beta = \frac{v}{v_l}$ et v la vitesse de l'électron.

Le principe du rayonnement synchrotron repose sur le fait que lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle émet un rayonnement électromagnétique. Toute particule chargée se déplaçant de manière non-uniforme (sur une trajectoire circulaire) dans les aimants de courbure, émet un rayonnement électromagnétique dit de synchrotron. Ce qui constitue l'un des intérêts majeur du rayonnement synchrotron [66–70]. Le spectre du rayonnement synchrotron en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde est présenté sur la figure (21). On y observe toutes les fréquences comprises entre l'infrarouge et les rayons X durs.

Les ondes électromagnétiques sont classées et réparties en fonction de leur longueur d'onde ou de leur fréquence ; cette répartition est appelée spectre électromagnétique. Ce spectre est représenté sur la figure (21), qui consiste en une bande contenant tous les types de rayonnement électromagnétique qui existent dans l'univers.

Le spectre visible (lumière visible par l'oeil humain) ne représente qu'une petite partie des différents types de rayonnement existant. À gauche du spectre visible, se trouvent les énergies qui ont une plus basse fréquence (et donc une plus grande longueur d'onde) que la lumière visible. Ces types d'énergie incluent le rayonnement infrarouge (IR) (le rayonnement de la chaleur émise par les corps thermiques), les micro-ondes, et les ondes radio. On est constamment entouré de ces types de rayonnement dans la vie de tous les jours. Il y a peu, on était certain que ces rayonnements du fait de leur basse fréquence et de leur faible énergie, n'étaient pas dangereux pour la santé. Aujourd'hui, avec la prolifération des objets connectés et l'exposition permanente à ces rayonnements, des études sont en cours sur leur potentielle nocivité.

À gauche du spectre visible se trouvent les rayons ultraviolets (UV), les rayons-X, et les rayons gamma. Ces types de rayonnement sont dangereux pour les organismes vivants, à cause de leur très haute fréquence (et donc de leur très grande énergie). Les rayons gamma,

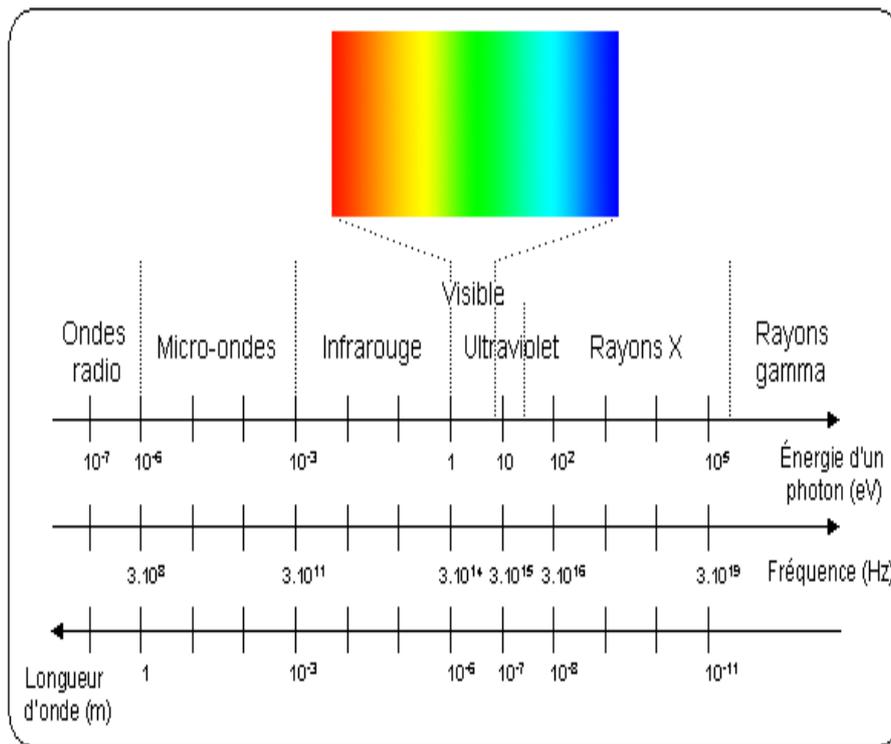


Figure 21 – Spectre électromagnétique présentant la gamme du rayonnement synchrotron allant de l’infrarouge aux rayons X durs [67, 69]. L’échelle de longueur d’onde, de fréquence et d’énergie est présentée suivant l’orientation des flèches. Les rayons X sont dans l’intervalle 10^2 à $10^5 eV$ en énergie.

qui possèdent la plus haute énergie ou fréquence, sont les plus dangereux. Heureusement, l’atmosphère terrestre absorbe la majeure partie des rayons gamma venant de l’espace, protégeant ainsi les espèces qui vivent sur terre.

Dans un anneau de stockage, les électrons se déplacent à des vitesses considérables. Alors le rayonnement émis dépend de la vitesse des électrons et couvre une très large gamme des spectres de l’infrarouge aux rayons X durs [67, 69]. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée qui se déplace dans un champ magnétique et dont la trajectoire est déviée par ce champ.

Ce rayonnement est émis en particulier par des électrons qui tournent dans un anneau de stockage. Puisque ces particules modifient régulièrement leur course, leur vitesse change régulièrement. Elles émettent alors de l’énergie (sous forme de photon) qui correspond à l’accélération subie [68]. Pour ce faire, il suffit d’accélérer des électrons à l’aide d’un accélé-

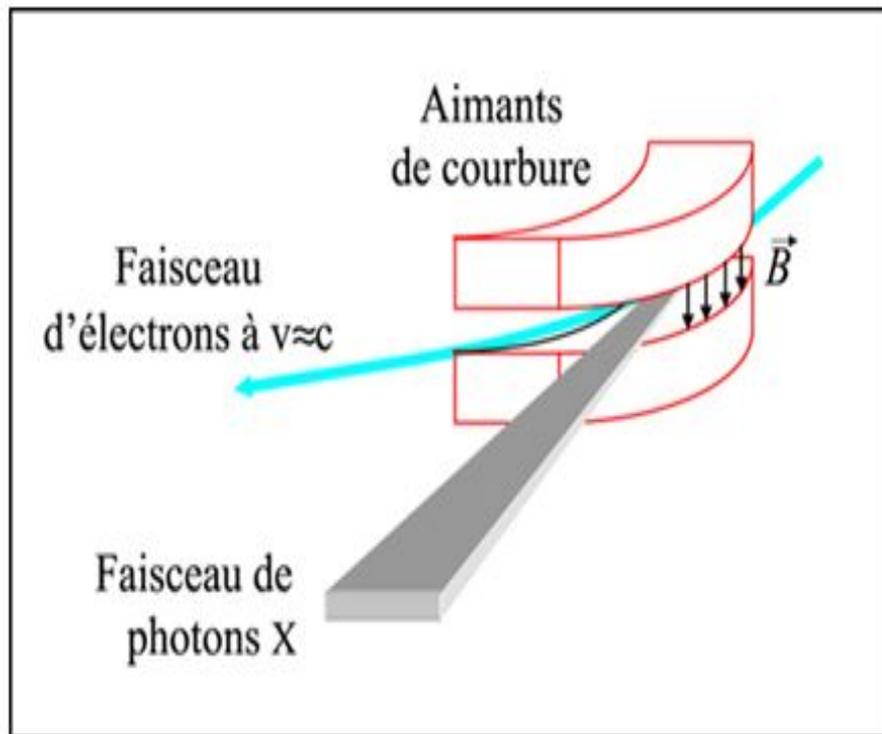


Figure 22 – Principe de production d’un rayonnement synchrotron [66].

rateur linéaire, puis de faire passer le faisceau dans un champ magnétique perpendiculaire à la vitesse des électrons, des aimants de courbure sont utilisés à cet effet. La trajectoire des électrons devient donc curviligne puisque les électrons subissent une accélération centripète due à la force de Lorentz [66]. Cette accélération provoque l’émission de photon X si l’énergie des électrons est grande (la vitesse des électrons est alors proche de la vitesse de la lumière), comme le montre la figure (22).

En effet, les électrons sont accélérés dans un accélérateur linéaire (linac) à travers un canon à électron jusqu’à ce que leur énergie soit de l’ordre de plusieurs millions d’électrons volts (MeV). Ensuite, ils pénètrent dans le dispositif appelé booster dont le rôle est d’accroître leurs énergies jusqu’à l’ordre du GeV. Ils sont alors transférés dans un accélérateur circulaire appelé anneau de stockage (Storage ring) tel que présenté sur la figure (23), où ils sont forcés de se déplacer suivant une trajectoire circulaire sous l’action d’un champ magnétique produit par les aimants placés le long de la circonférence. Le déplacement de ces électrons à la vitesse relativiste suivant la trajectoire circulaire se fait par émission d’un rayonnement électromagnétique dans sa trajectoire : C’est le rayonnement

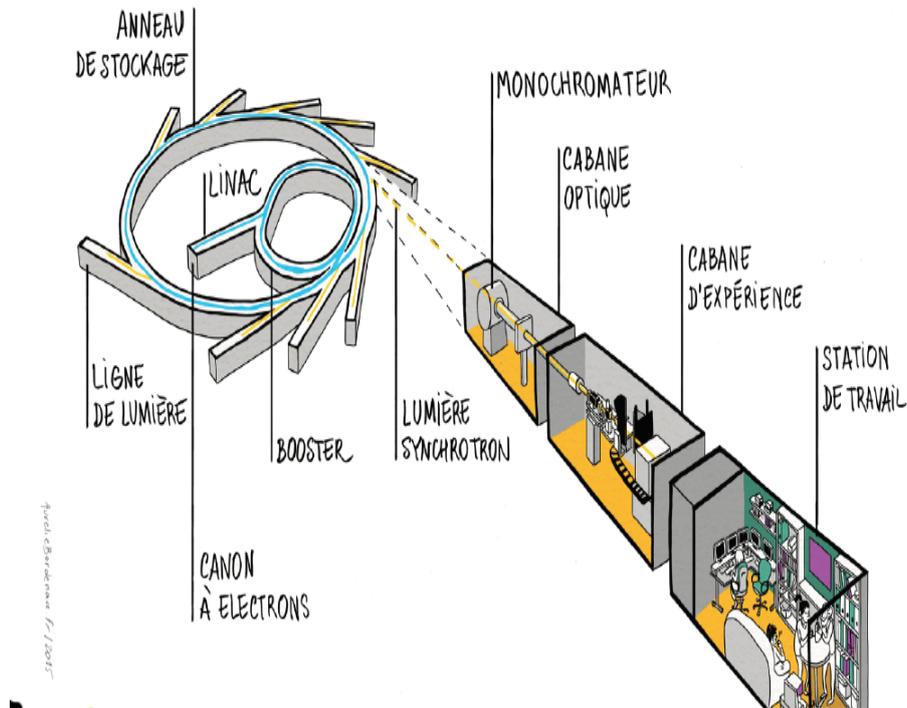


Figure 23 – Matérialisation d'un centre de Synchrotron constitué d'un accélérateur linéaire (LINAC), d'un booster, d'un anneau de stockage et de lignes de lumière. La partie gauche est une ligne de lumière plus détaillée [69].

Synchrotron. La figure (23) est celle d'un synchrotron présentant l'accélérateur linéaire, le booster, l'anneau de stockage et les lignes de faisceau ou ligne de lumière (petits traits fins). Une ligne de lumière est constituée des cabines optiques, des cabines d'expérience et de station de travail. Ces compartiments permettent de conduire les expériences selon les applications données.

Chaque ligne de lumière issue du rayonnement synchrotron apporte des techniques spécifiques donnant lieu à des informations sur l'étude de tout type de matériau. En outre, il a été prouvé que le rayonnement synchrotron est doté des propriétés intéressantes qui sont [70, 71] :

- ✓ une haute intensité, 1000 fois plus que les tubes de RX : expériences réalisées en moins de temps ;
- ✓ un spectre continu de l'Infrarouge aux rayons X durs, avec possibilité de choisir une longueur d'onde appropriée à l'expérience ;

- ✓ une très bonne collimation de la radiation émise ;
- ✓ une forte polarisation, utile pour des mesures magnétiques et de l'orientation des molécules ;
- ✓ une structure temporelle permettant des expériences en temps réel ;
- ✓ une faible dimension de la source d'où une grande brillance (108 fois plus grande qu'un tube de rayons X) ;
- ✓ une grande stabilité des faisceaux de RX : intensité et charge thermique constantes.

Le rayonnement synchrotron offre une grande variété de techniques, dont la spectroscopie d'absorption des rayons X permettant de sonder l'environnement local d'un atome absorbeur dans un matériau.

2.3 Le dispositif expérimental en XAS

Appliquer la technique XAS nécessite la mesure du coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie des photons. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un dispositif expérimental de haute performance. Ce dernier est constitué d'une source de rayon-X, d'un système optique, d'un détecteur et d'un micro-ordinateur qui jouent chacun, un rôle spécifique dans la mesure du coefficient d'absorption. La figure 24 présente un dispositif expérimental de XAS mettant en évidence les différents composants et le trajet des RX se déplaçant de la chambre d'ionisation I_0 vers celle de I . Il est à noter que l'épaisseur de l'échantillon, le support et le gaz peuvent influencer sur la mesure de l'absorption et peut engendrer des erreurs dans les données expérimentales. Boyce *et al.* [72] recommandent de fixer l'épaisseur de l'échantillon telle que la relation $\mu_S x_S \leq 2.50$ soit vérifiée afin de maximiser le rapport signal/bruit (soit de minimiser le bruit de fond) [72].

Le coefficient d'absorption s'obtient classiquement en enregistrant l'intensité du faisceau avant et après la traversée de l'échantillon. Ces expériences nécessitent un flux de photons assez important d'où l'utilisation du rayonnement synchrotron. Il existe des techniques expérimentales qui permettent de déterminer le coefficient d'absorption. Ces différents procédés présentent des avantages et des limites, suivant le type d'échantillon étudié (films minces, matériaux massifs). Dans le cas de films minces ou de matériaux massifs,

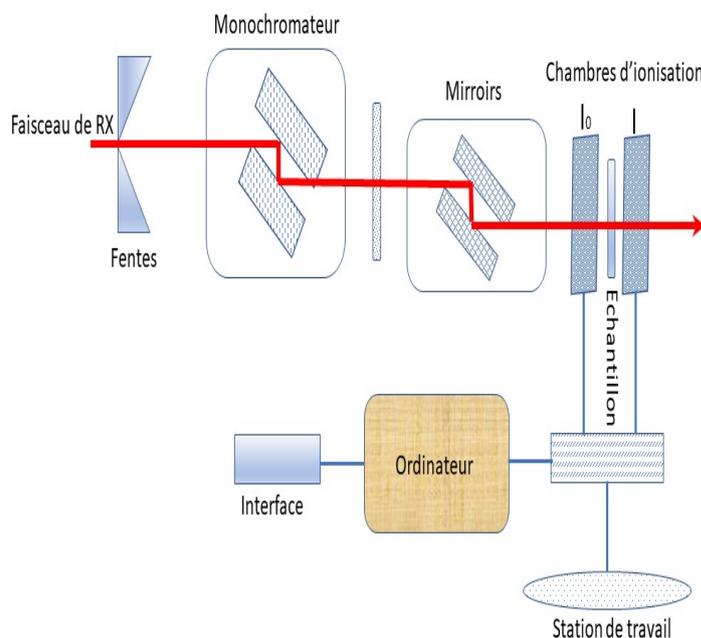


Figure 24 – Dispositif expérimental de mesure en XAS [73–75]

les méthodes les plus utilisées sont : la détection en mode transmission, la détection de courant (TEY (Total Electron Yield), PEY(Partial Electron Yield)) et la détection par fluorescence [73].

2.3.1 Système optique

Un système optique est constitué d'un miroir de focalisation, de fentes et d'un monochromateur. Le principe de fonctionnement des miroirs permet d'éliminer les harmoniques, de collimater et de focaliser le faisceau transmis. Ce principe est basé sur le phénomène de réflexion totale. Ces miroirs se comportent comme des filtres qui permettent d'absorber les photons d'énergies élevées et de réfléchir ceux de faibles énergies. Les miroirs utilisés en EXAFS sont généralement de types sphériques tels que celui du type I de Wolter [74].

2.3.2 Le monochromateur

Le monochromateur est constitué de matériaux cristallins placé sur la trajectoire du faisceau à la sortie du système de collimation [68, 75]. C'est un dispositif qui permet de sélectionner une gamme de longueurs d'ondes voulues du spectre continu (polychromatique), afin d'obtenir un spectre monochromatique. Le principe de réflexion sur un plan cristallin du monocristal basé sur la loi de Bragg est utilisé pour la monochromatisation. Le monochromateur est capital dans l'appareillage. Il donne accès aux mesures à haute résolution et haut flux. Cependant, deux cristaux sont généralement associés pour réduire au maximum les harmoniques. Le choix de la nature du cristal du monochromateur est important du fait que ce dernier doit avoir des propriétés lui permettant de supporter la haute charge thermique et lumineuse des sources de rayonnement. La largeur du spectre obtenu par monochromatisation est déterminée par les propriétés et les paramètres géométriques du cristal utilisé. Les monocristaux fréquemment utilisés dans les montages XAS sont le $Si(220)$, $Si(111)$ et le $Ge(111)$. Ils fournissent une plage de longueurs d'onde de 0.6 \AA (pour $Si, E = 20.7keV$) et de 3.25 \AA (pour $Ge, E = 3819keV$), E étant l'énergie incidente correspondante [75].

Les fonctions de base d'un monochromateur sont de sélectionner le faisceau d'énergie ($E = \hbar\omega$) défini dans une largeur ΔE , à partir du spectre de rayonnement synchrotron continu et exécuté des balayages sur des plages d'énergie prédéfinies. Les monochromateurs à rayons X sont des cristaux parfaits opérant selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_b = n\lambda, \quad (2.5)$$

où d_{hkl} est la distance entre les plans cristallographiques (hkl), θ_b est l'angle d'incidence (Bragg), n est un nombre entier et λ est la longueur d'onde des rayons X. Le scan énergétique est obtenu en faisant tourner le cristal autour d'un axe parallèle aux plans cristallographiques et perpendiculaires à la direction du faisceau. Les propriétés suivantes sont importantes et doivent être prises en compte lors de la collecte des données expérimentales :

- ✓ uniquement des plans cristallographiques pour lesquels le facteur de structure $F(hkl) \neq 0$ donne lieu à une diffraction ;



Figure 25 – Dispositif expérimental d'un monochromateur de dernière génération sur la ligne de faisceau XAFS d'ELETTRA [65].

- ✓ la longueur d'onde maximale choisie pour une famille donnée de plans (hkl) est $\lambda = 2d_{hkl}$, en correspondance avec l'incidence normale ;
- ✓ La longueur d'onde $\lambda = 2d\sin\theta_b$ (fondamentale) est sélectionnée.

Les harmoniques sont des sources de bruit dans les spectres XAS. Pour les énergies des rayons X supérieur à 2 keV, les cristaux les plus fréquemment utilisés sont le silicium et le germanium.

La figure 26 est celle d'un monochromateur avec une géométrie parallèle. Tous les faisceaux doivent arriver parallèle et en ressortir de même. Le premier cristal est généralement placé sur l'axe de rotation parallèle aux plans cristallins de Bragg. Il permet de faire varier l'angle de Bragg et d'obtenir des variations de longueur d'onde. L'énergie de résolution du monochromateur ΔE et la dispersion angulaire $\Delta\theta$, sont liées par la relation suivante :

$$\frac{\Delta E}{E} = \cot(\theta)\Delta\theta; \quad (2.6)$$

ou bien :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cot(\theta)\Delta\theta. \quad (2.7)$$

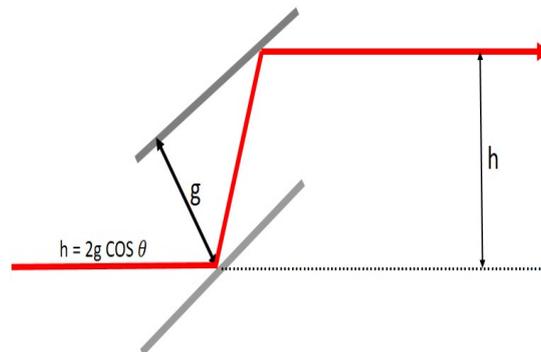


Figure 26 – Monochromateur avec une géométrie parallèle, tous les rayons admis par le premier cristal sont admis par le second qui les renvoie parallèlement [69].

En général, lorsque le cristal est parfait, $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \simeq 10^{-4}$. Dans les stations XAS, pour contrôler la résolution du faisceau incident, deux monochromateurs sont disposés en parallèle [76]. Ceci permet au faisceau entrant de subir deux réflexions successives de Bragg et de ressortir dans la direction parallèle à celle incidente (voir figure 26). Le premier monochromateur (prémonochromateur) peut servir de filtre pour éliminer la bande d'énergies non nécessaire par l'expérience et de refroidisseur de la lumière blanche du rayonnement synchrotron. Il permet aussi la stabilisation de la température, rendant l'énergie de résolution du cristal normale. Le second monochromateur intercepte le faisceau réfléchi par le premier, favorisant l'augmentation de la résolution du système. Il établit également le parallélisme avec le faisceau incident. Le monochromateur est très utile dans l'appareillage car donne accès aux mesures à haute résolution et à haut flux. Cependant, il peut être limité par la présence des harmoniques, d'où l'association de plus d'un cristal.

2.3.3 Le système de détection en XAS

Le coefficient d'absorption est recueilli avant et après la traversée d'un rayon incident dans un milieu. Il existe deux modes de détection : la transmission et la fluorescence [78–80]. Le choix du mode de détection dépend de la nature de l'échantillon notamment s'il est dilué ou non. La détection en transmission est la plus appropriée pour les échantillons à forte concentration de l'élément à sonder. L'environnement physique et chimique de l'échantillon peut être contrôlé.

Les détecteurs sont de types solide (le détecteur semi-conducteur, le détecteur à scintillation) et à gaz (la chambre d'ionisation, le compteur proportionnel). Les détecteurs à gaz sont les plus utilisés en XAS. Le choix du gaz doit permettre l'observation d'une absorption optimale des photons dans les deux chambres. Les gaz argon (Ar), krypton (Kr), néon (Ne) ... sont conseillés pour les expériences de l'XAS. Les détecteurs servent à mettre en évidence les différentes manifestations physiques des particules ou composés, et à mesurer leurs propriétés. Le détecteur parfait devrait prendre ses mesures sans influencer le système ou sans être affecté par le faisceau. Il devrait avoir une couverture totale de l'angle solide et une précision illimitée, etc... Le détecteur est destiné à déceler la présence d'un phénomène physique et éventuellement à mesurer ses propriétés. La détection est issue d'une interaction électromagnétique observée directement dans la chambre d'ionisation entre le photon et les ions du gaz [78]. La mesure du coefficient d'absorption en XAS repose sur la loi de Beer-Lambert où on observe un faisceau lumineux allant de la source des RX jusqu'à la chambre d'ionisation. Cette loi est donnée par l'équation (2.8).

$$I = I_0 \exp(-\mu(\omega)x). \quad (2.8)$$

Un micro-ordinateur placé après la cabine d'expérience permet d'enregistrer les valeurs des intensités incidentes I_0 et transmises I pour différentes énergies correspondantes aux angles de Bragg θ du monochromateur. On utilise les détecteurs solides (les semi-conducteurs, les détecteurs à scintillation) et les détecteurs à gaz (la chambre à ionisation, le compteur proportionnel). L'utilisation de ces types de détecteurs permet d'optimiser la quantité et la qualité des mesures effectuées. Nous considérons le SNP comme cas pratique pour les mesures en mode transmission. Les mesures expérimentales du SNP sont réalisées

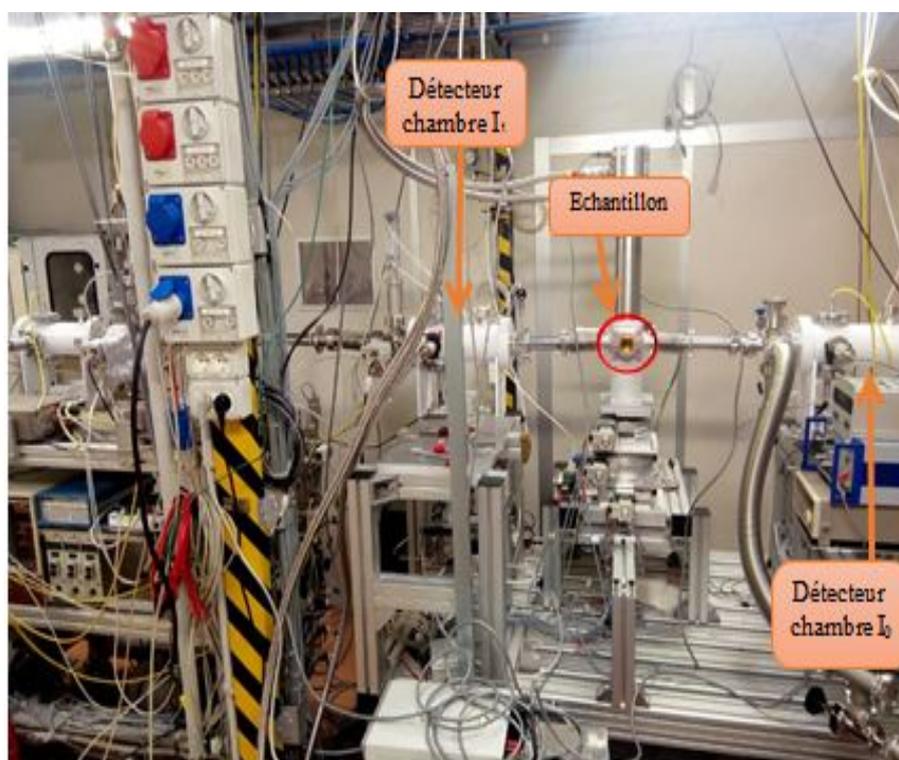


Figure 27 – Cabine d'expérience de la ligne de lumière XAFS d'ELETTRA (Trieste, Italie).

au seuil K du fer (Fe), suivant différents axes d'orientation du crystal pour le cas de l'état fondamental et sous irradiation LASER pour le cas des états métastables MSI et MSII.

2.4 Simulation des données théoriques du SNP par FEFF9

FEFF9 est un programme automatisé pour les calculs ab-initio à diffusion multiple des XAFS, XANES, et de plusieurs autres variétés de spectres. Les résultats obtenus de FEFF9 sont utilisés dans plusieurs domaines. La dernière version du logiciel est le *FEFF9 (Version 9.6)*. Le FEFF9 possède une variété de fonctionnalités et d'options incluant :

- ✓ Le facteur ab-initio Debye Waller ;
- ✓ Le traitement des pertes inélastiques ;
- ✓ Le traitement des interactions Noyau-Trou ;
- ✓ Un traitement précis des systèmes cristallins avec le calcul "k-espace" de la fonction de Green.

La figure (28) présente l'interface première du logiciel FEFF9. On peut observer les options de modification du type de spectroscopie qu'on veut simuler (XANES, EXAFS, ...) et de modification du seuil de réalisation de la spectroscopie (K, L, M, ...), ainsi que de multiples autres options. Basé sur la théorie de la fonction de Green à diffusion multiple dans l'espace réel, le code du programme FEFF9 calcule également la structure électronique de façon auto-cohérente sur une large plage d'énergie. Ce qui constitue une alternative aux codes de structure de bande et de structure électronique moléculaire en fonction des positions atomiques ou des informations cristallographiques.

La configuration d'un nouveau calcul dans FEFF9 se fait en quatre étapes (Figure (28)) repartis comme suit :

1- Le panneau supérieur spécifie la structure du matériau. Les structures aperiodiques peuvent être saisies sous forme de liste cartésienne de coordonnées x , y et z (par défaut jusqu'à 1000 atomes). Les structures périodiques peuvent désormais être améliorées à l'aide d'un fichier *cif*, un format standard disponible gratuitement en ligne pour de nombreux matériaux courants. La structure peut être visualisée dans un visualiseur *JMol* intégré.

2- Le panneau du milieu spécifie la spectroscopie que l'on veut calculer en fonction des objectifs visés. On peut simuler les spectres XES, XANES, EXAFS, etc...

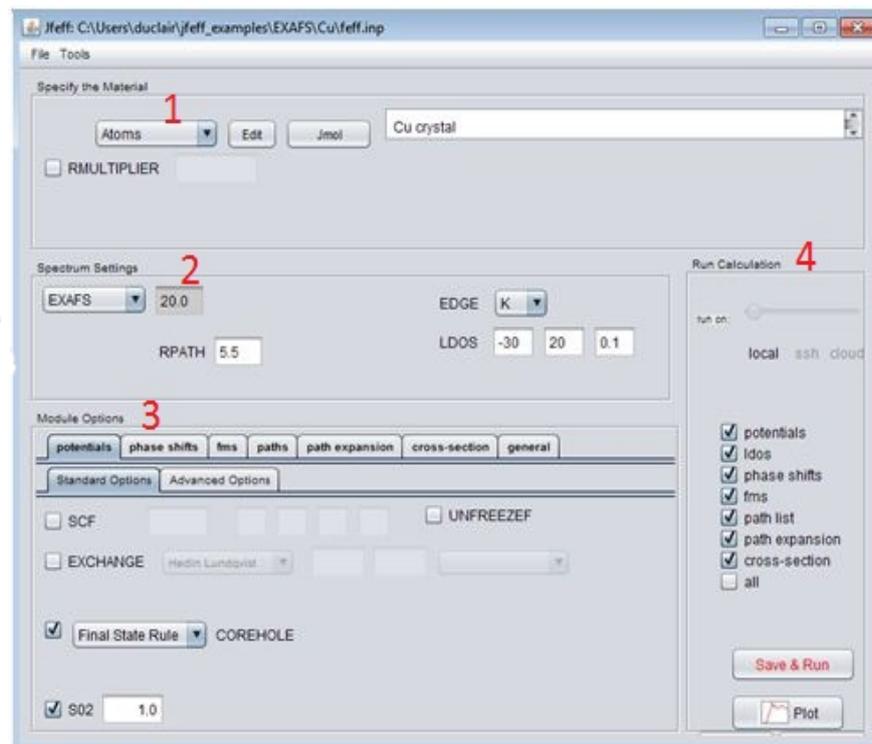


Figure 28 – Interface première du logiciel FEFF9 organisée en quatre panneaux. 1- le matériel ; 2- le spectre ; 3- options techniques pour le calcul ab initio ; 4- le type d'exécution.

3- Le panneau inférieur spécifie les options pour le calcul théorique ab initio. Concernant nos travaux, nous avons fait varier le paramètre de polarisation, paramètre du désordre thermique et structural, le paramètre de diffusion multiples... Des valeurs raisonnables par défaut suggérées par le logiciel sont disponibles pour la plupart des paramètres.

4- Le panneau de droite sélectionne la plate-forme réservée exclusivement à l'utilisateur qui exécute le calcul sur une machine locale ou sur un cloud possédant plusieurs postes.

L'exécution du calcul dans FEFF9 nécessite une connaissance de la structure. Dans la plupart des cas, cela signifie obtenir une liste de coordonnées atomiques cartésiennes x , y , z et de numéros atomiques. FEFF9 prend en compte une liste explicite d'atomes, par exemple pour les molécules, les systèmes aperiodiques, ou comme approximation d'un matériau périodique. FEFF9 peut également lire les fichiers *.cif*, un format largement accepté pour représenter les données cristallines. De tels fichiers peuvent être trouvés pour de nombreux matériaux dans des bases de données en ligne et peuvent être alimentés directement dans l'interface graphique. Une fois les simulations faites, l'étude expérimentale dans un centre de synchrotron est nécessaire.

La simulation des spectres XAS a été réalisée dans le logiciel FEFF9 qui peut être fourni sur le site <http://monalisa.phys.washington.edu/feffproject-feff-download.html>. Plus de détails sur les calculs peuvent être trouvés dans la réf [17]. Les étapes principales de simulations sont :

1ère ETAPE : Convertissez les données cristallographiques dans un fichier d'entrée Feff.

Cette étape est effectuée à l'aide d'un logiciel dédié nommé "WebAtoms" via le site Web (<http://millenia.cars.aps.anl.gov/webatoms/>). Il consiste à saisir manuellement les paramètres des données cristallines (paramètres de maille, groupe d'espace, position cristallographique des atomes) et à exécuter le logiciel pour obtenir le fichier de sortie. Ensuite, les données de sortie seront enregistrées en tant que fichier d'entrée FEFF. Il convient de savoir que l'interface atomique dans WebAtoms permet à l'utilisateur de définir une structure cristalline en spécifiant le groupe d'espace, les dimensions de la maille unitaire et les positions fractionnaires des atomes dans la maille unitaire. Les informations supplémentaires incluant le type d'atome central, la taille de l'amas et le seuil d'absorption des rayons X, peuvent être trouvées dans [81, 82].

2ème Etape : Travailler dans le logiciel FEFF9.

Cette étape consiste d'une part à importer le fichier d'entrée FEFF généré à l'étape 1 et d'autre part à ajuster les paramètres requis pour exécuter les calculs. Les paramètres dépendent du type de calcul ou de technique à effectuer, par exemple, XANES, EXAFS, XES, etc. Tous les autres paramètres à ajuster sont liés au choix de votre technique. Pour nos calculs liés à XANES, la fonction considérée peut être utilisée après avoir vérifié et ajusté certains paramètres importants tels que le potentiel de diffusion, de manière auto-cohérente, la diffusion multiple complète, la polarisation et les déphasages de diffusion. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie sera automatiquement généré en tant que fichier de sortie et le tracé sera affiché.

Les calculs peuvent être de nouveau effectués si les résultats ne sont pas satisfaisants. Dans cette étape, le programme principal FEFF est divisé en trois sections, à savoir les informations décrivant la structure électronique et la molécule locale, les informations sur le spectre spécifiant le type de spectroscopie à calculer et l'option déterminant comment FEFF doit calculer le spectre requis pour la structure. Le FEFF 9 comptabilise ainsi automatiquement le transfert de charges. Les résultats peuvent être quelque peu meilleurs avec des amas plus grands. Cependant, on atteint une convergence avec environ 50 à 200 atomes [83]. Dans nos calculs, nous avons utilisé la carte standard spécifiant les paramètres tels que : les atomes, les potentiels, les réseaux, le titre, le groupe d'espace, les positions atomiques, en vu de spécifier la structure. Pour les informations spectrales liées au matériel, nous avons utilisé la carte standard XANES et LDOS ainsi que la carte utile Multipolaire et Polarisation. Nous présenterons par la suite les détails concernant les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul.

2.5 Préparation des échantillons et acquisition des données expérimentales sur le SNP

2.5.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de SNP utilisés pour les mesures étaient de la poudre et les monocristaux taillés le long de l'axe cristallographique a , b et c . Trois différents monocristaux du

SNP ont été utilisés pour les mesures XAS, correspondant à des coupes perpendiculaires aux axes cristallographiques a , b et c .

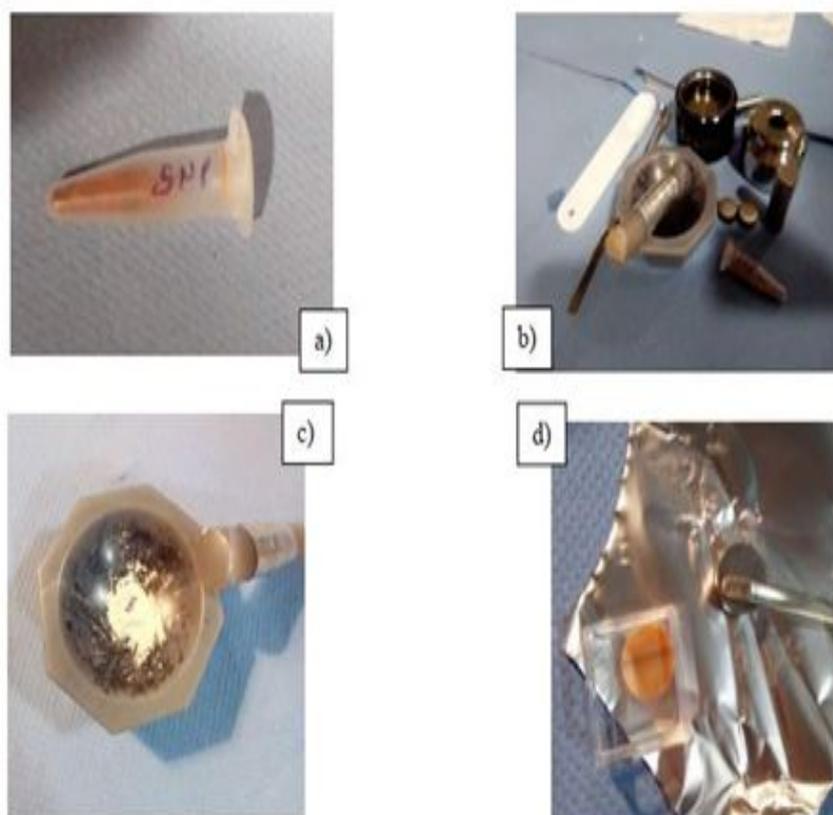


Figure 29 – Etapes de préparation d'un échantillon du SNP ; a) Echantillon de SNP ; b) Assemblage du matériel nécessaire ; c) Mélange homogène de SNP et de PVP ; d) plaquettes de poudre de SNP obtenues au peletter.

Les trois monocristaux en forme de plaque avaient une épaisseur d'environ $84\mu\text{m}$ le long de a et l'axe c , et $165\mu\text{m}$ le long de l'axe b . Les dimensions latérales des cristaux étaient de $10\text{mm} \times 3\text{mm}$.

La poudre de SNP a été mélangée avec polyvinylpyrrolidone (PVP) dans une proportion appropriée pour un saut d'absorption de 1. Le mélange a été compacté dans un palleter pour obtenir une pastille de 13mm de diamètre. Les étapes de préparation de l'échantillon de poudre sont présentées sur la figure 29. Une fois que les échantillons sont prêts, ils sont placés dans les chambres à échantillons appropriés pour la collecte des

données expérimentales.

2.5.2 Acquisition des données expérimentales XAS du SNP

Les mesures XAS ont été réalisées en mode transmission pour les échantillons de poudre et de monocristaux à température ambiante, au seuil K du Fe (7112 eV) sur la ligne XAFS du centre de synchrotron Elettra (Trieste, Italie). L'anneau de stockage a fonctionné à 2 GeV, produisant un minimum de courant de 309 mA. Un monochromateur de silicium $Si(111)$ à double cristal a été utilisé. La résolution en énergie $\Delta E/E$ était d'environ 10^{-4} . La valeur de 7112 eV a été assignée au premier point d'inflexion du spectre XANES de Fe métal pour l'étalonnage du monochromateur. Les chambres d'ionisations ont été remplies d'un mélange d'Ar, N_2 et He pour avoir une absorption de 10%, 80% et 95% dans les chambres I_0, I_1 et I_2 , respectivement, correspondant à l'énergie de 7000 eV. Les données ont été collectées dans la gamme d'énergie de [6817-8350] eV. Au moins deux scans ont été collectés pour l'échantillon de poudre et quatre pour les monocristaux. Les monocristaux ont été placés tels que les axes a, b ou c soient perpendiculaires au champ électrique \vec{E} du faisceau incident de rayon X caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k} parallèle à la face cristalline considérée.

2.5.3 Orientation du monocristal de SNP suivant la polarisation du faisceau des rayons X

Le rayonnement synchrotron est polarisé linéairement dans le plan orbital. Etant donné que le vecteur d'onde \vec{k} est perpendiculaire au champ électrique du faisceau de rayons X, l'orientation du cristal est donnée par rapport au faisceau de rayons X polarisé. Ce faisceau de rayons X est caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k} et un champ électrique \vec{E} . La figure (30) présente l'orientation du cristal de SNP par rapport à la direction du faisceau de rayons X. Dans le cas de $\vec{k} // \vec{a}$, le champ électrique \vec{E} peut être parallèle soit à \vec{b} , soit à \vec{c} [74]. De la même manière, pour $\vec{k} // \vec{b}$, \vec{E} peut être parallèle à l'axe cristallin \vec{a} ou \vec{c} . En raisonnant ainsi, six orientations du vecteur champ électrique \vec{E} par rapport aux directions cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} peuvent être obtenues. On peut

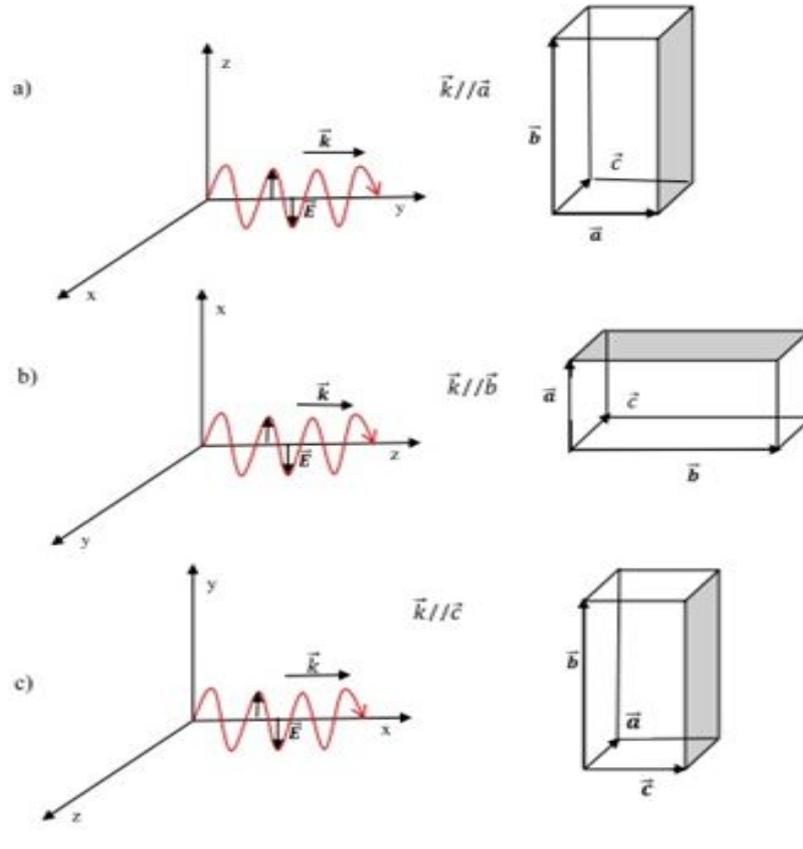


Figure 30 – Représentation du faisceau polarisé incident par rapport à l’orientation du monocristal de SNP.

citer :

$$\vec{k} // \vec{a} \implies \begin{cases} \vec{E} // \vec{b} \\ \vec{E} // \vec{c} \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\vec{k} // \vec{a} \implies \begin{cases} \vec{E} // \vec{b} \\ \vec{E} // \vec{c} \end{cases} \quad (2.10)$$

$$\vec{k} // \vec{c} \implies \begin{cases} \vec{E} // \vec{b} \\ \vec{E} // \vec{a} \end{cases} \quad (2.11)$$

La figure (30b) par exemple illustre la situation d’un cristal coupé perpendiculairement à l’axe b, pour lequel le vecteur de propagation $(\vec{k}) // \vec{b}$, offre deux possibilités pour orienter le vecteur champ électrique E selon l’axe a ou c du cristal. Si E est selon l’axe c, le champ électrique oscille donc perpendiculairement à l’axe $CN - Fe - NO$, alors

que si \vec{E} est selon l'axe a , le vecteur champ électrique oscille selon a . Il existe alors une composante parallèle à l'axe $CN - Fe - NO$ (voir figure 14).

2.5.4 Dispositif expérimental pour irradiation LASER

La troisième étape expérimentale consistait à collecter des données XAS sur le monocristal après génération des états métastables MSI et MSII par irradiation LASER. Comme décrit dans la section 3 du chapitre 1, en choisissant une longueur d'onde dans la gamme 450-480 nm et une polarisation de la lumière le long de l'axe c du cristal, on peut atteindre un maximum de population de l'état métastable MSI. Afin que l'état photoinduit MSI soit stable, il faut travailler à basse température, et le cristal a été donc maintenu à 77K dans un cryostat refroidi à l'azote liquide.

Le schéma de la figure 31 montre le dispositif utilisé pour irradier l'échantillon dans le cryostat. La lumière du LASER est d'abord atténuée et polarisée en utilisant une plaque $\lambda/2$ et un polariseur, cela permet d'ajuster la puissance et l'orientation de la polarisation par rapport aux axes cristallographiques. Ensuite le faisceau LASER est dirigé via un miroir sur l'échantillon. Afin d'irradier de façon homogène le cristal complet, le faisceau LASER est agrandi à l'aide d'une lentille ($f = 30$ mm). La puissance du faisceau LASER est mesurée avec un détecteur Thorlabs (senseur S121C). Afin de ne pas trop chauffer le cristal la puissance a été limitée à $30mW/cm^2$. Pour obtenir une population élevée de l'état metastable MSI, il est nécessaire d'atteindre une fluence totale Q d'environ 1200-1500 Ws/cm^2 . À cet effet, la durée maximale d'irradiation a été de 15h, résultant en $Q = 1620 Ws/cm^2$. Pour générer l'état métastable MSII, il faut partir de l'état photoinduit MSI en irradiant avec une longueur d'onde dans le proche infrarouge. Le transfert MSI vers MSII se fait plus rapidement pour des valeurs de Q d'environ 100-200 Ws/cm^2 . Ainsi une irradiation avec un LASER de longueur d'onde 1064 nm pendant 15 minutes a été suffisante.

2.6 Traitement des données expérimentales du SNP

Le traitement des données expérimentales XAS commence par la normalisation des spectres XAS. Cette étape consiste à éliminer tous les parasites dans les spectres du

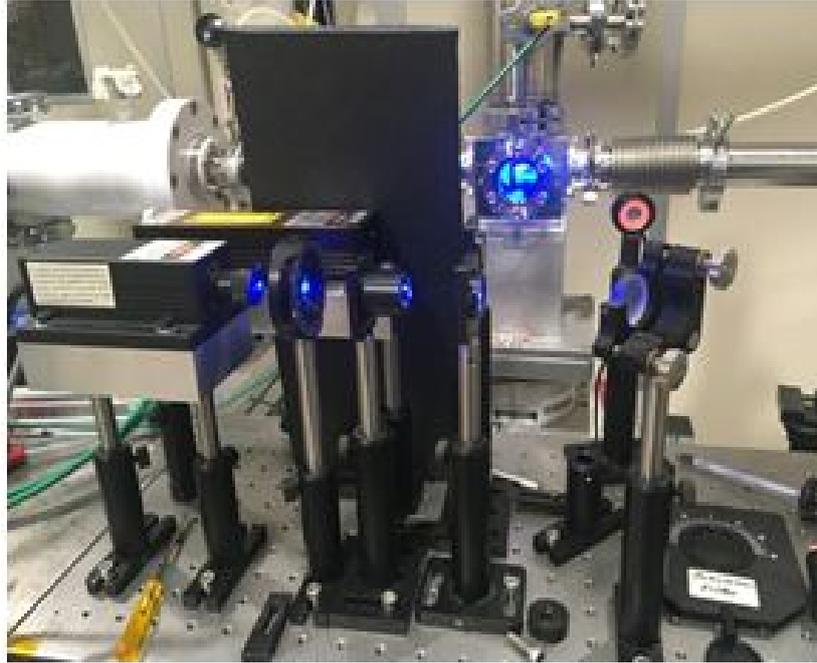


Figure 31 – Dispositif expérimental de la sonde LASER pour irradiation.

coefficient d'absorption afin d'extraire les oscillations EXFAS. La procédure repose sur la suppression de l'absorption due au pré-seuil et celle provenant de l'atome isolé (post-seuil). Le bruit de fond est aussi soustrait du signal. Ces étapes sont suivies de l'extraction des oscillations EXAFS $\chi(k)$ et de la transformée de Fourier de la fonction $\chi(k)$. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel ATHENA [18].

2.6.1 La suppression de l'absorption atomique (pré-seuil)

L'analyse EXAFS concerne particulièrement le domaine au-delà du seuil d'absorption. Ainsi l'absorption de la zone pré-seuil doit être supprimée du coefficient d'absorption expérimental (non normalisé). Elle correspond aux impuretés présentes aux basses énergies ($E < E_O$) pouvant provenir de l'optique du système et de l'échantillon. Sa suppression se fait en ajustant l'absorption totale dans la zone préseuil à l'aide d'une fonction de Victoreen [10] donnée par l'équation :

$$\mu_0 = C\lambda_{ph}^3 - D\lambda_{ph}^4, \quad (2.12)$$

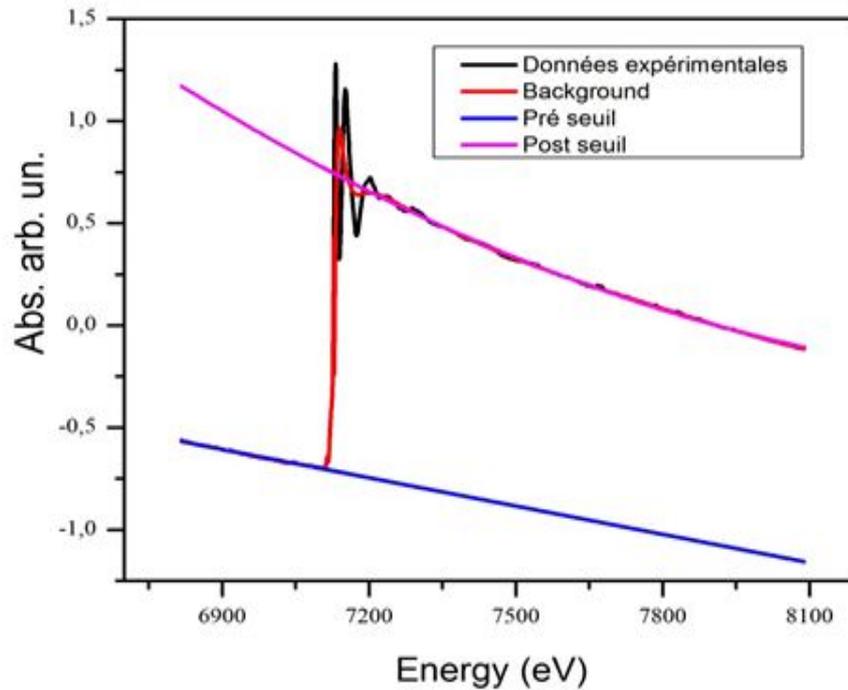


Figure 32 – Coefficient d’absorption au seuil K de Fe dans le SNP à 77 K, présentant les différentes courbes soustraites en vue de la normalisation du spectre.

où μ_0 est l’absorption atomique préseuil, λ_{ph} est la longueur d’onde du faisceau des rayons X, C et D sont des constantes dépendant du numéro atomique Z. L’absorption atome est ensuite soustraite de l’absorption totale $\mu(E)$ pour obtenir l’absorption de l’élément central et des atomes voisins. Elle est présentée en trait bleu sur la figure (32).

2.6.2 Suppression de l’absorption atomique (post-seuil)

La suppression de l’absorption post-seuil consiste à éliminer le coefficient d’absorption du signal dû à l’atome isolé. Cette procédure est réalisée au moyen de l’équation :

$$\mu(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \quad (2.13)$$

Où $\mu(E)$ est le coefficient d’absorption du signal mesuré et $\mu_0(E)$ correspond à une fonction lisse qui représente l’absorption due à l’atome isolé. Les fonctions polynomiales splines cubiques sont généralement utilisées pour procéder au fit permettant la soustrac-

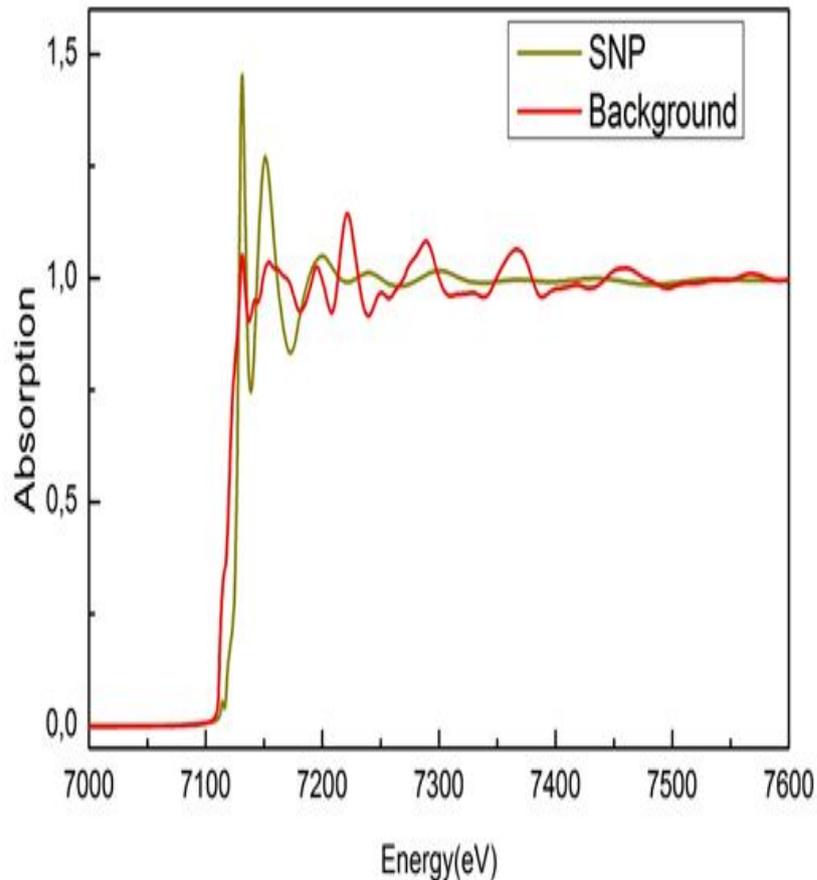


Figure 33 – Spectre normalisé du coefficient d'absorption $\chi(E)$.

tion du post-seuil. Cette courbe correspondant au fit est présentée en violet sur la figure (32). Cette suppression post-seuil est suivie de celle du bruit de fond (background).

2.6.3 Suppression du bruit de fond (background)

La suppression de cette absorption conduit à l'extraction des modulations EXAFS $\chi(k)$ de la courbe d'absorption totale mesurée $\mu(E)$. On suppose que la partie lisse de la courbe d'absorption mesurée correspond à une bonne approximation de $\mu_0(E)$, ce qui permet de calculer l'absorption vraie $\Delta\mu(E)$ de l'atome central photoexcité,

$$\Delta\mu(E) = \mu(E) - \mu_0(E). \quad (2.14)$$

D'une manière générale, il existe plusieurs procédures polynomiales de fit pour la soustraction du bruit de fond. La plus commode est la méthode des fonctions S-plines ou

B-splines polynomiales utilisant la méthode des moindres carrés permettant la suppression du background (en rouge). La méthode des moindres carrés consiste en ce que le modèle théorique qui décrit le mieux les données expérimentales soit celui qui minimise la somme quadratique des déviations aux prédictions du modèle. Le bruit de fond est soustrait des données qui sont normalisées afin d'extraire les oscillations EXAFS et ensuite procéder au calcul de la transformée de Fourier. Cette méthode permet de soustraire le bruit de fond qui provient des impuretés à basse fréquence sans affecter les hautes fréquences des oscillations EXAFS. Cette étape est gérée dans Athéna par le paramètre `rbkg` (raw background) dont le choix est délicat. Si sa valeur est très grande, un pic sera généré dans la fonction de transformée de Fourier. Cette soustraction conduit à l'obtention du spectre normalisé situé dans un intervalle [0-1] en ordonnées tel que présenté sur la figure 33 et comme résultat, on est désormais à mesure d'extraire les oscillations du signal EXAFS et sa transformée de Fourier.

2.6.4 Extraction des oscillations EXAFS.

Dans la procédure de normalisation des données EXAFS, la partie oscillatoire du coefficient d'absorption est normalisée par l'absorption atomique $\mu_0(E)$ permettant ainsi d'extraire les oscillations EXAFS. Cependant, le problème qu'on rencontre est que $\mu_0(E)$ ne peut pas être séparé et ne peut être calculé avec précision que près du seuil d'absorption. Par la normalisation, les effets additifs deviennent multiplicatifs et induisent une grande erreur dans l'amplitude EXAFS dépendant de l'énergie. On suppose dans l'analyse ici que la dépendance de l'énergie d'absorption est la même lorsque cette absorption dépend en premier de l'atome absorbeur et non de son état chimique. Pour une nette modélisation du signal, la fonction $\chi(E)$ exige la conversion dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} . Lorsque l'atome absorbe un photon d'énergie insuffisante E_{ph} supérieure à l'énergie de liaison E_0 de l'élément considéré, un électron de cœur est éjecté avec une énergie cinétique $E_c = E_{ph} - E_0$. Cette énergie cinétique dépend de k_e ,

$$K_e = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{ph} - E_0)} \quad (2.15)$$

avec $E_{ph} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m}K_e$. Considérons la formule mathématique de l'EXAFS donnée par l'équation 2.16,

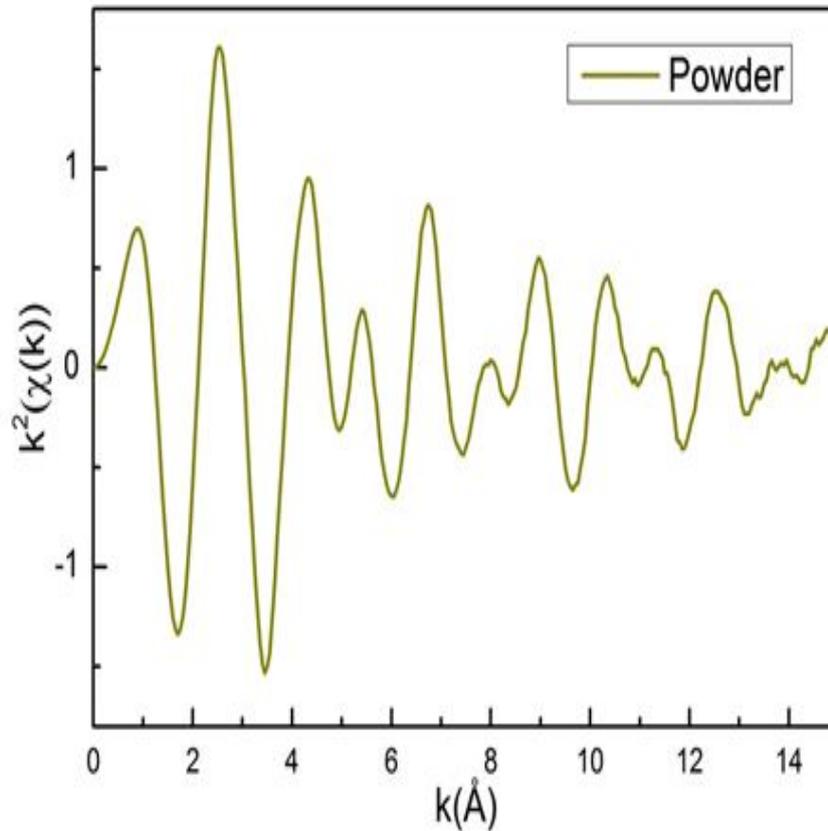


Figure 34 – Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$, au seuil K de Fe dans SNP à 77K en fonction du module du vecteur d’onde du photoélectron.

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2 F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2r_j}{\Lambda(k)}\right) \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{ij}(k))}{kr_j^2}. \quad (2.16)$$

Cette équation est modélisée par le signal dit EXAFS présenté sur la figure (34) et pondérée de k^2 . Cette pondération permet d’amplifier l’amplitude du signal pour une bonne visualisation. L’irrégularité de la périodicité et une atténuation de l’amplitude sont observées dans la zone des faibles valeurs de k . Cette amplitude croît jusqu’à environ 2.8 Å et décroît lorsque la courbe tend vers les grandes valeurs de k et tend à disparaître aux environs de 14.5 Å.

On constate que l’amplitude des oscillations EXAFS obtenues (figure 34) décroît lorsque le module du vecteur d’onde k augmente et tend à disparaître aux grandes valeurs de k . Ceci justifie le fait que l’EXAFS ne reste valable que dans une zone bien raisonnable

liée à l'environnement local autour de l'atome absorbeur. Une certaine anharmonicité est par conséquent observée dans les régions de faibles et hautes valeurs du vecteur d'onde, d'où la nécessité d'extraire uniquement la région EXAFS nécessaire pour la suite de l'analyse.

2.6.5 Transformée de Fourier

La transformée de Fourier est une opération mathématique qui transforme une fonction dans une autre fonction, notamment une fonction de l'espace réciproque (ou k) vers l'espace réel (ou r). Elle permet d'isoler les différentes couches de coordination à l'aide d'une fonction fenêtre ($W(k)$). Cette transformée de Fourier est obtenue après application de la fonction fenêtre de Hanning suivant l'équation :

$$\chi'(k) = W(k)k^n\chi(k). \quad (2.17)$$

La fonction fenêtre ($W(k)$) est une fonction appliquée dans des régions à transformer délimitée par k_{min} et k_{max} vérifiant les conditions suivantes :

Elle est nulle à l'extérieur de la région sélectionnée ;

Elle est conservatrice ($\int W(k)dk = 1$) et linéaire à l'intérieur du domaine de fréquence choisi. D'où $W(k)$ est une fonction symétrique définie par :

$$W(k) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{pour } k \leq k_{min} \\ \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{k-k_{min}}{k_1-k_{min}}\right) & \text{pour } k_{min} < k < k_1 \\ 1 & k_1 < k < k_2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{k-k_2}{k_{max}-k_2}\right) & \text{pour } k_2 < k < k_{max} \\ 0 & \text{Pour } k > k_{max} \end{array} \right\} \quad (2.18)$$

Avec $k_{min} < k_1 < k_2 < k_{max}$.

Cette fonction de Hanning est le plus souvent utilisée dans les analyses XAS du fait de sa simplicité et de la précision sur les informations lors du traitement de données. Toutefois, il existe plusieurs autres fenêtres notamment les fonctions de Kaiser- Bessel, Since, Welch, Parzen et Gaussian. L'application de cette fonction à celle de l'EXAFS permet d'extraire la fonction radiale $F(r)$ qui est une fonction complexe donnée par la

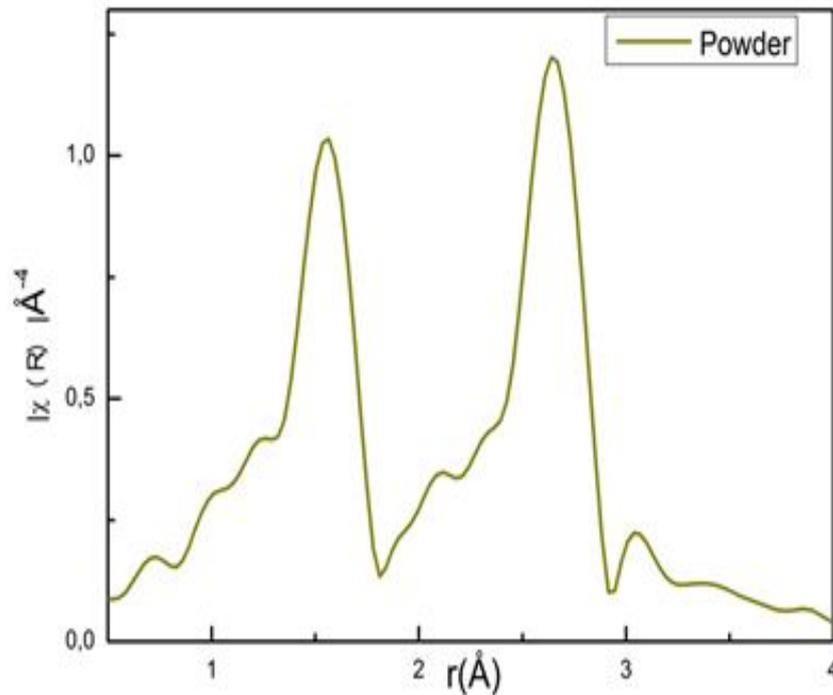


Figure 35 – Module de la Transformée de Fourier du signal EXAFS obtenu au seuil K du Fer dans le nitroprussiate de sodium (SNP).

formule suivante :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi'(k) e^{2ikr} dr. \quad (2.19)$$

L'application de la fonction fenêtre permet de réduire les effets de bords dans la fonction EXAFS, ce qui peut s'observer sur la figure 34 où l'on constate qu'aux grandes valeurs du vecteur d'onde ou d'énergie, les oscillations EXAFS tendent à s'annuler. k_{min} est généralement fixé par le début de la zone EXAFS tandis que k_{max} est déterminé à la valeur d'énergie où le bruit commence à dominer le spectre.

Le carré de son module est donc donné par la relation :

$$|F(r)|^2 = |Re(F(r))|^2 + |Im(F(r))|^2 = \chi(r). \quad (2.20)$$

Le module de la transformée de Fourier $|\chi(r)|$ dans l'espace r nous permet d'obtenir les informations sur l'environnement voisin de l'atome absorbeur. La figure (35) est celle du module de la T F représenté en fonction de la distance r .

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents modes de production de rayons X dans le cadre de la technique XAS ont été présentés en particulier le rayonnement synchrotron. Nous avons aussi décrit les éléments constitutifs du dispositif expérimental de réalisation d'une expérience XAS qui sont entre autre le monochromateur, le système optique, le détecteur et les échantillons. Les étapes de préparation des échantillons ont également été présentées. La qualité des données expérimentales dépend des conditions de mesures et de l'appareillage. Les méthodes d'acquisition des données expérimentales après irradiation LASER des échantillons ont été décrites. L'acquisition des données est suivie du traitement de ces dernières au moyen des logiciels Athena et Atermis. Il s'agit de la normalisation du spectre d'absorption, de l'extraction des oscillations EXAFS et de la transformée de Fourier. Le logiciel FEFF9 utilisé pour les simulations a été présenté avec les principales fonctionnalités nécessaires pour cette étude. Les résultats obtenus fournissent des informations sur la structure locale et les propriétés électroniques du composé traité.

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Introduction

Après avoir présenté dans le chapitre 2 les matériels et les méthodes utilisés pour l'étude du composé SNP, il est question dans la suite de présenter les résultats obtenus, de les interpréter et de les discuter. Les premiers résultats sont obtenus des simulations des données théoriques utilisant le logiciel FeFF9 basé sur le calcul *ab initio*, le traitement des spectres XAS obtenus sur la poudre et les monocristaux ont permis d'obtenir des résultats d'une part. D'autre part, de mener une étude approfondie sur les états métastables MSI et MSII grâce à l'acquisition des données XAS sur le SNP après irradiation LASER. Les résultats de la déconvolution des pics pré-seuils sont également présentés et discutés. Ces derniers traduisent les transitions dipolaires et/ou quadripolaires qui existent dans le SNP lorsque le faisceau de rayons X est polarisé suivant les axes cristallographiques. Nous utilisons le logiciel Artémis basé sur la méthode des moindres carrés pour procéder à la reproduction des spectres expérimentaux XAS à partir des données théoriques générées à l'aide du code FEFF6. L'objectif est d'extraire les informations relatives à la distance interatomique, au facteur de Debye-Waller et au nombre de coordination des atomes voisins de l'absorbeur (Fe). Les configurations de l'état fondamental et des états métastables MSI et MSII du SNP sont présentés et discutés. Les résultats XANES obtenus au seuil K du fer des différents échantillons du SNP sont aussi présentés, interprétés et discutés.

3.2 Modèle théorique du SNP par simulation XANES

3.2.1 Présentation de la structure atomique

Nous avons utilisé `card ATOM'S` pour spécifier Fe comme atome absorbeur et les autres atomes comme atomes voisins. `card ATOM'S` précise la coordonnée cartésienne et les indices potentiels de chaque atome. Lorsqu'on fait entrer un atome par ligne, un code auxiliaire peut générer une liste d'ATOM dans l'espace réel pour le cristal à partir de la structure cristallographique. Les résultats escomptés à l'issue de l'influence de ces différents paramètres nous permettent de mieux interpréter notre système.

3.2.2 Agitation thermique sur l'influence du paramètre σ^2

Lors de la simulation théorique, plusieurs spectres ont été produits en modifiant dans chaque cas les valeurs de certains paramètres. Dans cette partie, il sera présenté les spectres obtenus en modifiant le paramètre σ^2 . La figure (36) présente l'influence du paramètre σ décrivant ainsi le désordre thermique dû à la température dans notre système. Il s'agit de la variation du spectre XANES du nitroprussiate de sodium pour différentes valeurs du paramètre σ^2 . Au maximum du seuil d'absorption se trouve la raie blanche, qui est principalement due à une dégénérescence des niveaux $4p$.

On constate que les amplitudes de la raie blanche des différents spectres diminuent en fonction des valeurs croissantes de σ suggérant que le désordre thermique augmente avec les valeurs croissantes de σ^2 dans le SNP. On observe que l'intensité du pic maximal de tous les spectres est de 2.5 correspondant à $\sigma^2 = 0.001$. L'intensité du pic minimal est de 1,2 correspondant à $\sigma^2 = 0.1$. Par contre, la zone pré seuil présente la situation inverse. Afin d'avoir une appréciation quantitative des spectres, les valeurs numériques des intensités et des énergies pour les différents pics $P, P',$ et P'' observés sont présentées dans le tableau 2.

Les valeurs des intensités sont décroissantes en fonction des valeurs croissantes de σ , notamment au niveau du pic pré seuil. Pour les valeurs de σ allant au-delà de 0,05 on remarque un réel changement dans la forme des spectres, la forme obtenue s'éloigne beaucoup trop de la forme classique d'un spectre XANES, aussi les positions en énergies

Tableau 2 – Intensités et Énergies des différents pics obtenus pour les spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer, en faisant varier le paramètre σ dans le logiciel FEFF9.

Position	Pic	Energie (eV)	Intensité	σ^2 (Å ²)
P	P1	7117.471	0.48489	0.1
	P2	7116.871	0.33256	0.05
	P3	7116.871	0.31607	0.01
	P4	7117.171	0.17433	0.005
	P5	7117.171	0.15928	0.001
P'	P'1	7131.982	2.5086	0.1
	P'2	7131.982	2.29587	0.05
	P'3	7131.982	2.08381	0.01
	P'4	7132.773	1.36428	0.005
	P'5	7132.773	1.15053	0.001
P''	P''1	7148.012	1.38497	0.1
	P''2	7148.012	1.28737	0.05
	P''3	7148.012	1.20722	0.01
	P''4	7146.917	1.02631	0.005
	P''5	7146.917	0.988283	0.001

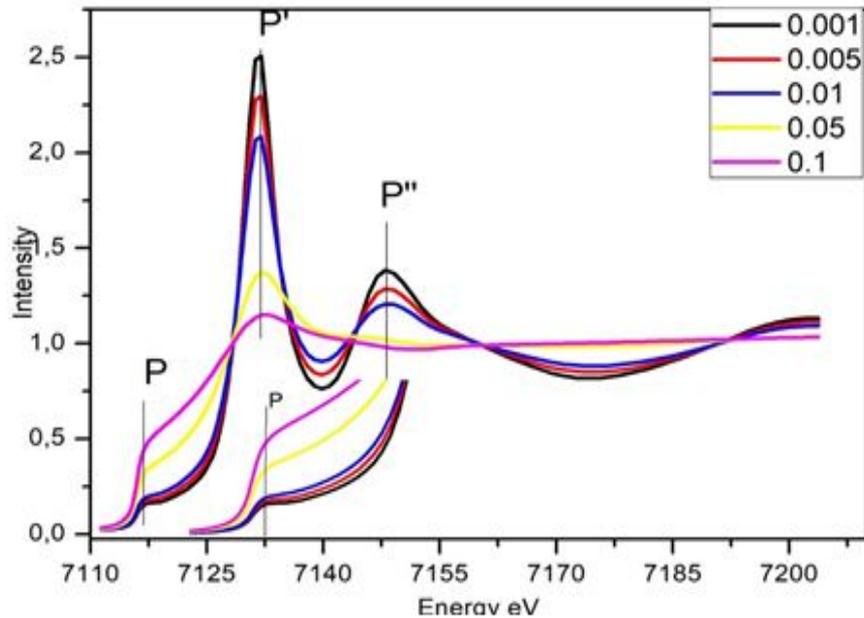


Figure 36 – Spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre σ

des pics pré seuil des spectres ayant pour σ les valeurs 0.05 et 0.1 sont différentes des autres pics ; ce changement pourrait caractériser une modification de la structure propre de l'échantillon. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'au niveau de la raie blanche, les pics d'intensité sont plus faibles pour ces composés. Ainsi le résultat obtenu justifie le fait que les valeurs de σ pour une expérience XANES doivent être comprises entre 0 et 0.05 (avec zéro exclu).

3.2.3 Effet de la polarisation du faisceau X par rapport aux axes cristallographiques du SNP.

La polarisation définit l'orientation du champ électrique du faisceau incident, ou l'axe principal de l'ellipse dans le cas d'une polarisation elliptique. Les paramètres d'entrée x, y et z dans le logiciel désignent les coordonnées dans l'espace du vecteur de polarisation non nul [80]. Si on considère un système de coordonnées cartésiennes de vecteur de base \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z , alors le triplet (x,y,z) représente les composantes du vecteur champ électrique dans ce système de coordonnées. La polarisation à 1.0, 2.5 et 0.0 dans ce logiciel nous renvoie

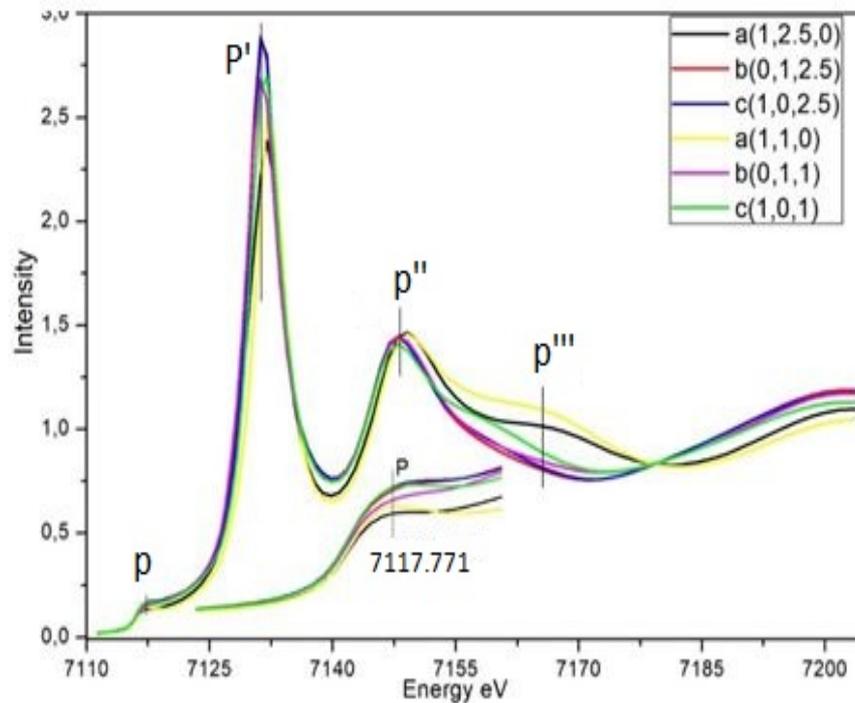


Figure 37 – Spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre de polarisation.

à $x = 1.0, y = 2.5$ et $z = 0.0$. On est alors dans le plan (\vec{e}_x, \vec{e}_y) . La figure (37) présente les spectres XANES simulés à l'aide du logiciel FEFF9 en faisant varier le paramètre de polarisation. Ce paramètre représente les axes suivant lesquels le faisceau incident est polarisé.

Aussi on remarque dans les directions $a(1,2.5,0)$ et $a(1,1,0)$ que les pics de la raie blanche sont moins intenses que dans les autres directions. Ce qui signifie que l'absorption de la lumière est moins intense dans ces directions et plus intense dans les directions $b'(0, 1, 2.5), b(0, 1, 1), c'(1, 0, 2.5),$ et $c(1, 0, 1)$. Le choix de la direction de polarisation est porté sur ces valeurs car elles permettent de réduire le temps de simulation. L'objectif étant d'étudier l'influence de ces derniers sur le spectres XANES du SNP. Le tableau 3 présente les valeurs numériques des intensités et des énergies des différents pics observés pour les spectres simulés. En dehors des pics situés aux positions $P, P',$ et P'' , on remarque la présence d'autres pics situés en P''' correspondant à l'énergie 7165,348 eV. Cependant, ces derniers ont des intensités moins élevées que celles des autres pics péseuls et seuils. Ils

Tableau 3 – Intensités et Énergies des différents pics obtenus pour les spectres XANES simulés du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer en faisant varier le paramètre de polarisation.

Position	Pic	Energie (eV)	Intensité	système de coordonnées
P	P1	7117.771	0.173011	$c'(1, 0, 2.5)$
	P2	7117.771	0.170104	$c(1, 0, 1)$
	P3	7117.771	0.168397	$b'(0, 1, 2.5)$
	P4	7117.771	0.15786	$b(1, 1, 1)$
	P5	7117.771	0.140734	$a(1, 1, 0)$
	P6	7117.771	0.136441	$a'(1, 1, 0)$
P'	$p'1$	7131.21	2.89169	$b'(0, 1, 2.5)$
	$p'2$	7131.21	2.87365	$c'(1, 0, 2.5)$
	$p'3$	7131.982	2.69904	$c(1, 0, 1)$
	$p'4$	7131.21	2.68475	$b'(0, 1, 1)$
	$p'5$	7131.982	2.5	$a(1, 1, 0)$
	$p'6$	7131.982	2.38962	$a'(1, 2.5, 0)$
P''	$P''1$	7149.127	1.46432	$a'(1, 2.5, 0)$
	$P''2$	7149.127	1.45632	$a(1, 1, 0)$
	$P''3$	7148.012	1.44975	$b'(0, 1, 2.5)$
	$P''4$	7148.012	1.4429	$b(0, 1, 1)$
	$P''5$	7148.012	1.44013	$c'(1, 0, 2.5)$
	$P''6$	7148.012	1.40803	$c(1, 0, 1)$
P'''	$P'''1$	7165.348	1.09794	$a(1, 1, 0)$
	$P'''2$	7165.348	1.0183	$a'(1, 2.5, 0)$
	$P'''3$	7165.348	0.894153	$c(1, 0, 1)$
	$P'''4$	7165.348	0.820187	$b(0, 1, 1)$
	$P'''5$	7165.348	0.820183	$c'(1, 0, 2.5)$
	$P'''6$	7165.348	0.807281	$b'(0, 1, 2.5)$

correspondent aux pics de diffusions multiples. La faible intensité de ces pics dénote que la corrélation entre les atomes de notre molécule est faible. La zone de diffusions multiples caractérise le début de la zone EXAFS, ainsi l'énergie d'agitation entre les atomes de cette molécule diminue progressivement au-delà de la zone XANES.

Au vu de ces résultats, il ressort du point de vue théorique que la polarisation du faisceau influe considérablement sur les spectres XANES notamment sur les structures du pré-seuil et celles de la zone de diffusion multiple. Ceci suggère que les intensités de transitions électroniques peuvent être par conséquent affectées.

3.3 Résultats expérimentaux par XAS

3.3.1 Effet de la polarisation du monocristal du SNP par XANES

Des mesures expérimentales des spectres XANES du Nitroprussiate de sodium au seuil K du fer ont été effectuées sur la ligne XAFS d'ELETTRA. Les monocristaux du SNP ont été préparés de façon à permettre des mesures avec différentes orientations de la polarisation du faisceau de rayons X par rapport aux axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} du cristal (voir figure 30). Sachant que le vecteur d'onde du faisceau et le champ électrique sont perpendiculaires, lorsqu'on veut irradier le cristal suivant l'axe a , le faisceau de rayons X sera polarisé de telle sorte que le vecteur d'onde soit parallèle à \vec{a} , ainsi $\vec{E} // (\vec{b}, \vec{c})$. De même, pour le cristal suivant \vec{b} et \vec{c} , le vecteur d'onde sera parallèle à \vec{b} et \vec{c} et par conséquent $\vec{E} // (\vec{a}, \vec{c})$, et $\vec{E} // (\vec{a}, \vec{b})$ respectivement.

Dans chaque cas, le champ électrique \vec{E} est perpendiculaire aux axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ainsi donc, le cristal est disposé à chaque fois de façon à ce que l'axe à irradier soit parallèle au vecteur d'onde du faisceau des rayons X polarisé (voir figure 30). Les résultats obtenus permettront d'extraire les informations nécessaires et de faire une comparaison avec les données théoriques obtenues du logiciel FEFF9. La figure 38 présente les spectres XANES simulés (panneau a) et expérimentaux (panneau b) au seuil K du Fe dans le SNP. Ces données expérimentales montrent des caractéristiques similaires bien que certaines différences puissent être observées. La résonance principale du spectre polarisé suivant l'axe \vec{c} est plus intense et décalée vers une énergie plus faible par rapport aux autres spectres.

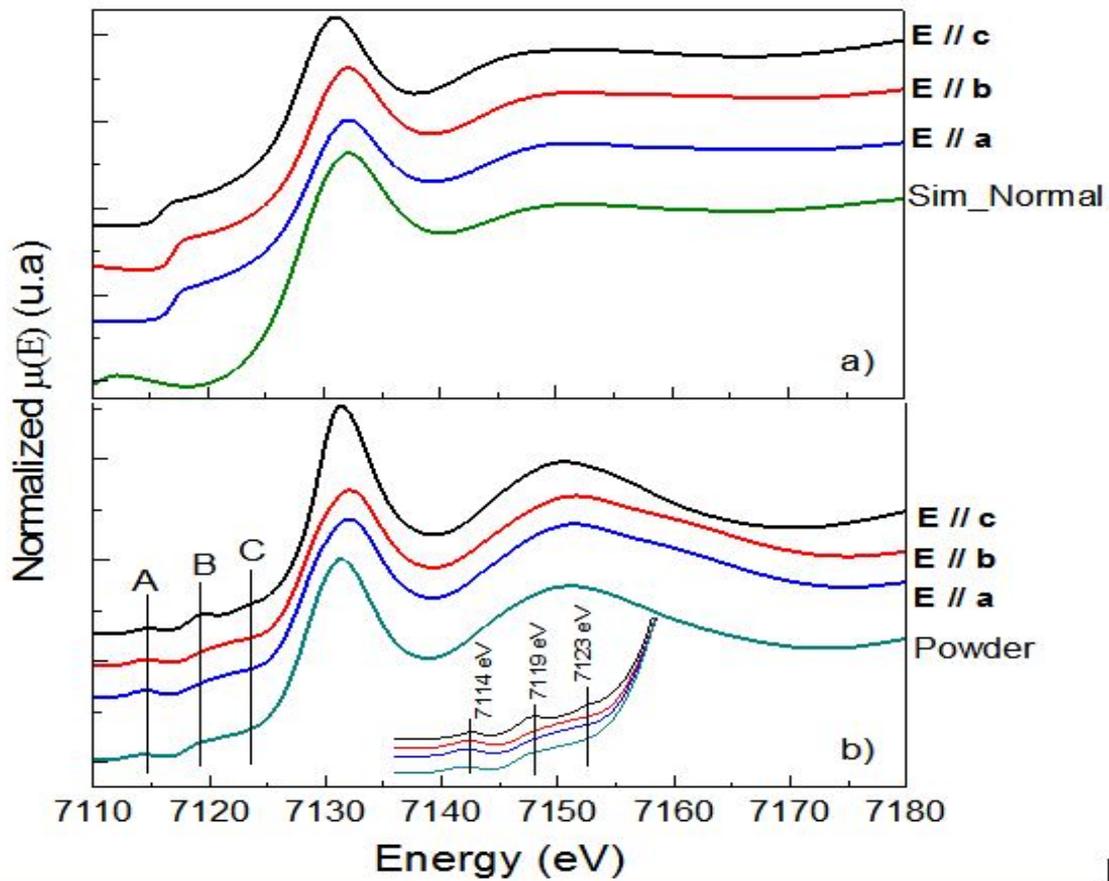


Figure 38 – Spectres XANES normalisés au seuil K-edge du Fe du SNP ; a) données simulées, et Sim-Normal représente les données simulées sans tenir compte de la polarisation. b) Données expérimentales correspondant à $E//a$, $E//b$, $E//c$. La poudre représente les données recueillies sur l'échantillon de poudre. L'image insérée met en évidence les caractéristiques de pré-seuil dans les spectres expérimentaux.

Le spectre de l'échantillon de poudre présente clairement des caractéristiques moyennes. Les trois lignes verticales mettent en évidence les caractéristiques de pré-seuil, indiquées par A , B et C . Celles-ci sont toutes bien définies pour le spectre obtenu pour $\vec{E} // \vec{c}$ (suivant l'axe cristallographique a). Les caractéristiques B et C s'élargissent considérablement pour les autres configurations de polarisation, entraînant une disparition presque complète du pic C .

Ces différents spectres présentent la variation du coefficient d'absorption des rayons X au seuil K de l'atome de fer dans le cristal de SNP. Lorsque l'énergie du photon est inférieure à l'énergie d'ionisation (entre 7110 eV et 7120 eV), les premiers niveaux vides

ou partiellement remplis sont sondés. Dans cette situation, un électron de l'orbitale $1s$ s'est déplacé vers l'orbitale $3d$ correspondant à la transition $1s \rightarrow 3d$ assimilée aux transitions quadripolaires [84]. Cette zone correspondant au pré-seuil est matérialisée par les traits verticaux de la figure (38). L'occupation des orbitales $3d$ dépend des propriétés des atomes de cœur à sonder. Par exemple l'atome central comme le Fer a un pré-seuil de faible intensité comparé aux autres atomes comme le chrome, le nickel, le titane, \dots . Les transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés dans la zone pré-seuil y sont aussi présentés [84].

Sur la figure (38b), on constate que les pics présents A , B et C indiqués par les traits verticaux n'ont pas la même intensité lorsque le champ électrique de l'onde incidente est orienté suivant les directions cristallographiques a , b et c du SNP. Les pics A obtenus pour le cristal de SNP selon l'axe c sont plus intenses que ceux obtenus pour le champ électrique orienté selon les axes a et b du cristal. Cette observation est la même pour le pic B . Par contre les pics C sont moins résolus que les pics A et B . Le premier pic présent après la ligne blanche est plus intense sur l'axe c du cristal que sur les axes a et b . Ce pic dans la région EXAFS apparaît avec une forme plus large que ceux de la région XANES et la zone pré-seuil.

3.3.2 Propriétés électroniques par XANES

En général, les positions des pré-pics observés dans la région pré-seuil des spectres XANES et celle au-dessus du seuil sont caractéristiques des transitions vers les états liés $1s \rightarrow 3d$ et/ou $1s \rightarrow 4p$ [84]. La région au-dessus du seuil indique généralement la zone de diffusion multiple traduisant les transitions vers des états continus (continuum) ou délocalisés [85]. Les occupations des orbitales $3d$ dépendent des propriétés des ligands dans les complexes métal-ligand. Dans de tels composés, les orbitales moléculaires sont formées comme une combinaison linéaire entre les orbitales de valence métalliques qui peuvent être $3d$, $4s$ et $4p$ d'une part, et les orbitales de ligand qui sont σ , π , σ^* et π^* d'autre part. Les interactions entre eux (valence-ligand) dépendent de la symétrie des complexes. Ainsi, on suppose que, les échantillons de SNP correspondant à $\vec{E} // \vec{a}$, $\vec{E} // \vec{b}$ et $\vec{E} // \vec{c}$ admettent dans la région de pré-seuil des transitions vers des orbitales hybrides avec probablement à la fois les transitions dipolaires et des caractères quadripolaires,

comme en témoignent les trois pics à des valeurs énergétiques de 7114,40 eV, 7119,12 eV et 7123,76 eV respectivement des pics A , B , et C tel que présenté à la figure 38 [13]. On s'attend à ce que les systèmes octaédriques aient une structure de pré-seuil K dominée par des transitions quadripolaires et peuvent être déconvolués en contributions distinctes représentant essentiellement les transitions vers des composantes $3d$ séparées t_{2g} et e_g [86]. Cependant, dans les symétries inférieures et en particulier sur les monocristaux de SNP, une nouvelle division orbitale peut augmenter, y compris des transitions dipolaires, comme observé pour les échantillons de minéraux Fe^{II} et $\alpha - Fe_2O_3$ [87]. Pour cette raison, nous avons effectué la modélisation en procédant au fit de la région pré-seuil (le pic A sur la figure 39 en utilisant 2 à 4 pics pseudo-Voigt). Dans l'anion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ du SNP, la symétrie C_{4v} n'est pas parfaite, l'angle $Fe - N - O$ est légèrement inférieur à 180 degrés. En effet, l'axe quasi quaternaire $N - C - Fe - N - O$ se situe dans le plan ab de la structure cristalline orthorhombique, donnant lieu à une forte dépendance de polarisation des spectres d'absorption. Donc $\vec{E} // \vec{c}$ indique une polarisation perpendiculaire à cet axe de rotation, tandis que pour $\vec{E} // (\vec{a}, \vec{b})$, la polarisation a des contributions parallèles à cet axe de rotation d'ordre 4. Considérant que des spectres XANES $\vec{E} // \vec{a}$ sont égaux à $\vec{E} // \vec{b}$, nous les discutons comme une seule direction représentative. Qualitativement, nous observons que les composants individuels conservent leur position quelle que soit l'orientation du cristal. De plus, le décalage du centre de gravité du pic A observé lors de la comparaison de $\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{c}$ est dû exclusivement à l'augmentation de l'amplitude de la composante centrée autour de 7113 eV, tandis que la composante principale (7114,5 eV) conserve la même taille. Ce comportement isotrope de ces derniers peut suggérer une transition dipolaire, mais une expérience dédiée est nécessaire pour traiter ce problème. Le tableau 4 résume les résultats obtenus des fits pré-seuils.

La différence d'énergie (ΔE) entre le pic d'énergie plus élevée et celui d'énergie plus faible est de 3,7 eV et 4,8 eV, respectivement, pour $\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{c}$. Ceci suggère une configuration électronique ferrique à faible spin avec une augmentation de 10Dq (l'éclatement d'un champ de ligand) dû au champ plus fort induit par les ligands $CN-$, comme déjà observé sur les complexes Fe^{III} [88]. Cette différence est une sonde directe du paramètre 10Dq du champ cristallin et peut nous aider à comprendre la structure électronique du cristal. Pour ce faire, nous considérons l'étude d'absorption optique sur le même maté-

Tableau 4 – Valeurs des principaux paramètres du fit du pré-pic A de la région pré-seuil obtenue au seuil K du Fe dans le SNP. Deux gammes d'énergie ont été proposées, respectivement, i) un modèle à 3 pics s'échelonnant à 7108-7118 eV et ii) un modèle à 5 pics s'échelonnant à 7108-7125 eV (pic A,B,C) [13]. NB : Les nombres entre parenthèses sont des incertitudes.

Orientation du cristal	Énergies(eV)	Intensités (u.a.)(*100)	<i>FWHM</i>	Red- χ^2 (*10 ⁻⁰⁷)
i) $\vec{E} // \vec{a}$	7110.80(0.20)	0.21(0.03)		3.3052
	7113.36(0.04)	2.00(0.03)	1.98(0.02)	
	7114.50(0.03)	3.60(0.10)		
i) $\vec{E} // \vec{c}$	7109.90(0.20)	0.11(0.03)		3.4325
	7113.26(0.08)	0.67(0.60)	1.80(0.02)	
	7114.74(0.01)	3.44(0.50)		
ii) $\vec{E} // \vec{a}$	7111.60(0.70)	0.70(0.60)	1.91(0.04)	3.6397
	7113.48(0.05)	2.10(0.10)	1.91(0.04)	
	7114.57(0.04)	3.30(0.20)	1.91(0.04)	
	7119.07(0.07)	3.00(0.10)	2.60(0.40)	
	7121.90(0.10)	11.00(1.00)	5.20(0.80)	
ii) $\vec{E} // \vec{c}$	7109.50(0.10)	0.70(0.50)	1.94(0.04)	3.7702
	7113.20(0.20)	0.40(0.10)	1.94(0.04)	
	7114.76(0.02)	3.40(0.20)	1.94(0.04)	
	7119.24(0.01)	9.20(0.30)	2.57(0.02)	
	7123.80(0.10)	16.00(1.00)	6.10(0.30)	

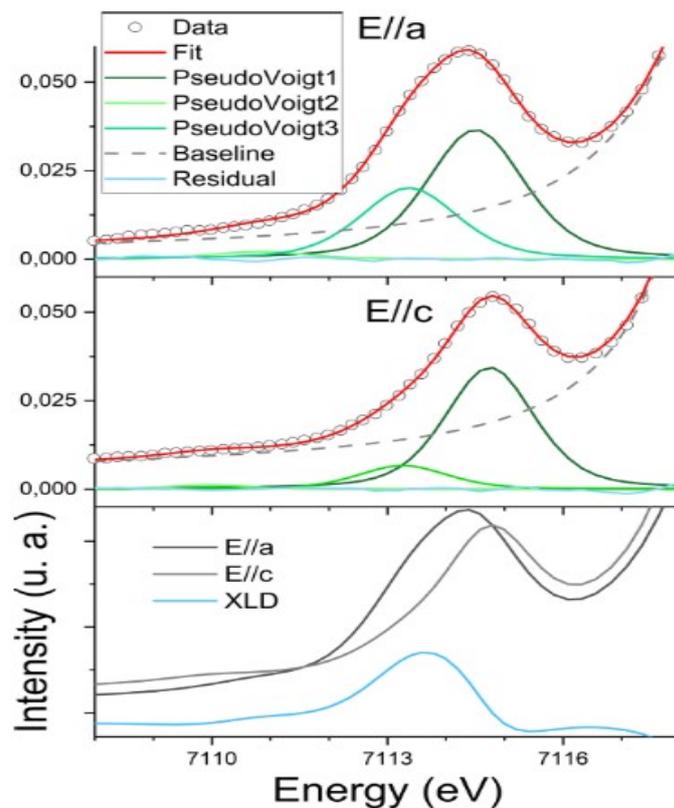


Figure 39 – Fit du pré-pic A dans la zone pré-seuil du spectre XANES au seuil K du Fe dans le SNP. Fit correspondant à l’axe a (panneau supérieur), à l’axe c (milieu) et aux courbes expérimentales pour les axes a et c (panneau inférieur). La ligne bleue sur le panneau inférieur est la différence entre les deux courbes expérimentales a et b [13] .

riau réalisée par Manorahan *et al.* [89] pour établir une corrélation avec les informations obtenues à partir des pré-pics et essayer d’obtenir de nouvelles informations sur la structure électronique de la molécule SNP. On observe une déconvolution de trois composantes liées aux transitions dipolaires et quadripolaires montrant ainsi un net décalage de la position du centre de gravité (en bas). Comme indiqué précédemment, dans le XANES, la différence d’énergie entre les pics de pré-seuil correspond à une mesure directe du paramètre $10Dq$ de l’éclatement cristallin du matériau. Cependant, il est bien connu que cette valeur est assez différente de celle obtenue par spectroscopie optique, elle correspond plutôt à environ 80% de la valeur de l’état fondamental [13].

En bref, cela est principalement dû au fait que dans l’état final d’un processus XAS, l’excitation favorisée par les photons de rayons X laisse un trou central sur la coque

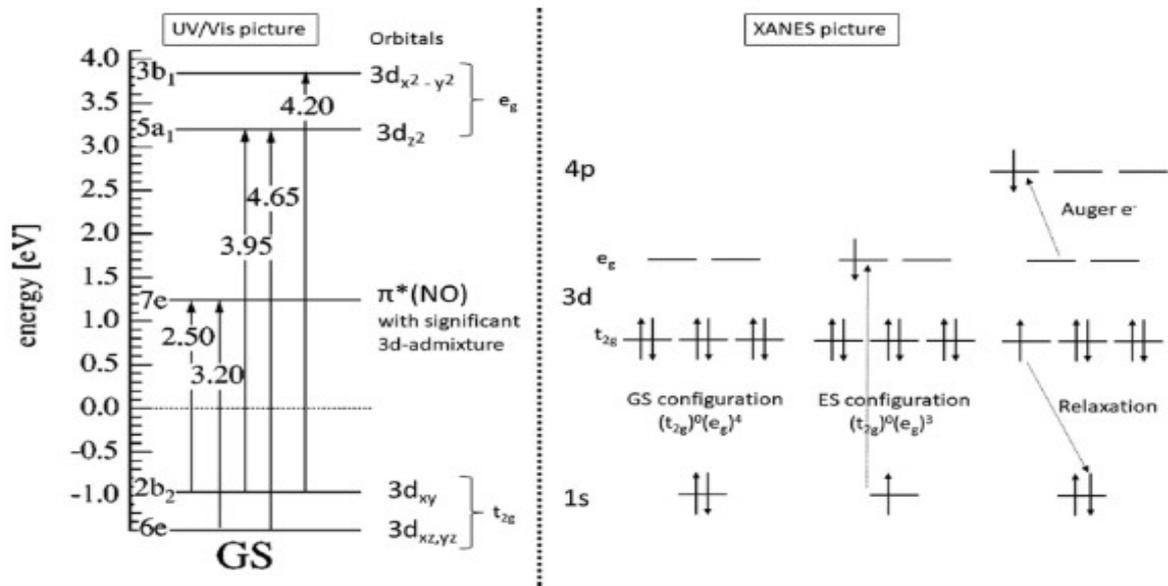


Figure 40 – Structure électronique du SNP avec transitions optiques observées par spectroscopie d’absorption polarisée [14] ; (à droite) Schéma d’analyse des mesures XANES, en supposant une transition initiale $1s \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ suivie de l’émission d’un électron Auger à $4p_z$ et de la relaxation correspondante d’un électron t_{2g} vers les $1s$ [13].

interne. Par conséquent il y a une forte influence sur la bande de valence en raison de la plus faible valeur en intensité. Concernant $\vec{E} // \vec{a}$, on observe que la valeur de $10Dq$ obtenue à partir de la déconvolution du pré-pic ($\Delta E = 3,7 eV$) est du même ordre de grandeur que celle de la transition optique $6e \rightarrow 5a_1$ ($\Delta E = 4,66 eV$, figure 39) observée par spectroscopie UV-Vis [14]. Étant donné que la spectroscopie XANES standard ne fournit pas une résolution d’énergie suffisante (notez que la valeur de largeur à mi-hauteur (FWHM) est légèrement inférieure à 2 eV, tableau 5), nous n’essayons pas d’attribuer les valeurs d’énergie des composants de la région de pré-seuil à une transition particulière dans la structure électronique obtenue par spectroscopie optique. Dans un scénario global, nous pouvons souligner que, le pic pré-seuil à basse énergie comprend éventuellement les niveaux $6e$ et $2b_2$ (ou le groupe t_{2g}) tandis que celui à haute énergie comprend les niveaux $5a_1$ et $3b_1$ (par exemple le groupe e_g) [13]. Les transitions plus élevées (7119 et 7121 eV) sont probablement dues, respectivement, au transfert de charge métal-ligand (MLCD) impliquant $8e$ ($\pi^*(CN)$) [13] et un effet d’ordre à longue distance. Nous avons réalisé un modèle de fitting à 5 pics dans une plage d’énergie plus large pour inclure ces deux

caractéristiques d'énergie plus élevée (B et C sur la figure 38) dans la région pré-seuil (voir le tableau 6). Il convient de noter que ce fit à longue portée ne modifie pas les valeurs des intensités et de position de pic A par rapport à celles de courte portée [87]

Concernant $\vec{E} // \vec{c}$, l'image globale est assez similaire. On observe cependant une distance plus importante entre les niveaux t_{2g} et e_g ($\Delta E = 4,8 eV$). De plus, les deux pics *seuil* (caractéristiques B et C , sur la figure 38b) sont maintenant résolus en deux pics bien séparés. Il semble assez suggestif que la liaison -NO, responsable également de la faible symétrie cristalline, soit responsable de cet effet. Cependant, une analyse quantitative de cette situation particulière nécessite plus de détails expérimentaux (comme une analyse de dépendance angulaire d'un monocristal, par exemple) et peut-être d'autres calculs théoriques (de préférence en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)). Le SNP (anion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$) présente une structure électronique particulière, puisque l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)) est $\pi^*(NO)$, qui énergétiquement est placée entre les orbitales de Fer t_{2g} et $3d$ [90]. Adoptant la nomenclature utilisée ailleurs [14, 89, 90], l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)) est d_{xy} marqué $2b_2$ (voir Figure 40, panneau de gauche), qui, avec HOMO-1, d_{xz} et d_{yz} ($6e$) énergétiquement dégénérés, forment le t_{2g} . Les e_g composés de $d_{z^2}(5a_1)$ et $d_{x^2-y^2}(3b_1)$ constituent les faibles orbitales moléculaires inoccupées LUMO+1 et LUMO+2 (l'ordre énergétique de ces deux orbitales étant inversé entre Manoharan et Gray [89], et Delley *et al.* [17]). Le $7e$ $\pi^*(NO)$ LUMO a un mélange significatif d'orbitales $3d$, une caractéristique de la liaison dorsale NO, qui se reflète également dans un mélange significatif de $\pi^*(NO)$ aux orbitales $6e$ d_{xz} et d_{yz} [89, 90]. La spectroscopie d'absorption polarisée (optique) a permis d'attribuer des transitions au sein de la variété $3d$ et du $\alpha^*(NO)$, comme illustré sur la figure 40, la transition la plus basse $2b_2 \rightarrow 7e$ se trouve à 2,5 eV, suivi d'une autre transition $6e \rightarrow 7e$ dans le LUMO et d'autres transitions intra- d dans la gamme d'énergie de 3,95-4,65 eV. Des transitions vers des états supérieurs ont été observées en solution [82, 90], à savoir le $6e \rightarrow 8e(\pi^*(CN))$ à environ 6,2 eV. Manorahan *et al.* [90] fournissent des énergies des orbitales moléculaires d'un électron de cœur jusqu'à des niveaux beaucoup plus élevés, y compris les états du fer $4p$ et d'autres orbitales des ligands telles que $\pi^*(CN)$, (CN) et (NO) . Plusieurs de ces états supérieurs ont un mélange significatif de $3d$, et les transitions potentielles résultants

de ces calculs donneraient des gammes d'énergie (par rapport à $2b_2$) autour de 6,4- 8 eV, 9,4-10,1 eV et 14,1 eV.

3.3.3 Propriétés électroniques par XANES des états métastables MSI et MSII du SNP obtenus par irradiation LASER

Les états métastables ont été obtenus par irradiation LASER. L'état métastable MSI a été obtenu en irradiant l'état GS pendant $15H$ par pas de $1H$ avec une longueur d'onde de 476 nm. L'état métastable MSII a été généré en transférant l'état métastable MSI par irradiation avec une longueur d'onde de 1064nm pendant 15 minutes. Les spectres d'absorption de rayons X au seuil K de Fe diffèrent selon qu'ils se rapportent à l'état d'excitation du composé SNP.

La figure (41) présente les différents spectres d'absorption des rayons X de l'état fondamental GS et des états métastables MSI et MSII obtenus après irradiation LASER. L'image insérée dans la figure 41 montre clairement un changement de l'intensité du pic A dans la zone pré-seuil après irradiation avec LASER. On constate qu'après $15H$ d'irradiation à la lumière bleue, induisant le transfert de GS vers MSI, l'intensité du pic A augmente. Après irradiation avec la lumière infrarouge, induisant le transfert de MSI vers MSII, l'amplitude du pic A diminue.

L'indexation des pics dans ces spectres est menée en se basant sur le modèle utilisé dans les travaux de Schaniel *et al.* [18]. Les spectres obtenus ont été déconvolués par ajustement d'une courbe gaussienne correspondante aux transitions électroniques tel que présenté par le diagramme orbital moléculaire du SNP de la figure 42 [18]. Ces auteurs ont également calculé la densité d'état (DOS) et la densité d'états partielle (PDOS) de l'état fondamental et des états métastables MSI et MSII. Les résultats obtenus ont permis de faire une étude presque comparative aux assignations des pics de transitions électroniques avec nos travaux.

Sur l'état métastable MSI, on observe une augmentation du nombre de pics préseuil à environ quatre pics d'énergie respective 7110,621 eV, 7113,471 eV, 7113,472 eV, 7114,501 eV (tableau 5). Cette augmentation pourrait traduire l'augmentation d'une portion de population des anions $[Fe(CN)^5NO]^{2-}$ de l'état fondamental qui se déverse dans l'état

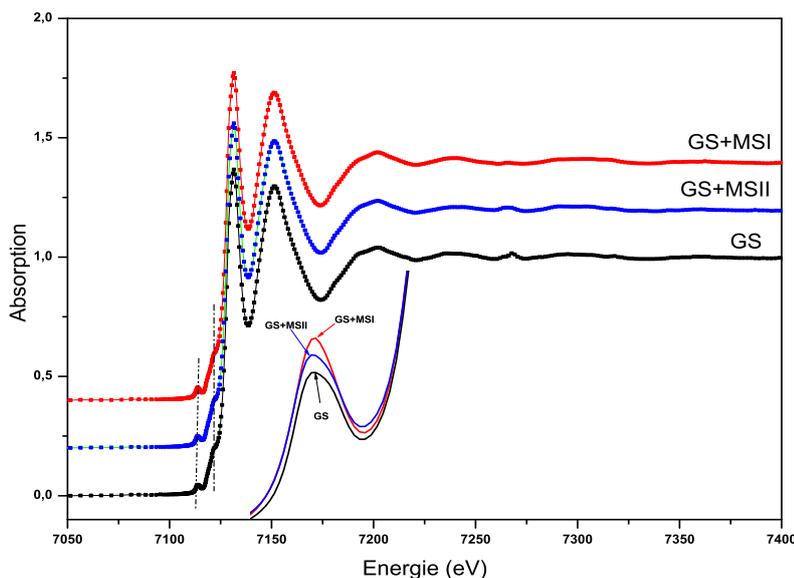


Figure 41 – Spectre d’absorption des rayons X de l’état fondamental GS et des états métastables GS+MSI et GS+MSII obtenus après irradiation LASER. Les traits verticaux indiquent les différentes structures préseuil.

MSI lorsque la lumière est polarisée suivant l’axe cristallographique $\vec{E} // \vec{a}$ comme le montrent les travaux de Woike *et al.* [23]. Tandis que dans l’état métastable MSII, on observe plutôt une relaxation de l’intensité du pic vers l’état fondamental. Ceci pourrait se traduire par un transfert de population de l’état MSI vers MSII tout en supposant que la symétrie $4m$ dans les états GS, MSI et MSII des différentes transitions HUMO et LUMO soit attribuée à des transitions $2b_2 \rightarrow 7e$ de l’orbitale principalement $Fe(3d_{xy})$ vers l’orbitale $\pi^*(NO)$ [20]. Dans l’état fondamental GS, on trouve des transitions : $2b_2 \rightarrow 7e$ (2,88 eV) et d’autres transitions $6e (3d_{xz,yz}) \rightarrow 7e$ (3,1 eV), $2b_2 \rightarrow 5a_1(3d_{z^2})$ dans l’intervalle d’énergie 3.95- 4.65 eV environ.

Dans l’état métastable MSI, les transitions des états électroniques pourraient être assimilées à $2b_2 \rightarrow 5a_1$ (2,88 eV) et $2b_2 \rightarrow 3b_1$ (3,90 eV) en comparaison avec les travaux de Schaniel *et al.* [14]. L’état MSII est généré par le transfert MSI vers MSII, par irradiation d’une longueur d’onde de 1064 nm de la lumière rouge. Ainsi les transitions électroniques pourraient être attribuées à $a'' \rightarrow a''$ (1,78 eV) et $a' \rightarrow a'$ (2,52 eV). Afin d’attribuer tous les éléments importants de transitions et surtout de déterminer les positions énergétiques des orbitales dans MSI ou MSII, les bandes d’absorption dans la région UV doivent être

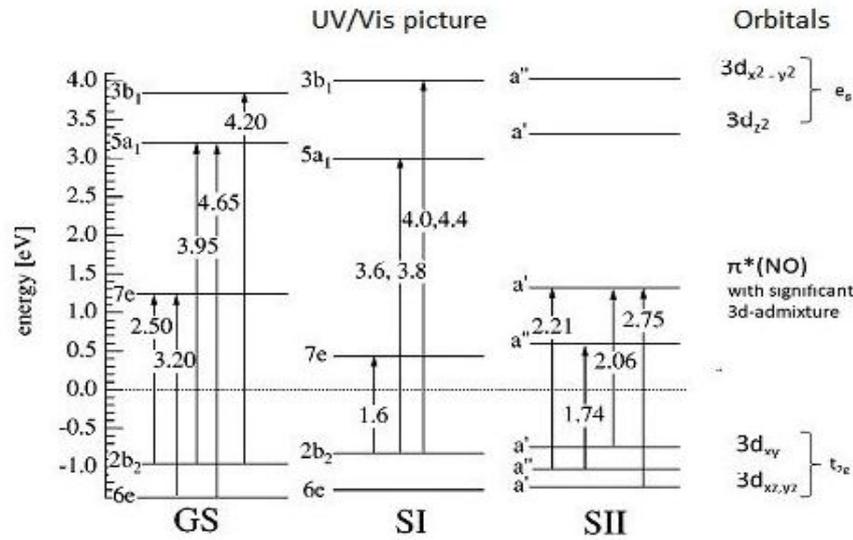


Figure 42 – Digramme orbital de l'état fondamental GS et des états metastables MSI et MSII [14].

connues. De plus, le comportement d'absorption le long de la direction de polarisation ($\vec{E} // \vec{a}$) et la règle de sélection pourrait être nécessaire pour vérifier de telles assignations.

La figure 43 montre en détails la déconvolution des pics qui existent dans la région pré seuil pour chaque état. À partir de la théorie des champs cristallins, trois transitions sont attendues pour l'état fondamental GS. Nous avons alors utilisé le modèle à 3 pics pseudo voigt pour procéder au fit du préseuil. Cette méthode a été également utilisée pour le fit du pic préseuil du spectre GS correspondant à l'axe crystallographique a [13]. La largeur et la forme des pics (2,1 eV et 23 % lorentziens) sont en excellent accord avec les résolutions de la ligne de lumière (2,2 eV et 33 % lorentzienne). Cette dernière est issue d'une bande passante du monochromateur gaussien (1,78 eV) et intrinsèque lorentzienne ayant une largeur de transition d'environ 1,25 eV. L'utilisation d'un monochromateur de haute résolution (par exemple Si(311)) pourrait améliorer la précision de l'extraction avant le seuil. Cependant, il est peu susceptible d'affecter l'énergie centroïde puisque la distribution d'intensité moyenne est indépendante de la largeur de la ligne.

Le tableau 5 récapitule les différentes intensités des pics ainsi que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) considérées dans ces fits. La plupart des caractéristiques dérivent des transitions

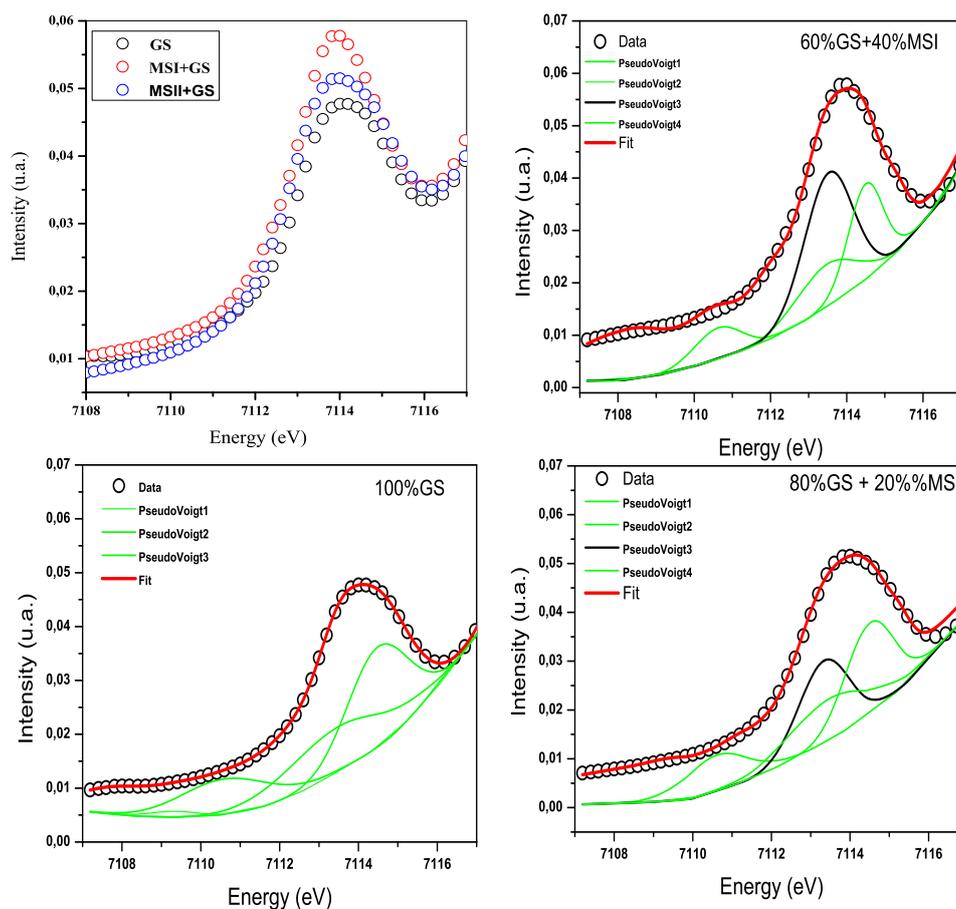


Figure 43 – Fit des pics A des spectres XANES au seuil K du SNP obtenus après irradiation LASER a) spectre de GS ; b) spectre de l'état 60%GS + 40%MSI ; c) spectre de l'état 80%GS + 20%MSII ; d) spectres des pics préseuils superposés.

dipolaires électriques et l'intensité du faisceau de rayon X polarisé par rapport aux axes cristallographiques. Les caractéristiques résultantes de ces différentes transitions sont dues à la distorsion de l'échantillon et à l'orientation du faisceau de polarisation. Les résultats de modélisation des états GS, GS+MSI et GS+MSII présentés dans le tableau 5 ont été obtenus dans les conditions suivantes :

1) La modélisation de l'état GS a été faite en laissant tous les paramètres de fit libre. Il s'agit de l'énergie centroïde, de l'intensité et de la largeur en mi-hauteur des pré-pics.

2) Les résultats obtenus de GS ont été fixés pour la modélisation des états GS+MSI et GS+MSII car il a été montré que les états MSI et MSII résultent du transfert d'au moins 50% et d'environ 30 à 35 % de GS [18, 19, 50–52]. Il est à noter que ces pourcentages ne sont vraiment pas précis jusqu'à présent. C'est ainsi que dans notre travail, nous avons évalué deux pourcentages à savoir : cas 1 : 60% et 80% de GS pour les états respectifs de MSI et MSII, cas 2 : 80% et 90% de GS pour les états respectifs de MSI et MSII. Ainsi donc, la modélisation a été faite en considérant d'une part 60% de GS et 40% de MSI et d'autre part 80% de GS et 20% de MSII respectivement dans les états mixtes GS+MSI et GS+MSII. En procédant ainsi, on pourrait résumer pour le cas 1, que 40% de l'état MSI et 20% de l'état MSII ont été transférés après irradiation LASER. De même pour le cas 2, 20% de l'état MSI et 10% de l'état MSII ont été transférés. Dans cette logique, les énergies obtenues dans GS ont été fixées alors que les intensités et la largeur à mi-hauteur ont été évaluées entre 60 - 80% et 10 -20% respectivement pour les états mixtes GS+MSI et GS+MSII. Cette méthode conduit aux états désignés 60%GS+40%MSI et 80%GS+20%MSI dont les spectres sont présentés sur la figure 43 et les résultats dans le tableau 5. De même, les spectres obtenus des états 80%GS+20%MSII et 90%GS+10%MSII sont présentés sur la figure 44 et les résultats dans le tableau 6. Ces résultats permettent d'observer une diminution de l'intensité des pics (fit en noir) situés aux énergies 7113.47 et 7113.263 eV correspondant respectivement aux états métastables MSI et MSII pour le cas 1 (60%GS+40%MSI et 80%GS+20%MSII). Pour le cas 2 (80%GS+20%MSII et 90%GS+10%MSII), les pics d'énergies 7113.38 et 7112.57eV présentent également une diminution en intensité.

Tableau 5 – Paramètre de déconvolution du Fit des pics pré seuil de l'atome de Fe de l'état GS et des états métastables 60%GS+40%MSI et 80%GS+20%MSII, obtenus après irradiation LASER. * correspond aux énergies fixées de l'état GS dans MSI.

États	Énergie (eV)	Intensité (u. a.)	FWHM	Red- χ^2
(100%GS)	7110.621(0.018)	0.018(0.003)	2.421(0.021)	
$\vec{E} // \vec{a}$	7113.472(0.010)	0.027(0.004)	3.109(0.042)	7.25 * 10 ⁻⁰⁶
	7114.501(0.022)	0.036(0.005)	1.812(0.034)	
60%GS+40%MSI	7110.621*	0.011(0.003)	1.452(0.009)	
	7113.472*	0.016(0.004)	1.865(0.025)	5.21 * 10 ⁻⁰⁶
	7113.471(0.013)	0.043(0.002)	2.167(0.081)	
	7114.501*	0.021(0.003)	1.087(0.019)	
80%GS+20%MSII	7110.621*	0.015(0.003)	1.936(0.033)	
	7113.263(0.025)	0.023(0.001)	1.368(0.032)	
	7113.472*	0.022(0.001)	2.487(0.051)	3.78 * 10 ⁻⁰⁶
	7114.501*	0.029(0.007)	1.449(0.025)	

L'utilisation du XANES pour déterminer l'oxydation électronique des monocristaux anisotropes est difficile. Cependant, il existe certains spectres XANES dont l'orientation est indépendante pour les matériaux cubiques. Les transitions du dipôle électrique vers les états 3d sont interdites mais gagnent en intensité lorsque les orbitales 3d se mélangent avec d'autres orbitales (par exemple 4p) vers lesquelles les transitions sont autorisées. Ce mélange est amélioré pour les faibles symétries de site. Par contre, les transitions quadri-polaires $1s \rightarrow 3d$ sont autorisées bien qu'intrinsèquement beaucoup moins intense. Ils dominent l'intensité aux sites centrosymétriques pour les intensités dipolaires électriques proche de zéro. Ces transitions peuvent dépendre de l'orientation des cristaux et de l'amplitude du signal. Le tableau 7 récapitule les transitions d-d électroniques et les orbitales moléculaires en fonction de leurs énergies.

Le tableau 6 récapitule les différentes intensités des pics ainsi que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) considérant 80% et 90% de GS pour les états MSI et MSII respectivement. La plupart des caractéristiques dérivent des transitions dipolaires électriques et l'intensité du

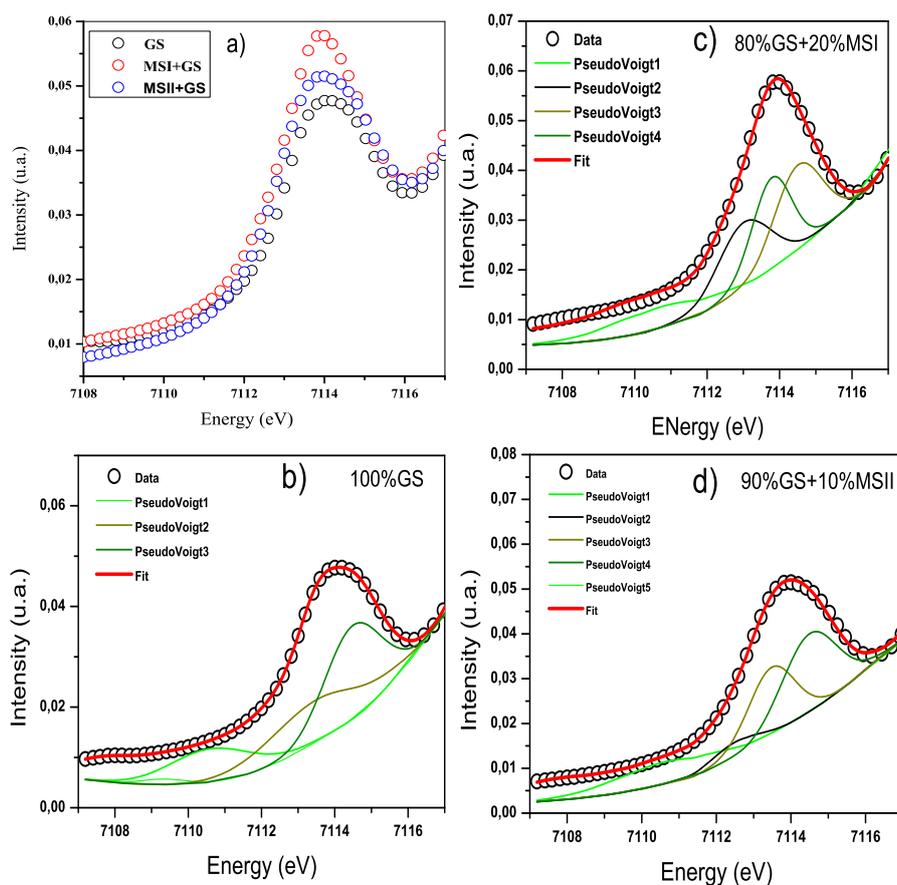


Figure 44 – Fit des prépics A des spectres XANES au seuil K du SNP sous irradiation LASER a) spectres des pics préseuils superposés; b) spectre de 100%GS; c) spectre de l'état 80%GS + 20%MSI; d) spectre de l'état 90%GS+10%MSII.

faisceau de rayon X polarisé par rapport aux axes cristallographiques. Les caractéristiques résultantes de ces différentes transitions sont dues à la distortion de l'échantillon et à l'orientation du faisceau de polarisation.

Les résultats obtenus de cette modélisation des pics pré-seuil considérant les deux cas précédemment décrits (cas 1 et cas 2) ont permis d'observer que les états MSI et MSII pourraient être identifiés par une composante leur caractérisant, les trois autres composantes étant caractéristiques de l'état GS.

Pour le cas 1, les composantes relatives aux états MSI et MSII correspondent respectivement aux pics d'énergie 7113.47 eV et 7113.26 eV. Pour le cas 2, les états MSI et MSII sont caractérisés respectivement par les composantes aux pics d'énergie 7113.38 eV et 7112.57 eV. On peut constater que la différence d'énergie est négligeable lorsqu'on considère le cas 1 et le cas 2. Ces résultats suggèrent qu'après irradiation LASER, 20 à 40% de MSI peuvent être transférés de l'état GS et 10 à 20% de MSII de l'état MSI. Ce qui corrobore avec les résultats de *Schaniel et al.* [18, 19] et *Woike et al.* [23] obtenus par d'autres techniques à l'instar de la spectroscopie optique.

Tableau 6 – Paramètre de déconvolution du Fit des pics pré seuil de l'atome de Fe de l'état GS et des états mixtes métastables 80%GS+20%MSI et 90%GS+10%MSII obtenus sous irradiation LASER. * correspond aux énergies fixées de l'état GS dans MSI

États	Énergie (eV)	Intensité (u. a.)	FWHM	Red- χ^2
(100%GS)	7110.621(0.016)	0.018(0.003)	2.421(0.021)	
$\vec{E} // \vec{a}$	7113.472(0.010)	0.027(0.004)	3.109(0.042)	7.25 * 10 ⁻⁰⁶
	7114.501(0.022)	0.036(0.005)	1.812(0.034)	
80%GS+20%MSI	7110.621*	0.015(0.003)	3.251(0.014)	
	7113.381(0.015)	0.025(0.001)	1.292(0.036)	
	7113.472*	0.022(0.002)	1.249(0.018)	6.91 * 10 ⁻⁰⁶
	7114.501*	0.029(0.003)	1.540(0.041)	
90%GS+10%MSII	7110.621*	0.017(0.003)	3.391(0.035)	
	7112.571(0.017)	0.005(0.001)	1.543(0.021)	
	7113.472*	0.024(0.002)	1.478(0.021)	2.17 * 10 ⁻⁰⁶
	7114.501*	0.032(0.003)	1.731(0.051)	

Tableau 7 – Transitions d-d et Orbitales moléculaires correspondantes.

États	Variations d'Énergie (eV)	Transition électronique [18]	Orbitales moléculaires [18]
GS	2.5	$2b_2 \rightarrow 7e$	$\pi^*(NO)$
	3.95-4.65	$6e \rightarrow 7e$	$\pi^*(NO)$
	4.66	$6e \rightarrow 5a_1$	$3d_{z^2}$
	6.2	$6e \rightarrow 8e$	$\pi^*(CN)$
GS+MSI	1.62	$2b_2 \rightarrow 7e$	$\pi^*(NO)$
	3.10	$6e \rightarrow 7e$	$\pi^*(NO)$
	3.55	$2b_2 \rightarrow 5a_1$	$3d_{z^2}$
GS+MSII	1.78	$a'' \rightarrow a''$	
	2.52	$a' \rightarrow a'$	

3.3.4 Effet de la polarisation du faisceau X sur monocristal de SNP par EXAFS

La figure (45) montre les oscillations EXAFS ($k^2\chi(k)$) et les modules de la transformée de Fourier (TF) des données expérimentales collectées. Il s'agit de la poudre, le monocristal orienté suivant les axes a , b et c ($\vec{E} // \vec{a}$, $\vec{E} // \vec{b}$ et $\vec{E} // \vec{c}$). Ces fonctions sont comparées aux données simulées sans facteurs de polarisation. Globalement, les spectres EXAFS pour toutes les directions de polarisation et le spectre de poudre présentant la même fréquence sont en parfait accord avec le spectre simulé. Cependant, dans les spectres de polarisation parallèle aux axes a et b , on peut clairement observer un épaulement supplémentaire à environ 3 \AA^{-1} ainsi qu'un élargissement dans la gamme $5,5 - 6 \text{ \AA}^{-1}$. Les différences significatives sont aussi relevées dans l'espace réel, telle qu'observées sur la figure (45b). Les pics sont désignés $P1$, $P2$, $P3$ et $P4$ en considérant l'axe des distances à partir de 0 comme référence. Dans une interprétation antérieure faite par Gädeke *et al.* [24], les deux pics intenses $P2$ et $P4$ observés dans tous les spectres correspondraient

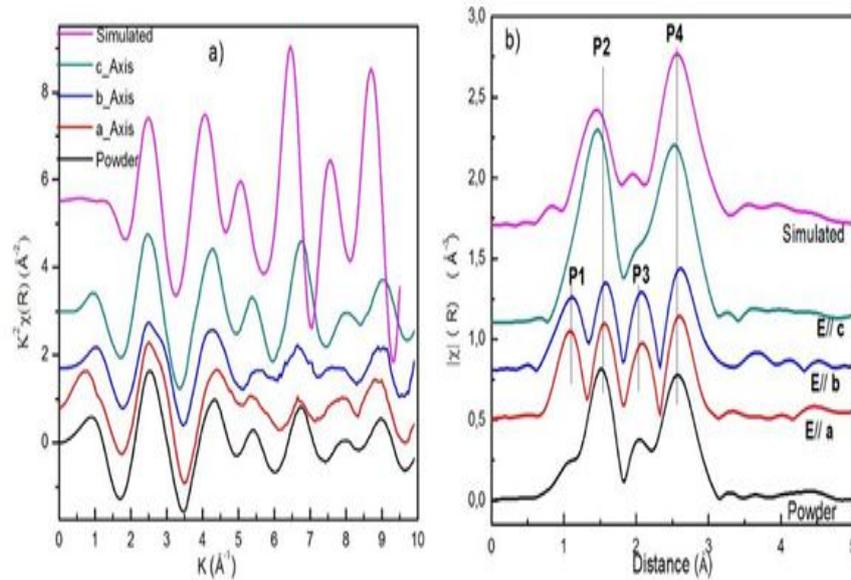


Figure 45 – a) Oscillations EXAFS superposées et b) Fonctions de transformée de Fourier (utilisant une fonction de fenêtre sinusoïdale comme filtre) des données expérimentales SNP collectées sur : la poudre, $\mathbf{E} // \mathbf{a}$ (le long de l'axe a du cristal), $\mathbf{E} // \mathbf{b}$ (le long de l'axe b du cristal), $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ (le long de l'axe c du cristal) et données simulées sans facteurs de polarisation. NB : Le caractère en gras représente les vecteurs.

aux distances Fe-C et Fe-N entre l'atome central Fe et les ligands CN. Ensuite, lorsque le vecteur de polarisation est parallèle à l'axe a ou b du cristal, les spectres de la transformée de Fourier présentent clairement deux pics supplémentaires $P1$ et $P3$ dus à la contribution de diffusion supplémentaire du ligand -NO. Ainsi, les quatre pics résultants pourraient être attribués respectivement aux atomes N, C du ligand CN et O, N du ligand NO .

La figure (46) montre la superposition des données théoriques et expérimentales des oscillations EXAFS et de la transformée de Fourier au seuil K du Fe du SNP dans les deux espaces R (le module ainsi que la partie réelle) et k. Les courbes théoriques sont obtenues par la procédure d'ajustement (fit) des moindres carrés. Les spectres présentés correspondent aux échantillons de poudre, du monocristal polarisé suivant l'axe a ($\vec{E} // \vec{a}$) et l'axe c ($\vec{E} // \vec{c}$). On observe une nette superposition entre les données expérimentales et théoriques. Cette reproduction précise des spectres expérimentaux nous a permis de déter-

miner les paramètres structuraux caractérisant le système SNP. Les résultats quantitatifs relatifs à la valeur E_0 , aux distances interatomiques (R), aux nombres de coordination (CNu) et au facteur Debye-Waller (σ^2) sont présentés dans le tableau (8). Le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 a été fixé à 1 pour toutes les diffusions.

Les paramètres structuraux de l'échantillon $\vec{E} // \vec{b}$ (non rapportés) sont très proches de ceux de l'échantillon $\vec{E} // \vec{a}$. La qualité de l'ajustement (R_{factor}) est donnée pour chaque cas. Les valeurs théoriques de la distance interatomique sont également indiquées à titre de comparaison. Les différences sur les transformées de Fourier des figures (45) et (46) sont dues au type de fenêtre distinct utilisé lors de la transformée de Fourier, respectivement, sinus et Hanning. La ligne bleue sur l'image représente le meilleur ajustement (ligne verte sur le panneau de droite, qui correspond à la partie réelle de la fonction TF). Les résultats sont récapitulés dans le tableau (8). Pour ce fit, nous avons utilisé des monocristaux de haute qualité bien caractérisés par la diffraction des rayons X (non représentés ici). Les nombres de coordination ont été fixés à leur valeur nominale et d'autres ont été laissés libre.

Ce faisant, nous avons pu tester les distances interatomiques théoriques attendues et procédé à une comparaison avec les résultats expérimentaux. Outre l'excellente adéquation entre la théorie et l'expérimentale, nous soulignons que la sensibilité de la technique pour ce système est de l'ordre du centième d'angströms [13], ce qui est un paramètre important à considérer lors de nos futures expériences dédiées aux états métastables du SNP. De plus, nos résultats montrent également une légère distorsion sur l'angle droit du ligand -NO par rapport au plan ab. Notez que la mesure directe de Fe-O est légèrement inférieure à celle obtenue par la mesure du chemin $Fe - N1 - O - N1 - Fe$, respectivement, $(2,8093 \pm 0.0003)\text{\AA}$ et $(2,83 \pm 0.01)\text{\AA}$. Lors du fit de $\vec{E} // \vec{a}$ (et de manière analogue pour $\vec{E} // \vec{b}$, figure 46 gauche et droite), la direction de la polarisation du faisceau par rapport au cristal nous a permis de voir les contributions de toutes les diffusions du système. On s'attendait à voir la liaison azote liée par un oxygène (correspondant au ligand -NO, se trouvant dans le plan ab) ainsi que le carbone dégénéré lié à une contribution d'azote du ligand -CN.

Les calculs FEFF ont montré le poids élevé des trajets de diffusion multiples pour le signal total, ainsi leur prise en compte a considérablement amélioré la qualité de fit (tableau

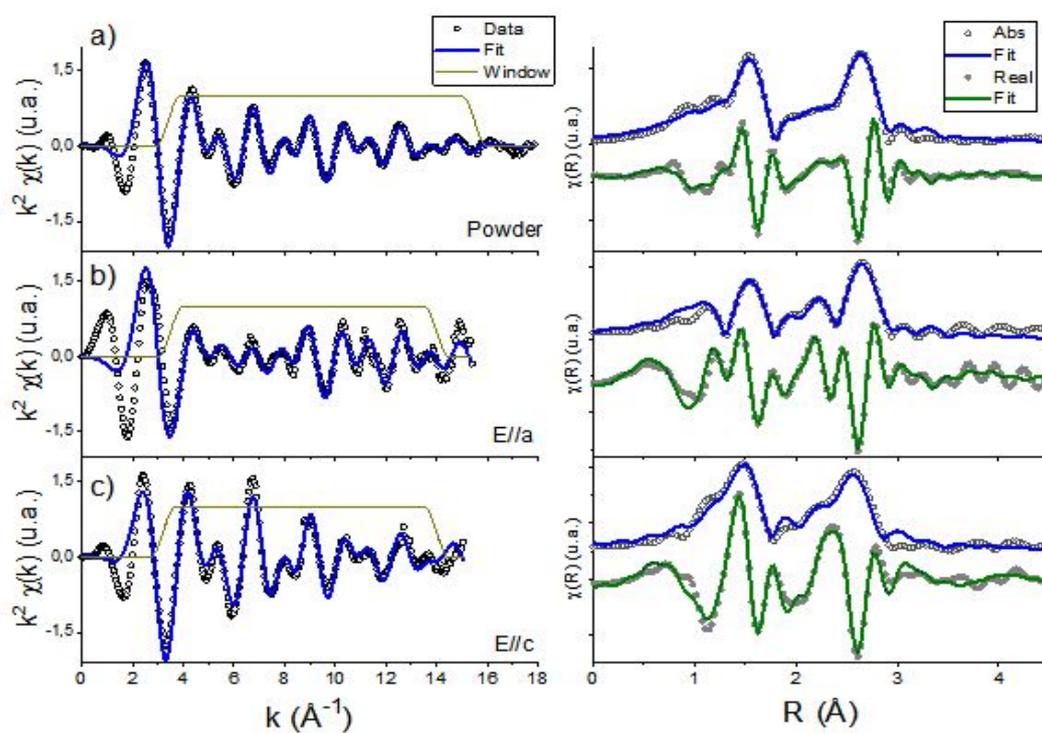


Figure 46 – Signal EXAFS des données expérimentales au seuil K de Fe et le meilleur ajustement dans l'espace k (à gauche) ainsi que la transformée de Fourier dans l'espace R (à droite) pour : l'échantillon de poudre (en haut), $E//a$ (milieu) et $E//c$ (bas). NB : Le caractère en gras représente le vecteur.

Tableau 8 – Paramètres structuraux obtenus au seuil K du Fe correspondant aux échantillons de poudre, monocristaux polarisés suivant l'axe a et c du complexe SNP . R_{eff} est la distance interatomique théorique, $R(\text{Å})$ la distance interatomique expérimentale.

Diffusion	Ligands	CN_u	$R_{eff}(\text{Å})$	$R(\text{Å})$	$\sigma^2(\text{Å})^2$
Powder $R_{factor} = 0.01, \Delta E_0 = 1.6(5)eV$					
N1	-NO	1^f	1.666	1.66(1)	0.005(6)
C	-CN	5^f	1.922	1.93(1)	0.003(6)
O	-NO	1^f	2.809	2.809(3)	0.003(5)
N2	-CN	5^f	3.097	3.08(1)	0.002(4)
$\sim N1 \sim O$	-NO	2^*	2.809	2.83(1)	0.005(5)
$\sim N1 \sim O \sim N1$	-NO	2^*	2.810	2.83(1)	0.005(1)
$\sim C \sim N2$	-CN	10^1	3.097	3.09(2)	0.004(1)
$\sim C \sim N2 \sim C$	-CN	5^1	3.097	3.09(2)	0.003(1)
$\vec{E} // \vec{a}, \Delta E_0 = -2(1)eV$					
N1	-NO	1^f	1.663	1.64(1)	0.006(6)
C1	$-CN_c$	$1.2(2)$	1.913	1.880(9)	0.006(6)
C2	$-CN_{ab}$	$4.8(8)$	1.922	1.96(2)	0.005(3)
O	-NO	1^f	2.809	2.82(1)	0.004(3)
N2	$-CN_c$	$1.2(2)$	3.085	3.089(9)	0.003(3)
N3	$-CN_{ab}$	$4.8(8)$	3.096	3.11(2)	0.001(5)
$\sim N1 \sim O$	-NO	2^f	2.809	2.81(2)	0.001(1)
$\sim N1 \sim O \sim N1$	-NO	1^f	2.810	2.81(2)	0.001(3)
$\sim C1 \sim N2$	$-CN_c$	$4.8(8)^*$	3.085	3.05(1)	0.003(1)
$\sim C1 \sim N2 \sim C1$	$-CN_c$	$1.2(2)^*$	3.085	3.05(1)	0.002(2)
$\sim C2 \sim N3$	$-CN_{ab}$	$4.8(8)^*$	3.096	3.15(4)	0.003(2)
$\vec{E} // \vec{c}, \Delta E_0 = 0.02(1)eV R_{factor} = 0.02$					
C	$-CN_{ab}$	$4.6(4)$	1.922	1.930(7)	0.001(5)
N	$-CN_{ab}$	$4.6(4)$	3.097	3.10(1)	0.003(4)
$\sim C \sim N$	$-CN_{ab}$	$9.2(8)^{f*}$	3.097	3.10(2)	0.003(4)
$\sim C \sim N \sim C$	$-CN_{ab}$	$4.6(4)^{f*}$	3.097	3.10(2)	0.001(3)

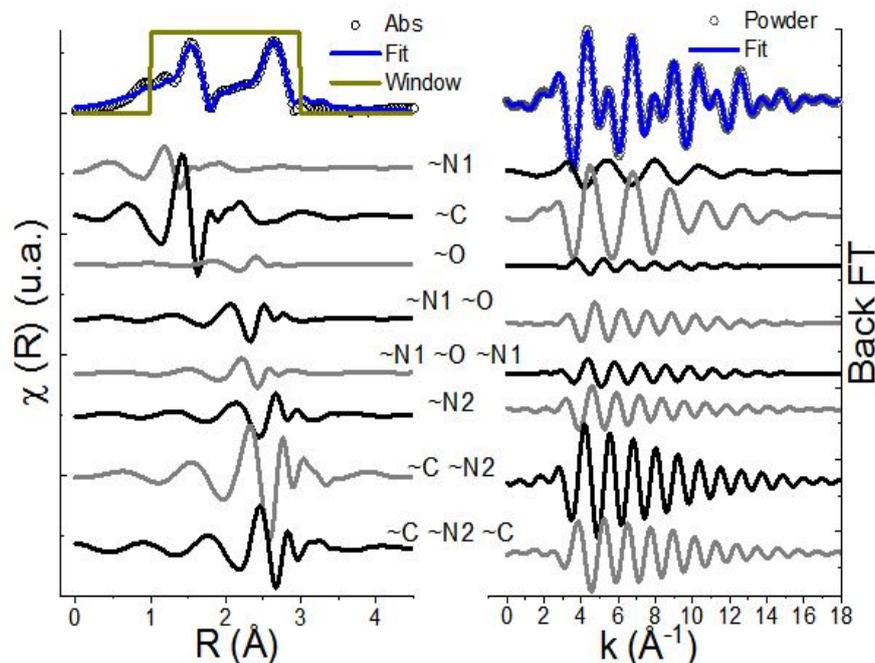


Figure 47 – Contribution individuelle des chemins de diffusion de la transformée de Fourier (gauche) et de l'espace d'onde k des oscillations EXAFS (droite).

8), comme précédemment observé [73]. Pour effectuer la reproduction des données expérimentales et théoriques, nous avons considéré trois liaisons N différentes sur le système : une courte liaison du ligand $-NO$ ($N1$), une plus longue liaison ($N2$) du ligand $-CN$, toutes deux situées sur le plan miroir, et un tiers des ligands $-CN$ qui sont hors plan ($N3$, qui est quadruple dégénéré). Il convient de noter que dans l'alternative $N2$ et $N3$ pourraient être considérés comme une seule contribution, car ils sont très proches en valeur. Car, il est rapporté que la direction $N - C - Fe - N - O$ sur ce cristal est légèrement non linéaire, mais reste dans le plan ab . De plus, il est probable que le cristal n'était pas parfaitement orienté durant les expériences. Pour cela, nous avons effectué l'ajustement en considérant également les contributions de la liaison courte N ($\sim 1,66$), la liaison O ($\sim 2,79$) étant laissé libre pour affiner le nombre de coordination. Par la suite, nous avons contraint le nombre de coordination (CNu) du carbone et de l'azote (du ligand $-CN$) à être les mêmes, comme établi par la symétrie des liaisons.

À partir du tableau (8), nous observons que le nombre de coordination de C et N est légèrement supérieur à la valeur attendue (4), ce qui indique une contribution réelle,

mais de faible valeur du ligand supplémentaire -CN (celui du plan ab). La liaison N courte et la liaison oxygène n'amélioreraient pas la qualité de l'ajustement, au contraire, leur présence rendait l'ajustement très instable. Un autre point à souligner est que la similitude apparente des spectres TF de poudre et \vec{E}/\vec{c} et toute possibilité de mauvaise interprétation qualitative basée sur la position du pic d'intensité soit rapidement rompue lorsque l'on regarde la partie réelle des spectres (lignes vertes sur la figure (46a) et (46c), panneaux de droite). La distinction entre eux signifie que l'origine des pics diffère comme le montrent les résultats du tableau 8. Leur forme finale du spectre n'est qu'une coïncidence. Pour clarifier ce problème, la figure (47) met en évidence les contributions individuelles des chemins de diffusion du modèle à l'ajustement de l'échantillon de poudre. Le panneau de gauche désigne la transformée de Fourier de l'EXAFS dans l'espace R (cercles ouverts), son fit (ligne bleue) et la contribution individuelle de chaque diffusion aux fits (la partie réelle). Il est clairement montré que même si nous avons 4 contributions atomiques différentes (atomes N et C formant le ligand -CN ainsi que O, N du ligand -NO) dans la structure, elles ne peuvent pas être individualisées en un seul pic dans la transformée de Fourier (ni même une convolution). L'intensité du premier pic de la TF est grande (1,6 Å), mais les deux diffusions d'azote contribuent certainement pour ce premier pic ainsi que les diffusions multiples, qui s'étend de 0,5 Å à 3,5 Å. En fait, leur présence domine les termes supérieurs ($R > 2$ Å) sur les TF des données expérimentales. Il est intéressant de noter que la présence de multi-chemins de diffusion contribue à renforcer la stabilité du modèle proposé et à soutenir la véracité des résultats de la superposition des données expérimentales et théoriques.

En résumé, nos résultats EXAFS montrent une grande conformité avec la structure attendue et nous avons pu décrire la structure en détail par exemple la présence de 3 contributions de N différentes sur \vec{E}/\vec{a} . D'autre part, cette description complète avec une importance particulière de l'inclusion des pics multi-diffusion et de leur influence dans la transformée de Fourier de l'EXAFS est fondamentale pour mettre à jour l'interprétation donnée par Gädeke *et al.* [24]. Ces derniers attribuaient tous les pics individuels à des contributions atomiques de diffusion simple. Comme notre analyse le montre clairement, cette interprétation simpliste est inadéquate et pourrait même conduire à de fausses conclusions si elle est considérée comme telle. Notre étude vient alors clarifier la structure

du SNP et améliorer le modèle théorique montrant ainsi l'apport de la spectroscopie des rayons X pour l'étude de tels composés.

3.3.5 Environnement local par EXAFS des états métastables MSI et MSII du SNP obtenus par irradiation LASER

La figure 48a présente les oscillations EXAFS du SNP mesuré au seuil K du Fe dans le SNP. L'échantillon a été refroidi à 77 K et irradié avec du LASER pour obtenir les états métastables MSI et MSII. Les oscillations EXAFS sont clairement observées jusqu'à 12 \AA^{-1} . On note un épaulement supplémentaire à environ 3 \AA^{-1} ainsi qu'un élargissement des oscillations dans la gamme de $6 \text{ à } 8 \text{ \AA}^{-1}$ pouvant traduire la représentation des ondes rétrodiffusées dû à des diffusions multiples. La figure 48b représente les spectres de la transformée de Fourier au seuil K du SNP à 77K. Ces spectres présentent la même fréquence tant pour l'état fondamental GS que pour les états métastables MSI et MSII. Ce qui est en accord avec les pics des spectres de Gädeke *et al.* [24] présentés suivant l'axe cristallographique a . On observe également deux pics résolus de forte intensité et deux pics moins résolus pouvant ainsi traduire la forte contribution des diffusions multiples des ligands -NO et -CN. Nous rapellons que la polarisation des rayons X s'effectuait suivant l'axe a du cristal et l'irradiation LASER suivant l'axe c . Comme observé par Gädeke *et al.* [21], l'axe a du cristal présente quatre pics du spectre de la transformée de Fourier.

Ces pics résultants seraient attribués respectivement [14] aux atomes N, C du ligand CN et O, N du ligand NO. Une reproduction précise des spectres expérimentaux nous a permis de déterminer les paramètres structuraux caractérisant le système étudié. Les résultats quantitatifs relatifs à la valeur E_0 , aux distances interatomiques (R), aux nombres de coordination (CN_u) et au facteur Debye-Waller (σ^2) sont présentés dans le tableau 9. Lors du fit de l'état fondamental GS et les états mixtes métastables GS+MSI et GS+MSII, on s'attend à voir la liaison azote courte liée par un oxygène (correspondant au ligand -NO, se trouvant dans le plan ab) ainsi que le carbone dégénéré quadruple lié à une contribution d'azote plus longue du ligand -CN (hors du plan) comme précédemment décrit lors de la polarisation des axes cristallographiques. La modélisation EXAFS des états mixtes métastables GS+MSI et GS+MSII a été menée en exploitant les fichiers input des

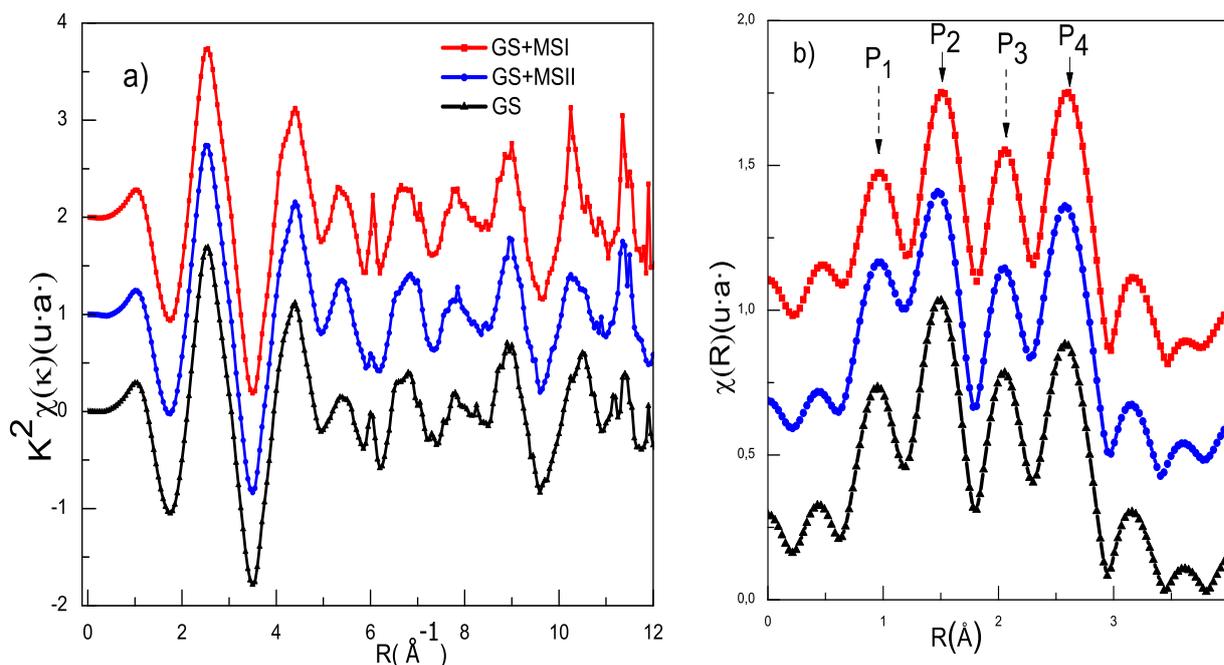


Figure 48 – Signal EXAFS des données expérimentales et transformée de Fourier au seuil K du Fe dans le SNP orienté suivant l’axe a : l’état fondamental (GS) (en noir), l’état métastable GS+MSI (en rouge) et l’état métastable GS+MSII (en bleu).

structures conçues à 60% de GS pour l’état GS+MSI et 80% de GS pour l’état GS+MSII. Ces fichiers décrivent la position cristallographique des atomes et les paramètres de mailles du composé étudié.

Nos résultats montrent également la légère distorsion sur l’angle droit de la branche -NO par rapport au plan ab . La mesure directe de Fe - O dont les contributions de deux atomes d’oxygène de distances interatomiques respective $(1,904 \pm 0.003)\text{Å}$ et $(2,963 \pm 0.001)\text{Å}$, est légèrement inférieure à celle correspondant au chemin de multidiffusion $Fe - N1 - O - N1 - Fe$. En réalité, ces valeurs ne sont pas les mêmes. Ce qui est particulièrement important pour notre description du système puisque les chemins de multidiffusions jouent un rôle important sur la forme globale des spectres, comme nous l’avons discuté plutôt. De plus, nous avons essayé un ajustement en fixant $N2 = N3$ et nous avons obtenu la même valeur R_{factor} (0,0152). Suite à cet argument, nous avons également proposé deux contributions distinctes du carbone pour notre modèle, l’une liée au ligand -CN dans le plan ab (C1) et l’autre lié au carbone issu des diffusions hors plan (C2), qui doit être

quadruple dégénéré. Sur ce dernier, le nombre de coordination a également été contraint d'être le double de celui de l'axe c , c'est-à-dire $C2 = 2 * C1$.

La structure cristalline du SNP est générée par le code FEFF6 [91, 92] à partir des données cristallographiques. Au regard des résultats obtenus, nous pouvons dire que la procédure de fit et l'analyse des données EXAFS ont été faites avec succès au moyen du logiciel Artemis [91, 92]. Le fit des couches de coordination a été élaboré par la méthode des moindres carrés utilisant les données expérimentales et théoriques comme paramètres d'entrée. Les données expérimentales (cercle ouvert) et le fit (ligne bleue) de chaque état pour les oscillations EXAFS (panneau a) et la transformée de Fourier (panneau b) sont présentés sur la figure 49. Le spectre théorique basé sur la structure du complexe SNP a été généré par le logiciel FEFF6 [91–93] en vue de calculer l'amplitude et la phase du signal EXAFS lesquels sont nécessaires dans la procédure du fitting du spectre expérimental. La justesse et la qualité du fit sont estimées à travers les paramètres R_{factor} et χ^2 respectivement donnés par les équations 3.1 et 3.2 [94] :

$$R_{factor} = \frac{[\sum (K^2\chi(k)_{exp})^2 - (K^2\chi(k)_{cal})^2]}{(K^2\chi(k)_{exp})^2}, \quad (3.1)$$

où $(K^2\chi(k)_{exp})$ et $(K^2\chi(k)_{cal})$ sont respectivement les oscillations EXAFS expérimentales et calculées pondérées de K^2 ;

$$\chi_{FT}^2 = \frac{N_{ind}}{(N_{ind} - p)n} \sum_{i=1}^N (\| FT \|_{exp_i} - \| FT \|_{calc_i})^2, \quad (3.2)$$

où $N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}$ est le nombre de paramètres indépendants, p le nombre de paramètres libres, n le nombre de points de données fittés et $\| FT \|_{exp_i}$ et $(\| FT \|_{calc_i})$ sont respectivement les modules de la transformée de Fourier des données expérimentales et théoriques.

Tous ces chemins de diffusions simples et multiples évalués par le code FEFF6 [91, 92] sont présentés dans le tableau 9 pour les distances interatomiques allant jusqu'à 4 Å. Les chemins de diffusions simples et multiples sont utilisés dans la procédure du fitting. La distance interatomique déterminée par EXAFS est donnée par l'équation 3.3 :

$$R = R_{eff} + \Delta R, \quad (3.3)$$

où R_{eff} est la distance théorique approximative estimée par le code FEFF6 [91, 92]. ΔR est la variation de distance déterminée par le logiciel durant le fit.

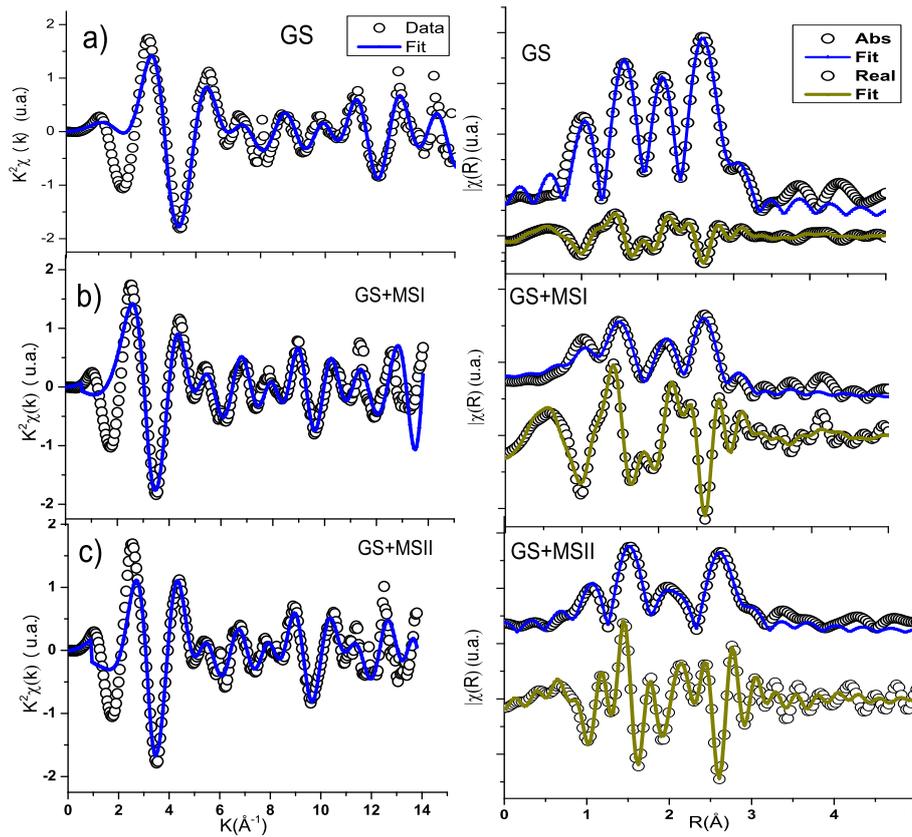


Figure 49 – Signal EXAFS des données expérimentales au seuil K du Fe et ajustement dans l'espace k (à gauche) ainsi que la transformée de Fourier, c'est-à-dire dans l'espace R (à droite) pour l'échantillon de l'état fondamental (GS) (a), l'état métastable GS+MSI (b) et l'état métastable GS+MSII (c) tous polarisés suivant l'axe a du cristal.

Le nombre de coordination pour certains états, la distance interatomique et le facteur de Debye-Waller sont directement évalués par EXAFS et ont été laissés libres pour certains atomes et fixe pour d'autres lors de la procédure de fitting. La diffusion simple lors de ce fit traduit le trajet aller et retour de l'onde diffusée décrivant la propagation de l'onde sortant de l'atome absorbeur et se dirigeant vers l'atome diffuseur. L'ensemble de ces diffusions et la position de ces atomes ont permis de reproduire le fit des spectres de l'état fondamental GS et des états métastables MSI et MSII.

Ces diffusions font intervenir dans l'état fondamental GS les atomes d'azote (N4.1), (C1.1), (N1) de nombre de coordination fixé à 1, 2 et 5 respectivement. Tandis que la diffusion triangulaire dans le cas présent décrit le fait que l'onde sortant de l'atome absorbeur (Fe) est diffusé par un atome voisin (N4) vers un autre atome voisin (O1.1) avant que ce dernier ne le renvoie vers l'atome absorbeur. Dans l'état métastable MSI, la diffusion simple quant à elle fait intervenir plutôt les atomes O1, C1 de nombre de coordination fixé à 1 et 2 respectivement. L'atome N1 est laissé libre et le résultat obtenu est 6.3 ± 0.3 . La diffusion triangulaire par rapport à l'atome central (Fe) fait intervenir les atomes ($\sim C1 \sim N1$), ($\sim O1 \sim N4$) de dégénérescence fixé aux valeurs 6 et 3 respectivement. Dans l'état MSII les atomes O1, C1, interviennent comme dans l'état métastable MSI pour les diffusions simples de nombre de coordination fixé à 2, 5 respectivement. L'atome N1 est laissé libre. Concernant les diffusion de chemin multiple, les atomes intervenant par rapport à l'atome central (Fe) sont ($\sim O1 \sim N4$), ($\sim C1 \sim N1$) de dégénérescences fixées à 2, 6 respectivement. Par contre, les dégénérescences des chemins $\sim C1 \sim N1 \sim C1$ et $\sim N1 \sim O1 \sim N1$ ont été laissées libres et les résultats obtenus sont 4.2 ± 1.5 et 2.0 ± 0.5 respectivement. Sur la figure 49, on observe une parfaite reproduction des oscillations EXAFS et de la transformée de Fourier, permettant de déterminer au préalable des paramètres structuraux. Au regard des résultats du tableau 9, on constate une légère contraction des valeurs de la distance interatomique R obtenues comparées à celles données par R_{eff} [91, 92]. L'écart entre ces résultats et ceux obtenus en diffraction est d'environ 0.02 \AA [16]. Cette différence étant négligeable, peut prouver la fiabilité de notre méthode de traitement des données EXAFS. Ces résultats sont en accord avec celles obtenues par Carducci *et al.* [16]. Les valeurs obtenues de R_{factor} varient entre 0.015 et 0.019 (tableau 9) justifiant le degré de fiabilité de nos résultats. Cependant, on peut relever un écart entre

nos résultats et ceux des auteurs précédemment cités. Ceci peut se justifier par le fait que la précision sur les valeurs obtenues dépend de la corrélation entre la distance interatomique et le facteur de Debye-Waller d'une part. D'autre part, cela peut être lié à la diversité des échantillons, aux différentes méthodes de préparation de ces échantillons et à la collecte des données expérimentales ou probablement aux erreurs dues à l'expérimentation. Il est aussi à noter que le traitement EXAFS ne prend en compte que la contribution liée aux déplacements relatifs des atomes dans la direction parallèle. La contribution relative à la direction perpendiculaire étant négligée. Les nombres de coordination des atomes de carbone ou d'azote des ligands -CN sont acceptables compte tenu des incertitudes et les valeurs relativement plus élevées pouvant provenir d'une certaine corrélation avec d'autres paramètres, par exemple C1 a sa valeur de corrélation la plus élevée égale à 0,55 avec ΔE_0 .

En effet, le paramètre ΔE_0 sur l'ajustement de l'état mixte métastable GS+MSI est celui qui présente l'incertitude la plus élevée par rapport aux autres ajustements. Les contributions -N1 et O proviennent exclusivement du ligand -NO et doivent toujours être égales à 1. Pour cette raison, nous avons conservé des numéros de coordination fixes de ces deux composants. De plus, nous avons effectué l'ajustement en considérant également les contributions de la liaison courte O ($\sim 1,715$), la liaison C ($\sim 1,933$) restant libre pour affiner tout le nombre de coordination. En fait, nous avons contraint CNu du carbone et de l'azote (du ligand -CN) à être les mêmes, comme établi par la symétrie des liaisons.

À partir du tableau 9, nous observons que le nombre de coordination de C et N est légèrement supérieur à la valeur attendue (4), ce qui indique une contribution réelle, mais faible, du ligand supplémentaire -CN (celui du plan ab). La liaison N courte et la liaison oxygène n'amélioreraient pas la qualité de l'ajustement, au contraire, leur présence rendait l'ajustement très instable. Ces résultats suggèrent que la linéarité de la branche N-C-Fe-N-O est effectivement très proche de 180° .

S'agissant des états GS et métastables mixtes GS+MSI et GS+MSII obtenus par irradiation LASER, nos résultats ont permis de décrire la structure locale autour de l'atome Fe. Dans l'état GS, la structure locale autour de Fe est caractérisée par trois coordinences. La première contient 5 atomes de carbone C1 situé à la distance de 1.93 \AA , 1 atome d'azote N4 du ligand NO et 5 autres N1 du ligand CN situés respectivement à 1.67 \AA et 3.1 \AA . Par rapport à l'atome central, le chemin de diffusion multiple ($\sim N4 \sim O1.1$) du ligand $\sim NO$

Tableau 9 – Paramètres structuraux obtenus au seuil K Fe du complexe SNP de l'état fondamental GS et des états métastables GS+MSI et GS+MSII. R_{ref} signifie distance interatomique théorique. Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes, l'exposant f représente le paramètre fixé pendant l'ajustement et le symbole * correspond aux dégénérescences des chemins de multidiffusion au lieu du nombre de coordination lui même.

Diffusion	Ligands	CN_u	R_{eff} (Å)	R (Å)	σ^2 (Å) ²
GS			$R_{factor} = 0.015$		$\Delta E_0 = 0.9eV$
~ N4.1	-NO	1^f	1.666	1.665 ± 0.042	0.004 ± 0.001
~ C1.1	-CN	5^f	1.934	1.924 ± 0.027	0.004 ± 0.002
~ N4 ~ O1.1	-NO	(0.8 ± 0.1)	2.798	2.805 ± 0.051	0.008 ± 0.003
~ N1	-CN	5^f	3.094	3.066 ± 0.150	0.004 ± 0.001
~ C1 ~ N1.1	-NO	6^*	3.089	3.107 ± 0.147	0.005 ± 0.001
GS+MSI	$\vec{E} // \vec{a}$		$R_{factor}=0.019$		$\Delta E_0 = 0.9(4)eV$
N4	-CN	1^f	1.666	1.673 ± 0.054	0.005 ± 0.001
O1	-ON	0.43 ± 0.04	1.716	1.786 ± 0.029	0.006 ± 0.002
C1	-CN	2^f	1.934	1.920 ± 0.036	0.005 ± 0.002
N1	-CN	5^f	3.094	3.173 ± 0.120	0.005 ± 0.002
~ C1 ~ N1	-CN	6^*	3.089	3.109 ± 0.004	0.004 ± 0.001
~ O1 ~ N4	-ON	1.8 ± 0.1	2.854	2.860 ± 0.021	0.007 ± 0.002
~ N4 ~ O1.1	-NO	0.8^f	2.798	2.834 ± 0.012	0.003 ± 0.001
GS+MSII			$R_{factor} = 0.013$		$\Delta E_0 = 0.95eV$
N4	-ON	1^f	1.666	1.648 ± 0.014	0.004 ± 0.001
C1	-CN	5^f	1.934	1.926 ± 0.030	0.006 ± 0.002
O1	-ON	0.25 ± 0.01	1.716	1.743 ± 0.019	0.009 ± 0.004
O1 ~ N4	-CN	0.95 ± 0.01	2.854	3.017 ± 0.044	0.007 ± 0.002
C1 ~ N1	-CN	6^*	3.088	3.042 ± 0.067	0.086 ± 0.005
N1	-CN	3.1 ± 0.2	3.110	3.091 ± 0.048	0.004 ± 0.006
~ C1 ~ N1 ~ C1	-ON	$(4.2 \pm 1.5)^*$	3.114	3.102 ± 0.018	0.038 ± 0.003
~ N1 ~ O1 ~ N1	-ON	$(2.0 \pm 0.5)^*$	3.193	3.088 ± 0.012	0.014 ± 0.003

Tableau 10 – Distances interatomiques obtenues au seuil K Fe du complexe SNP de l'état fondamental GS et des états métastables MSI et MSII comparées à celle tirées de la littérature (CT : Ce Travail.)

Atomes	Distance	GS		GS+MSI		GS+MSII	
		CT	[16]	CT	[16]	CT	[16]
		XAS	XRD	XAS	XRD	XAS	XRD
N4	Fe-N4	1.665(4)	1.666(7)	1.673(2)	-	1.648	1.893(19)
O1	Fe-O1	-	-	1.786(3)	1.715(5)	1.743(12)	2.067(15)
C1	Fe-C1	1.924(2)	1.926(9)	1.920(4)	1.926(6)	1.938(4)	1.820(13)
C2	Fe-C2	-	1.931(6)	-	1.940(4)	-	1.938(8)
C3	Fe-C2	-	1.940(6)	-	1.947(4)	-	1.958(8)
N1	Fe-N1	3.066(1)	-	3.173(2)	-	3.241(6)	-

est laissé libre et le resultat obtenus 0.8 ± 0.1 . Les états mixtes GS+MSI et GS+MSII sont aussi caractérisés par trois coordinences. A savoir : Celles ayant respectivement pour GS+MSI et GS+MSII 0.43 et 0.25 atomes d'oxygène O1 du ligand ON situés à 1.78 Å et 1.74 Å, Celles ayant 5 atomes de carbone C1 du ligand CN à 1.92 Å pour l'état mixtes GS+MSI et GS+MSII respectivement, celle contenant 5 et 3.1 atomes d'azote N1 du ligand CN à des distance 3.17 Å et 3.24 Å respectivement. Il ressort de ces résultats que, l'atat fondamental soumis à l'irradiation LASER rend la contribution de l'atome d'oxygène inexistante suggérant que ce dernier pourrait intervenir lors du transfert des états métastables. Ce qui peut être soutenu par la présence des coordinences relatifs à l'atome d'oxygène dans les états métastables. Il faut rappeler que la reproduction des spectres EXAFS de l'état GS utilisant l'atome d'oxygène n'a pas été concluant contrairement à celle des états GS+MSI et GS+MSII. De plus, les résultats des travaux de Tchana *et al.* [13] et Gädeke *et al.* [24] revelaient la contribution de l'atome d'oxygène sur les échantillons de poudre et des monocristaux de SNP. Le tableau 10 présente une comparaison des résultats issus de la diffraction des rayons X (XRD) [16] à celle de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) (Ce Travail). On peut observer que l'atome d'azote N4 est identifié par les technique XAS et XRD dans l'état GS et non dans l'état GS+MSI.

L'atome d'oxygène O1 est complètement dans l'état GS pour les deux techniques. Il est aussi à noter que les atomes C2 et C3 présentés dans les trois états par la technique XRD n'ont pas été retrouvés par XAS. Par contre, l'atome N1 identifié par XAS ne l'a pas été par XRD. En résumé, ces résultats sont en bon accord pour les atomes retrouvés dans les deux techniques. Cependant, les différences observées indiquent bien la complémentarité de ces deux techniques. L'exploitation simultanée des deux techniques permettra d'accéder entièrement à la repartition structurale des atomes dans les complexes photocommutables à l'instar du SNP.

3.4 Conclusion

Après avoir reproduit les spectres expérimentaux XAS à partir des données théoriques, nous avons obtenu des résultats permettant de décrire la structure locale autour de l'atome absorbeur (Fe) dans le SNP. Il ressort de ce travail que l'absorption de la lumière est plus intense dans les directions $b'(0,1,2.5)$, $b(0,1,1)$, $c'(1,0,2.5)$, et $c(1,0,1)$. Considérant l'atome de Fe comme atome central (atome de cœur), ce dernier est entouré des atomes C et N du ligand CN situés à des distances 1.937 Å, 3.155 Å et des atomes N et O du ligand NO situés à des distances 1.712 Å et 2.845 Å pour l'échantillon de poudre. Selon les axes a et b du cristal, les atomes C et N du ligand CN sont situés à des distances 1.895 Å, 3.213 Å et les atomes N et O du ligand NO sont situés à des 1.639 Å et 2.851 Å de l'atome Fe. Selon l'axe c du cristal, les atomes C et N du ligand CN sont distants de 1.938 Å, 3.172 Å et les atomes N et O du ligand NO sont distants de 1.738 Å et 2.847 Å de l'atome Fe d'une part.

D'autre part, il ressort clairement qu'après l'irradiation sous LASER, les oscillations EXAFS sont clairement observées jusqu'à 12 \AA^{-1} . Ces spectres présentent la même fréquence tant pour l'état fondamental GS que pour les états métastables mixtes GS+MSI et GS+MSII. Dans l'état GS soumis à l'irradiation LASER, l'atome de Fe est entouré de 1 atome d'azote N4.1 plus 5 atomes d'azote N1 situés respectivement à 1,67 Å et 3.01 Å et de 2 atomes fixes de carbone C1 situés à 1.92 Å. L'état GS+MSI en ce qui le concerne contient autour de Fe 0.43 atome d'oxygène O1 situé à 1,78 Å, de 2 atomes de carbone C1 situés à 1.93 Å et 5 atomes d'azote N1 à 3.17 Å. L'état MSII quant à lui contient autour

de Fe 0.25 atomes d'oxygène O1 à 1.74 Å, 5 atomes de carbone C1 à 1.93 Å et 3,1 atomes d'azote N1 à 3.09 Å. Ces résultats indiquent une différence au niveau de la structure locale autour de Fe dans les différents états GS, GS+MSI et GS+MSII en particulier, la contribution de l'atome d'oxygène qui n'affecte que les états métastables MSI et MSII

Conclusion générale

Dans ce projet intitulé **L'apport de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'étude des composés moléculaires photocommutables**, nous avons montré l'utilité de la technique EXAFS dans la caractérisation structurale de ce type de matériaux. Les notions de base sur le rayonnement X et celles de l'interaction rayonnement-matière ont été présentées. Il ressort que, suivant la nature de l'interaction (particules chargées-matière, neutron-matière et photon-matière) et selon le type de l'évènement qui se produit on peut distinguer : l'ionisation, l'excitation, les diffusions (élastiques et inélastiques), l'effet photoélectrique et la création de paires positron-électron. La théorie de l'EXAFS a été établie à partir des hypothèses des approximations semi-classiques, de rétrodiffusion et de l'onde plane et des diffusions inélastiques dans le système. Selon l'approche semi-classique, l'électron a une énergie cinétique suffisamment grande pour être considéré comme libre. Dans l'approximation de rétrodiffusion et de l'onde plane, la fonction d'onde associée au photoélectron lorsqu'il est éjecté de l'atome absorbeur et se dirige vers l'atome diffuseur est de la forme de Hankel. Ce photoélectron subit un déphasage qui est dû à son interaction coulombienne avec l'atome absorbeur. Selon l'hypothèse des diffusions inélastiques, l'amplitude de diffusion est réduite par un facteur de décroissance exponentielle et l'amplitude EXAFS est diminuée par un facteur S_0^2 . Nous utilisons l'EXAFS pour la caractérisation du composé nitroprussiate de sodium (SNP). Le SNP est un composé chimique de formule moléculaire $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ qui apparaît sous la forme d'un solide rouge cristallisé très soluble dans l'eau et l'éthanol. Il est utilisé pour le traitement des crises d'hypertension réfractaires et pour la prise en charge des insuffisances cardiaques aiguës.

Les matériels et les méthodes utilisés en vue de la caractérisation du SNP ont été présentés. Les tubes conventionnels (tube Crookes ou de Coolidge) produisent des rayons

X suite à une excitation d'une cible métallique (anode) par des électrons provenant de la cathode. Le principe de production d'un rayonnement synchrotron est le suivant : les électrons sont générés et accélérés dans un accélérateur linéaire appelé linac ; ces électrons passent ensuite dans un accélérateur circulaire appelé booster où les aimants de courbure leur imposent une trajectoire circulaire ; Le booster les accélère par un champ électrique résonnant ; ils sont ensuite déviés dans l'anneau de stockage où ils vont perdre de l'énergie à chaque tour sous forme de rayonnement synchrotron qui sera collecté dans les lignes de lumière. L'acquisition des données expérimentales au seuil K du Fe dans le nitroprussiate de sodium a été faite sur la ligne XAFS du centre du rayonnement synchrotron ELETTRA à Trieste en Italie. L'analyse des spectres d'absorption issus de ces données expérimentales comporte différentes étapes. Ces étapes consistent en la normalisation du spectre, l'extraction des oscillations EXAFS et de la transformée de Fourier suivi du fitting du spectre expérimental de la TF. Les données expérimentales XAS ont été collectés au seuil K du Fe dans les échantillons de SNP correspondant à la poudre, aux monocristaux polarisés suivant les axes cristallographique a, b, et c, aux monocristaux polarisés suivant l'axe cristallographique a et irradiés par LASER pour accéder aux états métastables MSI et MSII.

Les logiciels ATHENA et ARTEMIS ont été utilisés pour le traitement des données expérimentales afin d'obtenir les informations sur la distance interatomique, le nombre de coordination et le facteur de Debye-Waller permettant de décrire l'environnement local de Fe dans le SNP. Il ressort que pour le cristal SNP taillé suivant l'axe a ou b, on obtient un spectre expérimental avec des pics peu intenses et moins épaulés que le spectre expérimental obtenu suivant la direction cristallographique c. Pour le cristal de SNP taillé suivant l'axe c, on obtient une légère variation des distances des liaisons atomiques. La polarisation suivant l'axe a ou b permet d'obtenir autour de l'atome absorbeur Fe des atomes C et N du ligand CN situés à des distances 1.895 Å et 3.213 Å, et N et O du ligand NO situés à des distances 1.639 Å et 2.851 Å. S'agissant de l'axe c, on a les atomes C et N du ligand CN distants de 1.938 Å et 3.172 Å, et les N et O du ligand NO distants de 1.738 Å et 2.847 Å autour de l'atome Fe.

S'agissant des états GS et métastables GS+MSI et GS+MSII obtenus par irradiation LASER, nos résultats ont permis de décrire la structure locale autour de l'atome Fe. Dans

l'état GS, la structure locale autour de Fe est caractérisée par trois configurations. La première contient 2 atomes de carbone C1 situé à la distance de 1.92 Å, 1 atome d'azote N4 et 5 autres N1 du ligand NO situés respectivement à 1.67 Å et 3.1 Å. Les états GS+MSI et GS+MSII sont aussi caractérisés par trois configurations. A savoir : Les configurations ayant respectivement pour GS+MSI et GS+MSII 0.43 et 0.25 atomes d'oxygène O1 du ligand ON situés à 1.79 Å et 1.74 Å, celles ayant respectivement 2 et 5 atomes de carbone C1 du ligand CN à 1.92 Å et 1.93 Å, celles contenant 5 et 3.1 atomes d'azote N1 du ligand CN à des distance 3.17 Å et 3.09 Å respectivement. En somme, ces résultats sont en parfait accord avec ceux tirés de la littérature démontrant une contribution considérable de la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X quand à l'étude des composés photocommutables tels que le SNP.

Puisque ce travail nous a permis d'évaluer l'apport de la spectroscopie XAS dans l'étude des composés moléculaires photocommutables et a clairement permis d'investiguer les propriétés électroniques et structurales de l'atome absorbeur, il sera question d'étendre ce travail sur d'autres composés photocommutables de même nature à l'instar des composés du Ruthenium $[RuCl(py)_4(NO)][PF_6]_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. De plus, l'utilisation simultanée des technique XAS et XRD sont envisageables pour l'exploration de la repartition structurale des atomes dans de tels composés.

Bibliographie

- [1] A. C. Crombie, *Histoire de la Science de Saint augustin à Galilée*, (Paris :PUF,1959).
- [2] M. Saillard, *Notes sur l'histoire de la spectroscopie*43, (route de Dissignac, 44600St-Nazaire) LE PROBLEME POSE PAR LA RAIE JAUNE DU SODIUM
- [3] [http ://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon X](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X).
- [4] A. Jeroen, V. Bokhoven, C. Lamberti, 2016 *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy : Theory and Applications*, Chichester, Wiley, , **890** (ISBN 978-1-118-84423-6, OCLC 908287071, lire en ligne [archive])
- [5] H. Fricke, 1920 *phys. Rev. B the K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium* **16** 202.
- [6] G. Hertz, *Zeit. Physik*, 1920 *EXAFS Spectroscopy Techniques and applications* **19** 3.
- [7] R. L. Kröning, *Zeit. Physik*, 1931 *Anomalous X-Ray Scattering* **70** 317.
- [8] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204-1207.
- [9] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, 1981 *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769-806.
- [10] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-ray Absorption : Principles and Application Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (Wiley, New York, 1988).
- [11] A.Jeroen, V. Bokhoven, C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy : Theory and Applications*, Chichester, Wiley, mars 2016 890 p. (ISBN 978-1-118-84423-6, OCLC 908287071,
- [12] J. Yano, K. Yachandra 2009 *X-ray absorption spectroscopy* , *Photosynthesis Research*, **102**, nos 2-3 décembre (ISSN 0166-8595 et 1573-5079, DOI 10.1007/s11120-009-9473-8,

- [13] D. Tchana Kamgne, B.Thiodjio Sendja, D. Oliveira de Souza, D. Schaniel, G. Aquilanti, 2021 *An experimental XAS and ab initio approach to describe the electronic and local structure of sodium nitroprussiate single crystals* *Journal of Molecular Structure* **1245** 131119
- [14] D. Schaniel, J. Schefer, B. Delley, M. Imlau, Th Woike, 2002 *Light-induced absorption changes by excitation of metastable states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2\text{H}_2\text{O}$ single crystals*, *Phys. Rev. B* **66** 085103-085110.
- [15] P. Coppens, I. Novozhilva, A. Kovalevsky, 2002 *Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes* *Chem. Rev.* **102** 861-883.
- [16] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, 1997 *Diffraction studies of photoexcited crystals : metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside*, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 2669-2678.
- [17] B. Delley, J. Schefer, Th. Woike, 1997 *Giant lifetimes of optically excited states and the elusive structure of sodiumnitroprusside*, *J. Chem. Phys.* **107** 10067-10074.
- [18] D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, 2005 *Structure of the light-induced metastable state SII in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2\text{H}_2\text{O}$* , *Phys. Rev. B* **71** x 174112-174117.
- [19] D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, K. W. Krämer, H. U. Güdel, 2006 *Neutron diffraction shows a photoinduced isonitrosyl linkage isomer in the metastable state SI of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2\text{D}_2\text{O}$* , *Phys. Rev. B* **73** 174108-5.
- [20] D. Schaniel, M. Nicoul, Th. Woike, 2010 *Ultrafast reversible ligand isomerization in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 9029-9033.
- [21] G. Galle, M. Nicoul, Th. Woike, D. Schaniel, E. Freysz, 2012 *Unraveling the mechanism of NO ligand photoisomerization by time-resolved infrared spectroscopy*, *Chem. Phys. Lett.* **552**, 64.
- [22] D. Schaniel, M. Imlau, T. Weisemoeller, Th. Woike, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, 2007 *Photoinduced Nitrosyl Linkage Isomers Uncover a Variety of Unconventional Photorefractive Media*, *Adv. Mater.* **19** 723-727, doi :10.1002/adma. 200601378.
- [23] Th. Woike, W. Krasser, H. Zöllner, W. Kirchner, S. Haussühl, 1993 *Population dynamics of the two light-induced metastable states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals*, *Z. Phys. D* **25** 351-356.

- [24] W. Gädeke, E. E. Koch, G. Drager, R. Frahm, V. Saile, 1988 *Electronic structure and local geometry of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]2\text{H}_2\text{O}$ single crystals investigated by polarization-dependent x-ray absorption spectroscopy*, *Chem. Phys.* **124** 113-119 .
- [25] S. Nanba, D Asakura, M. Okubo, H. Zhou K. Amemiya, K. Okada, Per-Anders Glans Catherine A . Jenkins, Elke Arenholz and J. Guo 2014 *Anisotropic charge-transfer effects in the asymmetric $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ octahedron of sodium nitroprusside : a soft X-ray absorption spectroscopy study* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7031-7036
- [26] V.V. Balashov, *Interaction of particles and radiation with matter*, Springer. (Springer Berlin Heidelberg, 1997)
- [27] P. Fornasini, *An introduction to X-ray Absorption Fine Structure* p.7-11, 2007.
- [28] Saïdou, F. O. Bochud, S. Baechler, K. M. Njock , N. Merlin, P. Froidevaux, 2011 *natural radioactivity measurements and dose calculations to the public : case of the uranium-bearing region of Poli in Cameroun. Radiation measurement. Radiation measurements* **46(2)**, 254 - 260.
- [29] B. T. Sendja, *Etude du comportement thermique local dans le CdTe par la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)*, (thèse de doctorat de 3ieme cycle, 2009).
- [30] Lever ABP, *Relationships between electronic spectroscopy and electrochemistry. A probe of reorganisation energies* 1984 *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier **74** 1
- [31] Y. Joly, 2001 *X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation* *Phys. Rev. B* **63** 125120-1/10
- [32] M. Benfatto, S. Della Longa 2001 *a new software procedure to perform geometrical fitting of experimental XANES spectra* *J. Synchrotron Rad.* **8** 267-269
- [33] S.P. Cramer, T.K. Eccles, F.W. Kutzler, K.O. Hodgson, L.E. Morteson 1976 *A Close Look into the Low Energy Region of the XAS Spectra* *J. Am. Chem. Soc.* **98** 1287-1288
- [34] C. Meneghini, S. Di Matteo, C. Monesi, T. Neisius, L. Paolasini, S. Mobilio 2005 *Structural dichroism in the antiferromagnetic insulating phase of V_2O_3* *Phys. Rev. B.* **72**, 033111

- [35] B.P. A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid, 1988 *Extended x-ray absorption fine structure-its strengths and limitations as a structural tool Rev. Mod. Phys.* **53**, 769-806 .
- [36] J. J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila, M.P. Prange, K. Jorissen, 2010 *Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9 Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5503-5513
- [37] A.Vairavamurthy 2005 *Using X-ray absorption to probe sulfur oxidation states in complex molecules Spectrochimica Acta Part A.* **54** 2009-2017
- [38] J. Yano, J. Kern, K.D. Irrgang, M.J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Kenneth, Sauer, J. Messinger, K.A. Zouni, V.K. Yachandra 2005 *X-ray damage to the Mn₄Ca complex in single crystals of photosystem II : A case study for metalloprotein crystallography Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 12047-12052
- [39] F. Farges 2001 , *Crystal chemistry of iron in natural grandidierites : an X-ray absorption fine-structure spectroscopy study. Phys. Chem. Miner.* **28** 619-629
- [40] M. Wilke, F. Farges, P.E. Petit, G.E. Brown, F. Martin 2001 *Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study. Phys. Chem. Miner.* **86(5)** 714-730.
- [41] A.J. Berry, L.V. Danyushevsky, C. O'Neill, M. Newville, S.R. Sutton 2008 *Oxidation state of iron in komatiitic melt inclusions indicates hot Archaean mantle. J. Chem. Phys.* **455** 960-963.
- [42] I. J. Pickering , G. N. George 1995 *Polarized x-ray absorption spectroscopy of cupric chloride dihydrate Inorg. Chem.,* **34**, 3142. , (Springer, New York,)
- [43] B.Thiodjio Sendja, R. Eba Medjo, J. Mane Mane, G.H.Ben Bolie, P. Owono Ateba 2015 *Theoretical Investigation of X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy (XANES) Angular Dependence of Aligned Carbon Nanotube Grown by DC HF CVD Proces Materials Sciences and Application* **6** 373-390.
- [44] G.S. Brown, S. Doniach 1980 *The principles of X-ray Absorption Spectroscopy Synch. Rad. J. B* **12** 353-385.
- [45] J. Stöhr *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, New York, 1996)
- [46] E. Merzbacher *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970)

- [47] Sayers, E. Dale, Stern, A. Edward, Lytle, W. Farrel 1971 *New Technique for Investigating Noncrystalline Structures : Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure*. *Phys. Rev. Let.* , **18**. 1204-1207 doi :10.1103/physrevlett.27.1204
- [48] C.R. Natoli, M. Benfatto 1986 *Optical dispersion in transparent molecular systems*. **47** C8-11-C8-23
- [49] WHO. 2013 *Model List of Essential Medicines Status of this document*. This is a reprint of the text on the WHO Medicines web site <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/index.html>
- [50] P. Gütlich, Y. Garcia 2001 , *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. Pergamon /Elsevier . **28** 9-19
- [51] P. Gütlich, Y. Garcia, 2001 , *Parker, Greg Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. In, *Guide-Wave Optical Communications : Materials*. (Elsevier 2001)
- [52] P. Gütlich, A. Dei 1997 *aValence tautomeric interconversion in transition metal 1, 2-benzoquinone complexes* . *Chem. Int. Ed. Engl.* **36** 2734.
- [53] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck 1978 *a unifying scheme of interpretation of x-ray absorption spectra based on the multiple scattering theory*. *Phys. Rev. B* . **280** 9-19
- [54] M. Imlau, S. Odulov, T. Bieringer, and Th. Woike, in *Nanoelectronics and Information Technology*, edited by R. Waser Wiley, Weinheim, 2003 d p. 659.
- [55] U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck 1977 *On optical dispersion in transparent molecular systems*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*. **280** 17-25
- [56] M. Imlau, S. Haussühl, Th. Woike, R. Schieder, V. Angelov, R. A. Rupp, K. Schwarz, 1999 *Holographic recording with orthogonally polarized waves in centrosymmetric Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O* *Appl. Phys. B : Lasers Opt.* **68**, 877
- [57] M. Rüdlinger, J. Schefer, G. Chevrier, N. Furer, H. Güdel, H. Haussühl, and G. Heger, 1991 *Zeitschrift für Physik B Hadrons and nuclei* **83** 125-130
- [58] M. R. Pressprich, M. A. White, Y. Vekhter, P. Coppens 1994 , *J. Am. Chem. Soc.* **116** 5233

- [59] J. Schefer, Th. Woike, S.Haussühl, and M.Fernandez-Diaz, 1969 *population and structural changes of the metastable state $ms\ ii$ in sodiumnitroprusside $Na_2[Fe(CN)_5NO]2H/D_2O$ at 60 k.* **Z.Kristallogr.** **212** 29
- [60] H. U. Güdel 1990 *Comment on the nature of the light-induced metastable states in nitroprussides.* *Chem. Phys. Lett.* **175** 262 s1990d
- [61] D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, 2003 *Phys. Rev. B* **71** 174112
- [62] H. Demirdjian *La radiographie (I) - Histoire de la découverte des rayons X et de leur application en médecine* (Publié le 01.10.07).
- [63] F. Baudalet, *The origins of synchrotron radiation.* 2014 *Histoire de la recherche contemporaine*, Tome III - N°1, consulté le 03 mai 2022. URL : <http://journals.openedition.org/hrc/416>; DOI : <https://doi.org/10.4000/hrc.416>
- [64] M. Sall, *D.E.A. de Physique, Université Cheikh Anta Diop, Dakar (Sénégal) (2008).*
- [65] R. Fourme, *séminaire (LAL/IPN 28-01-2007.)*
- [66] M. Settimio, F. Boscherini, C. Meneghini et Carlos, 1962 *Synchrotron Radiation, Basics, Methods and Applications.* Eds. Springer, Berlin **124** 108
- [67] J. M. Ortega 2018 <http://www.lure.u-psud.fr/> *dei Laboratori LURE, Università Parigi sud, Orsay..*
- [68] A. Bianco, 2009 *Joint ICTP/IAEA School on Novel Synchrotron Radiation.* *Chem. Phys. Lett.* **16** 20
- [69] D. Attwood, 1999 *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation.* Cambridge University Press **14** 18
- [70] <http://rpn.univ-lorraine.fr/UNIT/physique-quantique-volet1/co/Application-Labos-chapitre1.html> . **34** 9687
- [71] C. Kunz *Properties of SR and instrumentation for photoemission and absorption spectroscopy* 1988 in *Proc. Of the International School of Physics "Enrico Fermi" course CVIII, edited by M. Campagna and R. Rosei* 96
- [72] J. B. Boyce, T. M. Hayes and J. C. Mikkelson 1981 *Extended-x-ray-absorption-fine-structure investigation of mobile-ion density in superionic AgI, CuI, CuBr, and*

- CuC. Extended-x-ray-absorption-fine-structure investigation of mobile-ion density in superionic AgI, CuI, CuBr, and CuC''Jr, Phys. Rev. B .* **23** 2876.
- [73] E. A. Stern, W. T. Elam, B. A. Bunker, K.Q. Lu and S.M. Heald, 1982 *Ion chambers for fluorescence and laboratory EXAFS detection. Nucl. Inst. Meth.* **185** 345.
- [74] Verman 2002 *Microwave studies on strontium ferrite based absorbers The Rigaku Journal* **19** 4
- [75] B. W. Batterman and D. H. Bilderback, 1991 *X-Ray Monocromators and Mirrors in Handbook on Synchrotron Radiation G.S.Brown and D.E.Moncton, Editors, North Holland,chapter 4.* **3**
- [76] A. Ballernat, R. Buschert, M. D. Giardian, D. Inzaghi and S. Mobilio, 1986 *Journal de Phys., Colloque C8, t.47* p.117.
- [77] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer et E. J. Cairns 2005 *Structural investigations of LiFePO₄ electrodes and in situ studies by Fe X-ray absorption spectroscopy, Electrochimica Acta,* **50** 5201-5207
- [78] O. Proux, E. Lahera , W.Net, I. Kieffer, M. Rovezzi , D. T.M. Irar Sara Th., A. Aguilar-Tapia, E. Bazarkina , A Prat , J-L. Hazemann 2017 *High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Spectroscopy : A Powerful New Structural Tool in Environmental Biogeochemistry Sciences.hal.archives-ouvertes.fr/hal-01520692* **40**
- [79] B. Thiodjio Sendja, D. Tchana Kamgne, G. Aquilanti, L. Olivi, J.R. Plaisier 2018 *orange thermal investigation of zinblend-type ZnS by combined extended Xray absorption fine structure and X-ray diffraction techniques. Phys. B* **545** 481-490
- [80] M. Muñoz, C.Marcaillou O.Vidal, S. Pascarelli, O. Mathon, F. Farges 2013 *Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy : effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam Am. Mineralogist.* **98** 1187-1197, doi :10.2138/am.2013.4289.
- [81] S. D. Kelly, D. Hesterberg, R. Ravel 2008 *Methods of soil analysis Part 5 Mineralogical Methods.* (Madison, 2008).
- [82] J. J. Rehr *The FEFF project Department of Physics, User's guide,* (University of Washington, 2009).

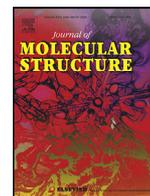
- [83] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmer 1988 *On the multipole character of the X-ray transitions in the pre-edge structure of Fe K absorption spectra. An experimental study. Phys. Stat. Sol. B.* **146** 287-294.
- [84] A. J. Berry, Hugh St.C. O'Neill, Kasthuri D. Jayasuriya, Stewart J. Campbell, Garry J. Foran 2008 *XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass .Am. Mineralogist.* **88** 967-977, doi :10.2138/am-2003-0704
- [85] G. Waychunas, M. Apter, Jr G. Brown 1983 *X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds : near edge structure. Physics and Chemistry of Minerals* **10** 1-9.
- [86] T. A. Tyson, K.O. Hodgson, C.R. Natoli, M. Benfatto 1992 *General multiple-scattering scheme for the computation and interpretation of x-ray-absorption fine structure in atomic clusters with applications to SF6, GeCl4, and Br2 molecules. Phys. Rev. B Condens Matter.* **10** 5997-6019.
- [87] G. Tolkiehn, P. Rabe, A. Werner 1981 *experimental investigation of the systematic k-and z-dependence of exafs back-scattering amplitudes and comparison with theory" Institut fur Experimentalphysik, Universitat Kiel Olshausenstr in. Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids* **60** 675-678 .
- [88] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, and E. I. Solomon 1997 *A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. J. Am. Chem. Soc.* **119** 6297.
- [89] P.T. Manoharan, W.C. Hamilton, 1963 *Crystal structure of sodium nitroprusside. Inorg, Chem.* **2** 1043-1047
- [90] T. Manoharan, H.Gray, 1981 *Electronic Structure of Nitroprusside Ion. J. Am. Chem. Soc.* **87** 3340-3348
- [91] B. Ravel, M. Newville, (2005) *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, J. Synchrotron Rad.* **12**, 537-41.
- [92] B. Ravel, M. Newville, (2005b) *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, J. Synch. Rad. Phys. Script.* **115**, 1007.

-
- [93] M. Newville, (2001) *Data Analysis Tools for X-ray Spectroscopy* , *J. Synch. Rad.* **8**, 96-100.
- [94] C. Priadi, P. Le Pape, G. Morin, S.Ayrault, 2012 *X-ray Absorption Fine Structure Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3715 3712-3720.

Liste des publications

Publications issues de cette thèse

1. **"An experimental XAS and ab initio approach to describe the electronic and local structure of sodium nitroprussiate single crystals" : Duclair Tchana Kamgne**, Bridinette Thiodjio Sendja, Danilo Oliveira de Souza, Dominik Schaniel, Giuliana Aquilanti, Journal of Molecular Structure **1245** (2021) 13111 9.
2. **" X-ray Absorption Spectroscopy for the Characterization of Photoinduced Linkage Isomers in Single Crystals : Experimental Setup and XANES Results. Duclair Tchana Kamgne**, Bridinette Thiodjio Sendja, Danilo Oliveira de Souza, Théo Woilke, Giuliana Aquilanti, Dominik Schaniel, ChemPhotoChem-Chemistry Europe.doi.org/10.1002/cptc.202200221



An experimental XAS and *ab initio* approach to describe the electronic and local structure of sodium nitroprussiate single crystals



Duclair Tchana Kamgne^a, Bridinette Thiodjio Sendja^b, Danilo Oliveira de Souza^{c,*}, Dominik Schaniel^d, Giuliana Aquilanti^c

^a University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, Yaounde, Cameroon

^b University of Yaounde I, National Advanced School of Engineering, Department of Mathematic and Physical Science, Yaounde, Cameroon

^c Elettra – Sincrotrone Trieste, s.s. 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza, Trieste, Italy

^d University of Lorraine, CNRS, CRM2 Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2021

Revised 12 July 2021

Accepted 14 July 2021

Available online 17 July 2021

Keywords:

Photoswitchable compound

Electronic properties

X-ray Absorption Spectroscopy

Pre-edge features

NO ligand

ABSTRACT

The electronic and local structural properties of single crystals in the ground state (GS) of the photo-switchable compound $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodium nitroprussiate, SNP) have been investigated by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (XAFS) and FEFF simulations. In SNP, the XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) pre-edge region presents three distinct peaks with different intensities depending on the crystal axis orientation with respect to the polarization direction of the X-ray beam. The peaks correspond to a combination of 1s to 4p and 1s to 3d transitions with possibly mixed dipole and quadrupole character. The EXAFS fitting reveals, as expected, a biased structure according to the relative position of the crystal with respect to the beam polarization and the fittings are in accordance to theoretical values. The best fitted model has a large contribution from multi-scattering paths, which clarifies the interpretation of the actual peak contributions on the Fourier Transformed signal.

© 2021 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or sodium nitroprussiate (SNP) is an intriguing compound with interesting properties. On the one hand, it is well known and used in clinical applications, namely as a vasodilator [1] but has also been investigated for cancer therapeutics due to its potential as a nitric oxide donor [2]. On the other hand, SNP has been investigated due to its photosensitivity, especially since the discovery of so-called metastable states (see e.g. [3] for a review of these properties). As a matter of fact, these metastable states correspond to linkage isomers of the nitrosyl ligand, which are stable at low temperatures (at 100 K the lifetime is several years). As shown by X-ray and neutron diffraction as well as DFT calculations, the NO ligand can adopt three different structural configurations with respect to the central iron atom of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ octahedron: the nitrogen bound linear Fe-N-O ground state (GS), the oxygen bound linear Fe-O-N metastable state 1 (MS1) and the side-on bound bent $\eta^2(\text{FeNO})$ metastable state 2 (MS2) [4–8]. The generation of these photoinduced linkage isomers is ultrafast (a few hundred femtoseconds) and has been

studied by time-resolved optical and infrared spectroscopy on single crystals [9,10] and is accompanied by large photochromic and photorefractive effects [11,12]. These different structural configurations can be reversibly transferred between GS, MS1, and MS2 depending on the chosen irradiation wavelength as well as the polarization direction of the light with respect to the crystal axes [13]. The peculiar polarization dependent properties of SNP have been investigated by polarized optical absorption spectroscopy on single crystals which revealed the light-induced absorption changes in SNP caused by the excitation of MS1 and MS2 and allowed for the assignment of the electronic transitions and comparison with theoretical results [11]. Overall, to understand the properties of the metastable and ground states in SNP, many different techniques have been employed, but only a few studies using X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), namely polarization dependent XAS on SNP single crystals on the Fe K-edge [14] and XAS on the Fe $L_{2,3}$ edge on SNP powder [15]. Gadeke *et al* (1988) [14] reported a strong dependence of the XANES and EXAFS spectra on the angle between polarization direction of the X-ray beam and the crystal axis.

XAS is element-specific and is suited to study in detail the local environment (geometry and electronic configuration) of a given atom to gain accurate insight into small changes that would occur upon photoexcitation of linkage isomers such as MS1 or MS2 in SNP. In this work we report a XAS experimental and *ab initio*

* Corresponding author.

E-mail address: danilo.oliveiradesouza@elettra.eu (D. Oliveira de Souza).

study on the GS of SNP single crystals in different crystal axis orientation with a full modelling of the EXAFS and XANES spectra, which allow us to get newer insight on the fine structure of the molecule and pave the path to tailored *in situ* experiments in order to fully understand the physics behind metastable states on this compound. XAS is able to determine around the photo-absorber the interatomic distance, the number and type of species of the neighboring atoms, and the thermal or structural disorder of the positions of the neighboring atoms. It is a powerful tool which can provide chemical short-range structural and electronic information of the neighbourhood of the photo absorber in various materials. It has been extensively used for such complex materials [16–20].

2. Materials and methods

2.1. Sample preparation

Large single crystals of SNP were recrystallized by slow evaporation from aqueous solutions using reagent grade Sodium nitroprusside dehydrate $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thin plates of the orthorhombic crystals (space group *Pnmm* [21,22]) were cut perpendicular to the crystal axes a, b, or c and ground to thicknesses of about 100 μm before being polished to optical quality. Powder of SNP was produced by grinding single crystals.

2.2. XAS experimental details

The SNP samples used for measurements were a powder and crystals cut along the, a-, b- and c- crystal axis. The ideal thickness of SNP for XAS measurements in transmission mode, is $\sim 100 \mu\text{m}$ yielding an absorption jump of 1.2 and a total absorption of 1.55. These values are calculated considering the Fe K edge. Three different SNP crystals were used for the XAS measurements, corresponding to cuts perpendicular to the, a-, b-, and c-axis. The three plate-like crystals had a thickness of about 84 μm along a- and c-axis, and 165 μm along b-axis. The lateral dimensions of the crystals were 10 mm x 3 mm. The SNP powder was mixed with polyvinylpyrrolidone (PVP) in a proper dilution to have an absorption jump of ~ 1 and then compacted in a pellet of 13 mm of diameter. XAS measurements were carried out in transmission mode for powder and crystal samples at room temperature, at the Fe K edge (7112 eV) at the XAFS beamline [23] of Elettra Synchrotron (Trieste, Italy). The storage ring was operated at 2 GeV yielding a minimum current of 309 mA. A double crystal silicon Si (111) monochromator was used with a detuning of 0.3 for harmonic rejection and the energy resolution $\Delta E/E$ was about 10^{-4} . The value of 7112 eV was assigned to the first inflexion point of the XANES spectrum of Fe metal foil for the calibration of the monochromator. The ions chambers were filled with a mixture of Ar, N_2 and He to have an absorption of 10%, 80% and 95% in the I_0 , I_1 , and I_2 respectively at the energy of 7000 eV. The data were collected in the energy range of [6817–8350] eV with an energy step variable depending on the energy region. At least two scans were collected for the powder sample and four for crystals. The crystals were placed such as a-, b- or c- axis was perpendicular to the electric field \vec{E} of the X-ray incident beam characterized by a wavevector \vec{k} parallel to the crystal face considered.

2.3. EXAFS data analysis

EXAFS data analysis was performed for all measurements using the least-square fitting based on the multiple scattering approximation. The normalization and background extraction steps were done in Athena program according to Ravel and Newville [24]. Spectra of the same sample were averaged in order to improve the statistical noise. Data were then normalized to one ab-

sorption event and aligned within 0.01 eV. The EXAFS signal was obtained as shown in the following equation:

$$\chi(E) = \frac{(\mu - \mu_0)}{\mu_0} \quad (1)$$

Where μ and μ_0 are the experimental absorption coefficient and a smooth spline representing the embedded-atom absorption background respectively. This step was followed by the Fourier Transform (FT) of the k -weighted EXAFS functions $k^2\chi(E)$ using a Hanning window in the k range of [3–14] \AA^{-1} . In order to evaluate the backscattering amplitudes and the phase shifts parameters, the FEFF6 code based on the *ab initio* multiple scattering calculations [24] was used to generate the theoretical EXAFS signals using a *cif* file with the crystallographic parameters taken from Carducci *et al.* [5]. The fitting of the theoretical signals on the EXAFS experimental data was performed using Artemis program [24]. The data were fitted considering the k range of [3–14] \AA^{-1} and R range of [1.1–3.0], [1.3–3.0] \AA (respectively, for c-axis and a-axis). The fit for the powder were performed in the k range of [3–15.5] \AA^{-1} and R of [1.1–3.0] \AA . The reliability of the fits is reported through the R_{factor} parameter minimizing the difference between the experimental ($k_s^2\chi(k_s)_{exp}$) and calculated ($k_s^2\chi(k_s)_{calc}$) spectra according to the following equation [25,26]

$$R_{factor} = \sum_s \frac{|k_s^2\chi(k_s)_{exp} - k_s^2\chi(k_s)_{calc}|}{|k_s^2\chi(k_s)_{exp}|} \quad (2)$$

2.4. XAS simulation

Ab initio XANES simulations were obtained by performing full multiple scattering calculations using FEFF9.0 at the Fe K edge of SNP based on the crystallographic structure obtained by Carducci *et al.* [5]. The XANES simulation in FEFF9 considers the treatment of the core-hole within the random phase approximation (RPA), the many-pole self-energy and the many-body spectral function convolution [27]. We have used a self-consistent energy dependent exchange correlation Hedin-Lunqvist potential [28]. Self-consistency was obtained by successively calculating the electron density of states, electron density and Fermi level at each stage of simulation within a cluster centered on Fe atom of 3.3 \AA , and then iterating. Full multiple scattering (FMS) calculations were carried out for a larger cluster of 4.6 \AA . To simulate different orientations of the crystal as supposed to be irradiated by the linearly polarized x-ray beam, the polarization and ellipticity were used and adjusted accordingly. Further details on XANES simulations are available as Supplementary Material (SI).

The EXAFS simulation was done in linear polarization. It was performed through the calculations of potentials and phase shifts for a distance up to 5 \AA . The paths with a represented weight percentage characterizing the scattering from the nearest neighbors were considered and the number was limited to improve the EXAFS results. The simulation was satisfactorily done in the Debye correlated model with the Debye-Waller factor adjusted to 0.02 \AA^2 and Debye-temperature range of [190–315] K.

3. Results and discussion

3.1. Crystal orientation

Synchrotron radiation is linearly polarized in the orbit plane. Given that the wavevector \vec{k} is perpendicular to the electric field of the x-ray beam, the orientation of the crystal is given with respect to the polarized x-ray beam that is characterized by the wavevector \vec{k} and therefore the electric field \vec{E} . Fig. 1 presents the main aspects of the crystal structure of SNP and the orientation of the

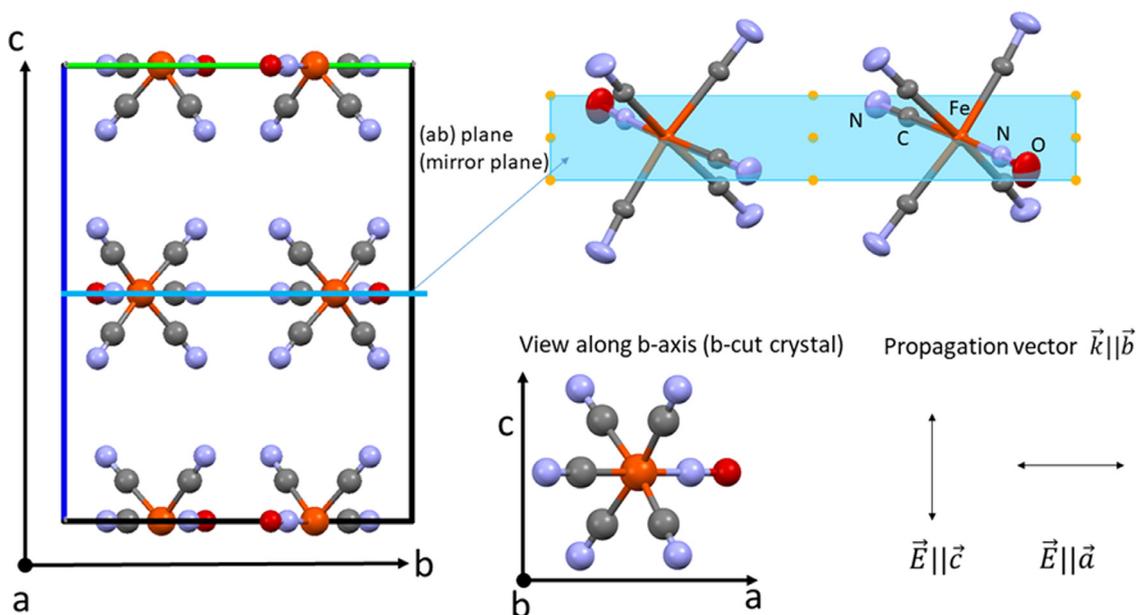


Fig. 1. (Left and top panel) Representation of the crystal structure of SNP (view along a-axis, sodium counter ions and water molecules have been omitted for clarity). The quasi-fourfold axis C-N-Fe-N-O lies within the ab-plane. (Lower right panel) If the b-axis of the crystal is parallel to the propagation vector of the X-ray beam ($\vec{k} \parallel \vec{b}$), the electric field vector can be oriented ($\vec{E} \parallel \vec{a}$) or ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) and thus parallel or perpendicular to the C-N-Fe-N-O molecular axis.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion with respect to the crystal axes. In particular we note that the quasi-fourfold axis C-N-Fe-N-O lies within the ab-plane (Fe-N-O angle of 176.2° , C-Fe-N angle of 176.8° , and Fe-C-N angle of 179.8°). In the case of $\vec{k} \parallel \vec{a}$, the electric field \vec{E} can be parallel either to b- or to c- crystal axis [29]. In the same way, for $\vec{k} \parallel \vec{b}$, \vec{E} can be parallel to a- or c- crystal axis while it can be parallel to a- or b- crystal axis in the case of $\vec{k} \parallel \vec{c}$. By reasoning so, six orientations can be obtained. Fig. 1 illustrates the situation for a b-cut crystal, for which the propagation vector $\vec{k} \parallel \vec{b}$ offers two possibilities to orient the electric field vector \vec{E} along the a- or c-axis of the crystal. If \vec{E} is along the c-axis, the electric field oscillates thus perpendicular to the C-N-Fe-N-O axis, whereas in the case of \vec{E} is along the a-axis, the electric field vector oscillates along a and has thus a component parallel to C-N-Fe-N-O axis.

3.2. XANES results and discussions

Fig. 2 presents the simulated (panel a) and experimental (panel b) XANES spectra at Fe K-edge. The experimental spectrum collected of the powder sample could be simulated without considering the polarization in FEFF9, while the polarization has been taken into account as discussed in section 2.4 to simulate the data collected on the single crystals. The experimental data show similar features although some differences can be observed. The main resonance of the spectrum with polarization parallel to the c-axis is more intense and shifted to lower energy with respect to the other polarizations, while the spectrum of the powder sample clearly presents average features. The three vertical lines highlight the pre-edge features, indicated as A, B and C. These are all well-defined for the spectrum with $\vec{E} \parallel \vec{c}$. The features B and C broaden significantly for the other polarization configurations, resulting in an almost complete vanishing of peak C.

In general, the pre-peak features observed in the pre-edge region of the Fe K-edge XANES absorption and the features above the edge are characteristic of the transition to bound states $1s \rightarrow 3d$ and/or $1s \rightarrow 4p$ [30,31]. The region above the edge generally indicates the multiple scattering diffusion and the edge-crest describes the transitions to continuum or delocalized states as reported [31]. The occupations of the 3d-orbitals depend on the properties of

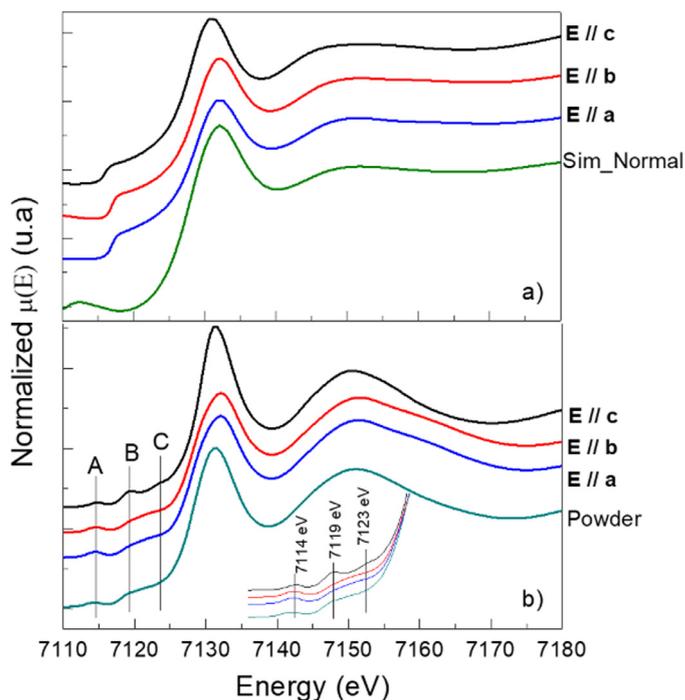


Fig. 2. Normalized Fe K-edge XANES spectra of SNP samples; a) Sim_Normal stands for simulated data without considering a polarization factor. b) Experimental data corresponding to $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{E} \parallel \vec{b}$ and $\vec{E} \parallel \vec{c}$. Powder stands for the data collected on the powder sample. The inset is shown to highlight the pre-edge features in the experimental spectra.

the ligands in the metal-ligand complexes. In such compounds, the molecular orbitals are formed as a linear combination between the metal valence orbitals which can be 3d, 4s and 4p on the one hand, and the ligand orbitals which are σ , π , σ^* and π^* , on the other hand. Also, the interactions between them (valence-ligand) depend on the symmetry of the complexes. Thus, it can be understood that, the SNP samples corresponding to $\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{E} \parallel \vec{b}$ and $\vec{E} \parallel \vec{c}$ contain in the pre-edge region transition to hybridized or-

Table 1

. Main parameters fitted on the deconvolution of Fe K-edge pre-peak of SNP. Two different ranges in energy were proposed, respectively, i) a 3-peak model ranged at 7108–7118 eV and ii) a 5-peak model ranged at 7108–7125 eV.

Crystal Orientation	Peak Energy (eV)	Intensity (u. a.) (x 100)	FWHM	Red- χ^2 (x 10 ⁻⁰⁷)
i) E//a	7110.80 (0.20)	0.21 (0.03)	1.98 (0.02)	3.3052
	7113.36 (0.04)	2.00 (0.10)		
	7114.50 (0.03)	3.60 (0.10)		
i) E//c	7109.90 (0.20)	0.11 (0.03)	1.80 (0.02)	3.4325
	7113.26 (0.08)	0.67 (0.60)		
	7114.74 (0.01)	3.44 (0.50)		
ii) E//a	7111.60 (0.70)	0.70 (0.60)	1.91 (0.04)	3.6397
	7113.48 (0.05)	2.10 (0.10)	1.91 (0.04)	
	7114.57 (0.04)	3.30 (0.20)	1.91 (0.04)	
	7119.07 (0.07)	3.00 (0.10)	2.60 (0.40)	
	7121.90 (0.10)	11.00 (1.00)	5.20 (0.80)	
ii) E//c	7109.50 (0.50)	0.70 (0.50)	1.94 (0.04)	3.7702
	7113.20 (0.20)	0.40 (0.10)	1.94 (0.04)	
	1714.76 (0.02)	3.40 (0.20)	1.94 (0.04)	
	7119.24 (0.01)	9.20 (0.30)	2.57 (0.02)	
	7123.80 (0.10)	16.00 (1.00)	6.10 (0.30)	

bitals with likely both, dipolar and quadrupolar characters, as manifest by the three peaks at energy values of 7114.40 eV, 7119.12 eV and 7123.76 eV.

The octahedral systems are expected to have a K pre-edge structure dominated by quadrupolar transitions and can be deconvoluted in distinct contributions representing, essentially, the transitions to splitted-3d components t_{2g} and e_g . However, in lower symmetries and particularly on SNP single crystals, further orbital splitting may rise, including dipolar transitions, as observed in Fe^{II} mineral samples [32] and α -Fe₂O₃ [33]. For that reason, we performed the modeling and fitting of the pre-edge region (the peak A in Fig. 2) using 2–4 pseudo-Voigt peaks. Fraction and sigma parameters of the pseudo-Voigt functions were constrained to be the same for all the peaks in the fit.

In the [Fe(CN)₅NO]²⁻ anion of SNP the C_{4v} symmetry is not perfect, the Fe-N-O angle is slightly smaller than 180 degrees. However, the quasi-fourfold axis N-C-Fe-N-O lies in the ab plane of the orthorhombic crystal structure, giving rise to a pronounced polarization dependence of the absorption spectra. Therefore $\vec{E} // \vec{c}$ indicates a polarization perpendicular to this rotation axis, while for $\vec{E} // \vec{a}, \vec{b}$, the polarization has contributions parallel to this fourfold rotation axis (see Fig. 1).

Considering that XANES from spectra $\vec{E} // \vec{a}$ are equal to $\vec{E} // \vec{b}$, we discuss them as one single representative direction. In this sense, both different crystal orientations (i.e., $\vec{E} // \vec{a}$ and $\vec{E} // \vec{c}$) were best fitted by using a 3-component model (Fig. 3), featuring a prominent one at higher energy, and intermediate intensity peak in the middle and a tiny shoulder at lower energy. Qualitatively, we observe that the individual components hold their position no matter the crystal orientation. Further, the centroid shift observed when comparing $\vec{E} // \vec{a}$ and $\vec{E} // \vec{c}$ is due exclusively to the increasing in amplitude of the component centered around 7113 eV, while the main component (~ 7114.5 eV) remains with the same height. This isotropic behavior of the latter may suggest a dipolar transition, but a dedicated experiment is required to deal with this issue. Thus, a deep analysis on the angular dependence of the pre-peak intensities will be presented in a dedicated paper. Table 1 summarizes the results of the fits.

The energy difference between the higher-energy peak component and the lower one is 3.7 eV and 4.8 eV, respectively, for $\vec{E} // \vec{a}$ and $\vec{E} // \vec{c}$, which suggests a ferric low-spin electronic configuration with an increased 10Dq due to stronger field induced by CN⁻ ligands, as already observed on Fe^{III} complexes [34]. This difference is a direct probe of the 10Dq parameter of the crystalline field and can help us to understand the electronic structure of the crystal. In order to do that, we consider the optical absorption study on the same material performed by one of the authors to correlate to the

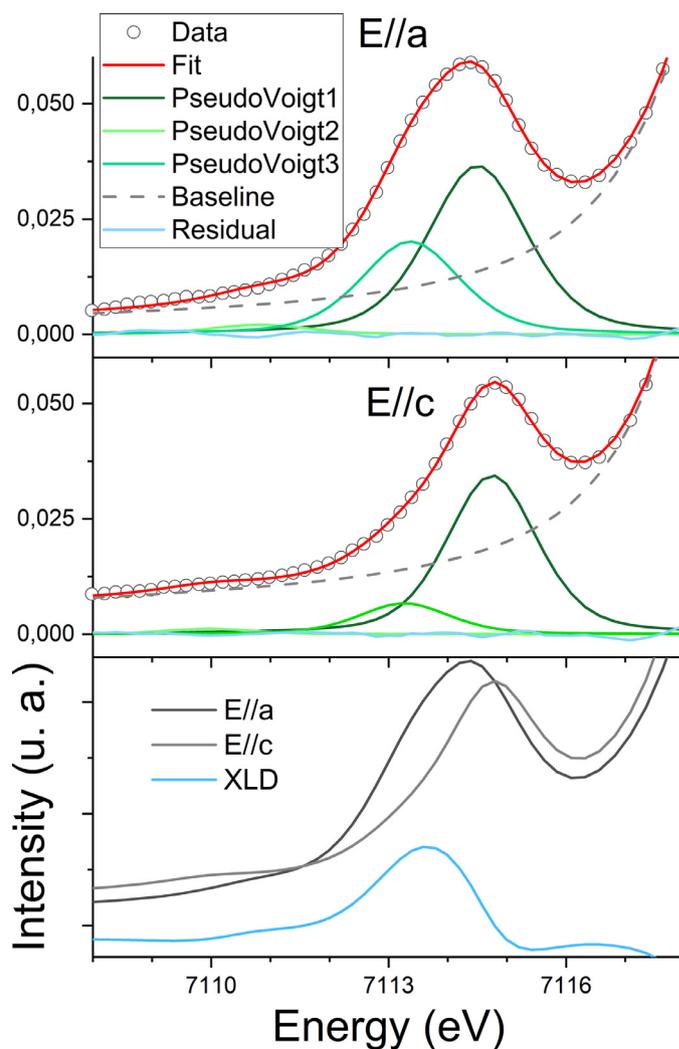


Fig. 3. Fit of the pre-peak of Fe K-edge showing a deconvolution of three components related to dipolar and quadrupolar transitions. Fit corresponding to a-axis (upper panel), c-axis (middle) and experimental curves for a- and c-axis showing a clear shift in the centroid position (bottom). The blue line on the bottom panel is the difference between both experimental lines.

information obtained from pre-peaks and try to get newer insights on the electronic structure of the SNP molecule.

As stated before, in XANES the difference in energy between the peaks of pre-edge corresponds to a direct measurement

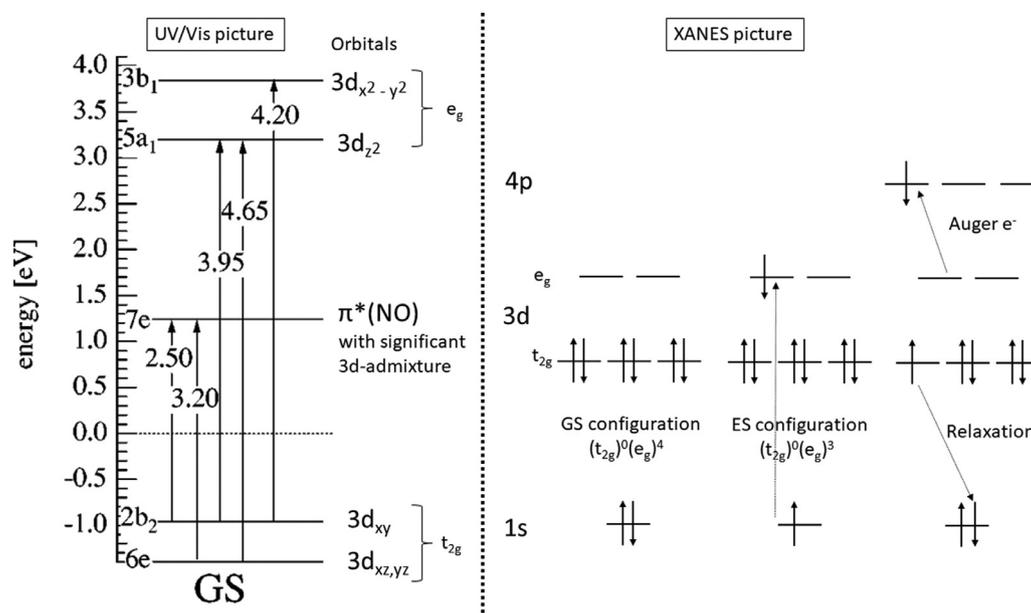


Fig. 4. (left) Electronic structure of SNP with optical transitions as observed by polarized absorption spectroscopy [11]; (right) Scheme for the analysis of XANES measurements, assuming an initial transition $1s \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ followed by the emission of an Auger electron to $4p_z$ and the corresponding relaxation of a t_{2g} electron back to the $1s$.

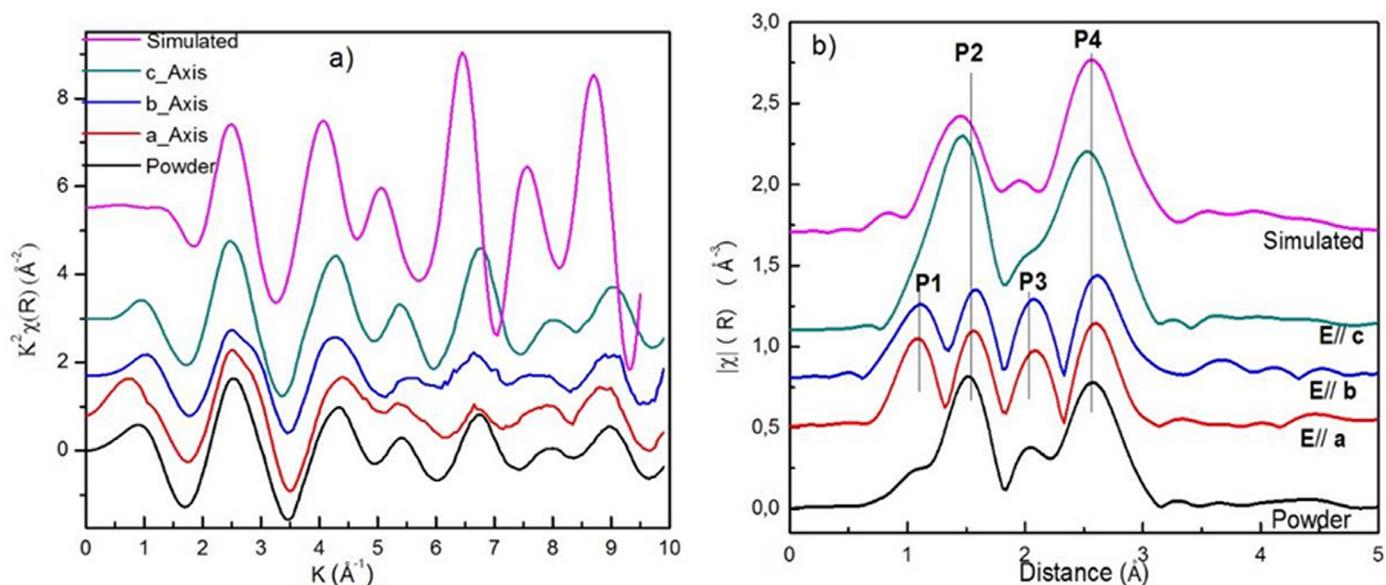


Fig. 5. a) Superimposed EXAFS oscillations and b) Fourier Transform functions (using a sine window function as filter) of the SNP experimental data collected for powder, $\vec{E} // \vec{a}$ (along a- crystal axis), $\vec{E} // \vec{b}$ (along b- crystal axis), $\vec{E} // \vec{c}$ (along c- crystal axis) and simulated data without polarization factors. The plots have been done with stack for clarity.

of the $10Dq$ parameter of the crystalline splitting of the material. However, it is well known that this value is quite different from that obtained by optical spectroscopy, instead it corresponds to about 80% of the ground state value [33]. In short words, this is mainly because in the final state in a XAS process, the excitation promoted by the x-ray photons let a core hole on the inner shell, as consequence there is a strong influence on the valence band due to the lower screening effect by the nucleus. Regarding $\vec{E} // \vec{a}$, one observes that the $10Dq$ value obtained from deconvolution of the pre-peak ($\Delta E = 3.7$ eV) likely corresponds to the optical transition $6e \rightarrow 5a_1$ ($\Delta E = 4.66$ eV, Fig. 4). Since regular XANES spectroscopy do not provide enough energy resolution (note that the full width at half maximum (FWHM) value is slight below 2 eV, Table 1), we do not attempt to at-

tribute the component energy values from pre-edge region to a particular transition in the electronic structure obtained by optical spectroscopy. In an overall scenario, we can point out that, the low-energy pre-edge peak possibly includes $6e$ and $2b_2$ (or the t_{2g} group) levels while the high-energy one includes $5a_1$ and $3b_1$ levels (e_g group). The higher transitions (7119 and 7121 eV) are probably due, respectively, to metal to ligand charge transfer (MLCT) involving $8e$ ($\pi^*(CN)$) [35,36] and a long-range order effect [35]. We have performed a 5-peak fitting model in a wider range in energy to include these two higher energy features (B and C in Fig. 2) in the pre-peak region (see Table 1). It is worth to note that this long-range fitting does not change the values of intensity and peak position from those obtained from 3-peak model.

Regarding \vec{E}/\vec{c} , the overall picture is quite similar. We observe, however, a wider distance between t_{2g} and e_g levels ($\Delta E = 4.8$ eV). Also, the two “edge” peaks (features B and C, on the inset of Fig. 2b) are now resolved in two well separated peaks. It seems quite suggestive that -NO bond, responsible also for low down the crystal symmetry, is in charge for this effect. However, a quantitative analysis of this particular situation requires more experimental details (like a single crystal angular-dependence analysis, for instance) and maybe further theoretical calculations (preferentially using DFT).

SNP ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion) exhibits a particular electronic structure, since the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is the $\pi^*(\text{NO})$, which energetically is placed in between the t_{2g} and e_g 3d iron orbitals [36]. Adopting the nomenclature used elsewhere [6,11,36], the highest occupied molecular orbital (HOMO) is the d_{xy} labelled $2b_2$ (see Fig. 4, left panel), which together with the HOMO-1, the energetically degenerate d_{xz} and d_{yz} ($6e$) form the t_{2g} . The e_g composed of d_{z^2} ($5a_1$) and $d_{x^2-y^2}$ ($3b_1$) constitute the LUMO+1 and LUMO+2 (the energetic order of these two orbitals being inversed between Manoharan and Gray [36], and Delle et al. [6]). The $7e$ $\pi^*(\text{NO})$ LUMO has significant admixture of 3d orbitals, a characteristic of NO backbonding, which is reflected also in a significant admixture of $\pi^*(\text{NO})$ to the $6e$ d_{xz} and d_{yz} orbitals (see e.g. Manoharan and Gray [36], or Braga et al. [37]). Polarized (optical) absorption spectroscopy has allowed for assignment of transitions within the 3d manifold and the $\pi^*(\text{NO})$, as illustrated in Fig. 4, the lowest lying transition $2b_2 \rightarrow 7e$ is found at 2.5 eV, followed by another transition $6e \rightarrow 7e$ into the LUMO and further intra-d transitions in the energy range of 3.95–4.65 eV. Transitions into higher states have been observed in solution [36], namely the $6e \rightarrow 8e$ ($\pi^*(\text{CN})$) at approximately 6.2 eV. Ref. [36] provides calculated one-electron MO energies up to much higher levels, including the iron 4p states and further ligand-based orbitals such as $\pi^*(\text{CN})$, $\sigma(\text{CN})$, and $\sigma(\text{NO})$. Several of these higher states have significant admixture of 3d, and potential transitions resulting from these calculations would yield energies (with respect to $2b_2$) around 6.4–8 eV, 9.4–10.1 eV and 14.1 eV.

3.3. EXAFS results and discussions

Fig. 5 shows the EXAFS functions $k^2\chi(k)$ and the moduli of the Fourier transform (FT) of the experimental data collected for powder, \vec{E}/\vec{a} , \vec{E}/\vec{b} and \vec{E}/\vec{c} , and of the simulated data without polarization factors. Overall, the EXAFS spectra for all polarization directions and the powder spectrum exhibit the same main frequency and are in good agreement with the simulated spectrum. However, in the spectra with polarization parallel to the a- and b-axis one can clearly observe an additional shoulder at about 3 \AA^{-1} as well as some broadening in the range $5.5\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$. These at first sight rather small differences result in significant differences in real space, as can be seen in Fig. 5b. The peaks are labelled P1, P2, P3 and P4 considering the 0-distance axis as the reference. In an earlier interpretation made by Gädeke et al. [14], the two strong peaks P2 and P4 observed in all spectra would correspond to the Fe neighboring C and N atoms from the CN ligand. Then, when the polarization vector is parallel to the crystal a- or b- axis, the FT spectra clearly exhibit two more peaks P1 and P3 as a result of the additional scattering contribution from the -NO ligand. Thus, the resulting four peaks would be assigned respectively (according to the authors) to the N, C atoms of the CN ligand and O, N of the NO ligand. In the following, we report our finds in EXAFS analysis including multiple scattering.

Fig. 7 shows the magnitude of the experimental functions at Fe K edge of SNP in both, R (the modulus as well as the real part) and k space, superimposed with the curves obtained by a least-square fitting procedure for samples corresponding to the powder,

Table 2

Fitted structural parameters for the Fe bonding atoms of SNP complex. R_{ref} stands for theoretical interatomic distance. Number in parenthesis are the uncertainties, ^f superscript stands for fixed parameter during the fit and the * symbol corresponds to degeneracies of the multi-scattering paths instead of coordination number itself.

Scattering	Ligands	CN _u	R_{ref} (Å)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
Powder: $R_{\text{factor}} = 0.01$, $\Delta E_0 = 1.6$ (5) eV					
N1	-NO	1 ^f	1.663	1.66(1)	0.0041 (2)
C	-CN	5 ^f	1.922	1.93(1)	0.0041 (2)
O	-NO	1 ^f	2.809	2.8093(3)	0.0041 (2)
N2	-CN	5 ^f	3.097	3.08(1)	0.0041 (2)
-N1 -O	-NO	2 *	2.809	2.83(1)	0.0041 (2)
-N1 -O -N1	-NO	1 *	2.810	2.83(1)	0.0041 (2)
-C -N2	-CN	10 *	3.097	3.09(2)	0.0041 (2)
-C -N2 -C	-CN	5 *	3.097	3.09(2)	0.0041 (2)
\vec{E}/\vec{a} : $R_{\text{factor}} = 0.01$, $\Delta E_0 = -2$ (1) eV					
N1	-NO	1 ^f	1.663	1.64 (1)	0.0032 (6)
C1	-CN _c	1.2 (2)	1.913	1.880 (9)	0.0032 (6)
C2	-CN _{ab}	4.8 (8)	1.922	1.96 (2)	0.0032 (6)
O	-NO	1 ^f	2.809	2.82 (1)	0.0032 (6)
N2	-CN _c	1.2 (2)	3.085	3.089 (9)	0.0032 (6)
N3	-CN _{ab}	4.8 (8)	3.096	3.11 (2)	0.0032 (6)
-N1 -O	-NO	2 *	2.809	2.81 (2)	0.0032 (6)
-N1 -O -N1	-NO	1 *	2.810	2.81 (2)	0.0032 (6)
-C1 -N2	-CN _c	4.8 (8)*	3.085	3.05 (1)	0.0032 (6)
-C1 -N2 -C1	-CN _c	1.2 (2)*	3.085	3.05 (1)	0.0032 (6)
-C2 -N3	-CN _{ab}	4.8 (8)*	3.096	3.15 (4)	0.0032 (6)
\vec{E}/\vec{b} : $R_{\text{factor}} = 0.02$, $\Delta E_0 = 0.1$ (8) eV					
C	-CN _{ab}	4.6 (4)	1.922	1.930 (7)	0.0015 (5)
N	-CN _{ab}	4.6 (4)	3.097	3.092 (8)	0.0015 (5)
-C -N	-CN _{ab}	9.2 (8) ^{f*}	3.097	3.10 (1)	0.003 (1)
-C -N -C	-CN _{ab}	4.6 (4) ^{f*}	3.097	3.10 (2)	0.003 (1)

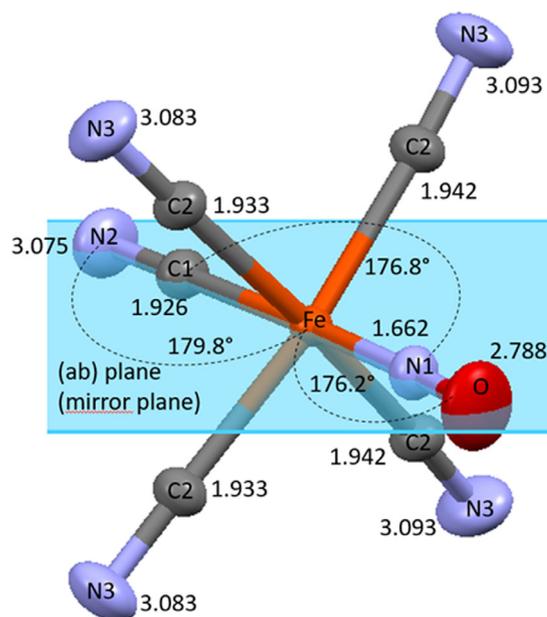


Fig. 6. GS configuration according to X-ray diffraction results (at room temperature), highlighting the direction N-C-Fe-N-O in the ab plane, with their corresponding bond lengths and angles. The C-N-Fe-N-O direction has an angle of approximately 35° with the a-axis of the crystal.

\vec{E}/\vec{a} and \vec{E}/\vec{c} , respectively. An accurate reproduction of the experimental spectra allowed us to determine the structural parameters characterizing the SNP system. Quantitative results related to the are presented in Table 2. The amplitude reduction factor S_0^2 was fixed to 1 for all paths. The structural parameters for the sample \vec{E}/\vec{b} (not reported) are very close to those for sample \vec{E}/\vec{a} . The goodness of the fit (R_{factor}) is given for each case. The theoretical values of the interatomic distance are also shown for comparison.

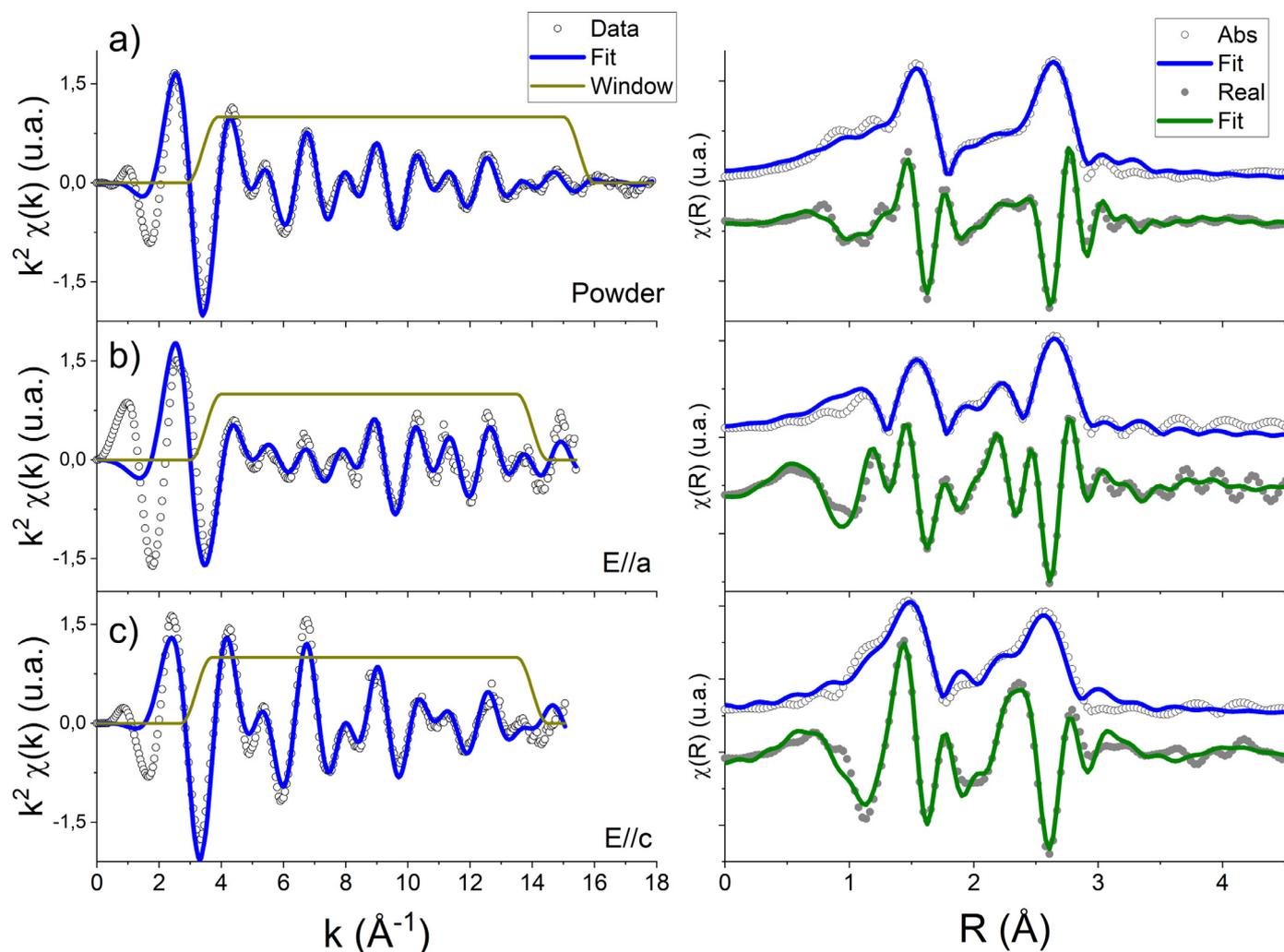


Fig. 7. EXAFS signal of Fe K-edge experimental data and the best fit in k-space (left) as well as the Fourier Transform, i.e., in R-space (right) for powder sample (top), $\vec{E} // \vec{a}$ (middle) and $\vec{E} // \vec{c}$ (bottom). For the R-plot is shown the magnitude and the real part of the function.

Differences on FT profile of Fig. 7 and 8 are due to distinct window type used on the transformation, respectively, sine and Hanning.

The powder sample (Fig. 7a, right and left panel) presents two distinct peaks, but it is expected to have contributions from all atoms on each ligand in any axis direction. The blue line on the picture stands for our best fit (green line on the right panel, which corresponds to the real part of the FT function), and the results are given in Table 2. For this fit, due to the fact that we use high-quality single crystals that are well characterized by x-ray diffraction (not shown here), all the coordination numbers were fixed to their nominal value. By doing so, we were able to test the theoretical expected bond distances and compare with the experimental results. Besides the excellent match between theory and experiment, we highlight that the sensitivity of the technique for this system is on the order of one hundredth of an Ångströms, which is an important parameter to be considered when dealing with our future experiments dedicated to depict the metastable states. Further, our results also show the slight distortion on the straight angle of the -NO branch with respect to the *ab*-plane, note that direct measurement of Fe-O is slightly lower than the multi-scattering path Fe-N1-O-N1-Fe, respectively, 2.8093(3) and 2.83(1) Å.

When fitting $\vec{E} // \vec{a}$ (and analogously for $\vec{E} // \vec{b}$, Fig. 7b, left and right) the direction of the beam polarization with respect to the crystal allows us to see contributions from all the scatters of the system. We expect to see the short Nitrogen bond tied by an oxy-

gen (corresponding to the -NO ligand, lying in the *ab*-plane) as well as the four-fold degenerated Carbon tied to a longer Nitrogen contribution from the -CN ligand (out of plane). FEFF calculations have shown the high weight of multiple scattering paths for the total signal, thus the addition of them considerably improved the quality of the fit (Table 2), as previously observed elsewhere [38]. To perform this fit we have considered three different N bonds on the system, since they are not equivalent: a short one from the -NO ligand (N1), one longer (N2) from -CN, both lying on the mirror plane, and a third from the -CN ligands that are out of plane (N3, which is four-fold degenerated). It is worth to note that in alternative N2 and N3 could be considered as one single contribution, as they are very close in value. However, actually they are not the same, and this is particularly important for our system description since multi-scattering paths play an important role for the overall shape of the spectra, as we discussed above. Further, we did try a fit by doing $N2 = N3$ and we got the same R_{factor} value (0.01), nonetheless the reduced- χ^2 favors the model where N2 is independent from N3 (actually, constrained to be twice N2 value). Following this argument, we have also proposed two distinct carbon contributions for our model, one tied to the -CN ligand in the *ab*-plane (C1) and the other related to carbon from out-of-plane scatterings (C2), which must be four-fold degenerated. On the latter, also the coordination number was constrained to be twice that from *c*-axis, i.e., $C2 = 4 \cdot C1$. As a matter of fact, a model where

carbon atoms were fixed to the nominal value gave a far worst fit. On the Table 2, we added a corresponding subscript to make clearer the correspondence among parameter and axis origin. Concerning the bond distances, they are inside the expected range, for instance, N1 matches the value from powder fit as well as the average value from C1 and C2 matches the one from powder sample. The coordination numbers of the carbon or nitrogen atoms from -CN ligands are acceptable considering the error bars and the relatively higher values may come from some correlation with other parameters, for instance C1 has its higher correlation value equals to 0.6737 with ΔE_0 . Indeed, ΔE_0 parameter on the a-axis fit is the one that presents the higher error bar comparing to the other fits (event if it is inside the typical range). For sake of clarity, -N1 and O contributions come from exclusively from -NO ligand and must be always equals to 1. For that reason, we kept fixed coordination numbers of these two components.

The FT of EXAFS signal in $\vec{E} // \vec{c}$ (Fig. 7c, left and right panels) presents a completely different shape when compared to $\vec{E} // \vec{a}$ and this can be understood, as already discussed, considering the polarization direction of the beam with respect to the crystal orientation, which acts as a sort of filter for a selected direction. In this particular case, it filters the ab-plane, in which lies the N-C-Fe-N-O branch of the structure. We thus expected to observe only the contributions from the four -CN ligands out of the ab-plane. Another point to be highlighted is that the apparent similarity of powder and $\vec{E} // \vec{c}$ FT spectra and any possibility of qualitative misinterpretation based on peak position of intensity is promptly broke when one looks at real part of the spectra (green lines on Fig. 7a and 7c, right panels). The distinction between them means that the origin of the peaks is different, as we actually see on the results of the fits (Table 2), and their close final shape is just a coincidence.

We have seen so far with the EXAFS fitting of the different faces of the crystal that multi-scattering paths have a huge contribution for the final aspect of the curve and they cannot be neglected during the modeling. To make clearer this issue, Fig. 8 highlight the individual contributions of the scattering paths of the model to the fit of the powder sample, as an example of the importance of such scatterings for the overall spectrum. In the left panel is drawn the FT of EXAFS in R-space (open circles), its fit (blue line) and the individual contribution of each scattering to the fit (actually, the real part). It is shown clearly that even if we have 4 different atomic contributions (short N and C atoms from -CN ligand as well as O, N from -NO ligand) in the structure, they cannot be individualized as a single peak in the FT (nor even a convolution), which is a current misconception in EXAFS analysis. On a hypothetical radial distribution function scenario, carbon should count as the position and intensity of the first high FT peak (~ 1.6 Å, without phase correction), but definitely both nitrogen scatterings contribute for this first peak as well as multiple-scatterings, which spans from 0.5 up to 3.5 Å. In fact, their presence dominates the high term ($R > 2$ Å) on FT of both data. Actually, for longer distances, the focusing effect promoted by the alignment of the scatters highlights the longer contributions, as viewed in the intensities of the back transformed waves on right panels of Fig. 8. It is worth to note that the presence of simulated multi-scattering paths contributes to reinforce the stability of the proposed model and to support the veracity of the fit results.

Summarily, our EXAFS results show great accordance with the expected structure and we were able to describe fine aspects from the crystal, such as the distinction of 3 different N contributions on $\vec{E} // \vec{a}$ fit. On the other hand, this full description with a particular importance of the inclusion of multi-scattering peaks and their influence for the final aspect of the Fourier Transform of the EXAFS is fundamental to update the interpretation given by Gadeke et al. [14], which attributed single peaks to single atomic path scattering. As our analysis clearly shows, this oversimplified interpretation is

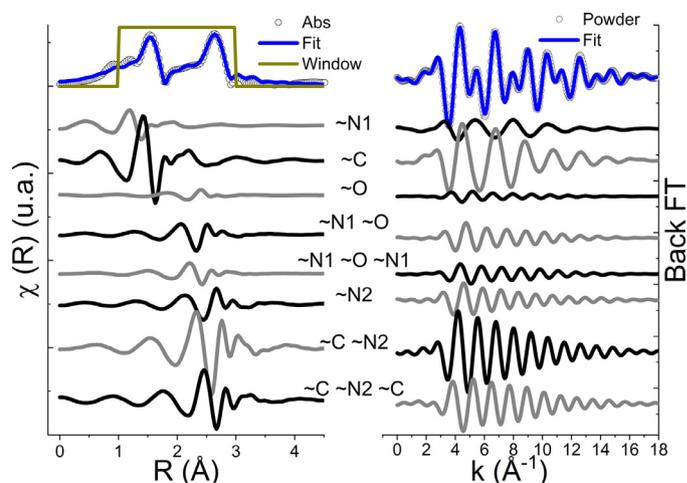


Fig. 8. Individual contribution of the scattering paths for the real part of the FT EXAFS signal (left) as well as the back Fourier Transform (right) from Fe K-edge of SNP powder sample.

inadequate and might even lead to false conclusions if taken as such.

4. Conclusion

To conclude, we have shown that the properties of a complex system such as SNP ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prototype) can be investigated through polarized x-ray absorption spectroscopy. Fine and full modelling of XANES and EXAFS allowed to see details from the lower symmetry of the crystal (e.g., difference in pre-peak XANES and coordination numbers after EXAFS fitting). FEFF.9 code fails to nicely describe minor, nonetheless important, XANES features, however it is suitable to simulate polarization dependence in the EXAFS regime. In the XANES region, SNP exhibits pre-edge features which correspond to the combination of $1s \rightarrow 4p$ and $1s \rightarrow 3d$ transitions with a dominant character assimilated to a dipole character, as revealed by the difference between the two axes. A deconvolution of Fe pre-peaks allows to see that according to the energy range, they can possibly include $6e$ and $2b_2$ levels of t_{2g} group and $5a_1$ and $3b_1$ of e_g group. Another possibility is the presence of $8e$ ($\pi^*(\text{CN})$) at high pre-peak energy. Even if a perfect correspondence with optical transition was not possible, our results pave a direction in how to perform further investigations coupling well-designed XAS study (using angle dependence detection and low temperature), FEFF simulation and optical experiments to solve the electronic structure of the crystal and to study its metastable state. EXAFS showed good agreement with theoretical values and we were able to also observe the influence of the distortion of the structure on coordination number and bond distances. Nevertheless, the most important achievement was to update the old (mis)interpretation in literature in which associated single peaks on Fourier transform to single atomic contributions of the crystal. We have seen the fundamental role played by multi-scattering paths to the overall shape of the spectra and we expect that this work contributes to overcome such aged, guileless but still present understanding of the EXAFS as a radial distribution function.

Declaration of Competing Interest

An experimental XAS and *ab initio* approach to describe the electronic and local structure of sodium nitroprussiate single crystals

Acknowledgments

The authors are grateful to IUPAP-IUCr-LAAMP within the ICSU Grants Programme 2016–2019 (Ref: 41100IUP12) who provided the support to Duclair Tchana Kamgne and Bridinette Thiodjio Sendja for the training in ELETTRA Synchrotron. They are also grateful to the XAFS beamline staff (Dr Simone Pollastri, Mr Luca Olivi and Mr Ricardo Grisonich) of Elettra Sincrotrone (Trieste, Italy). They also extend their acknowledgement to Andrea Lausi responsible of the LAAAMP in ELETTRA and Vivian Zaccaria of ICTP external of office activities. We thank Theo Woike for preparation of oriented SNP single crystals.

Author contributions

Duclair Tchana Kamgne: design of the experiment, performed the experiment, XAS simulations, writing original draft; **Bridinette Thiodjio Sendja**: design of the experiment, performed the experiment, XAS simulations, writing original draft; **Daniilo Oliveira de Souza**: performed the experiment, manuscript writing, XANES modeling and interpretation, EXAFS analysis and interpretation; **Dominik Schanie**: supervision, XAFS interpretation and manuscript writing; **Giuliana Aquilanti**: supervision, XAFS interpretation and manuscript writing.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2021.131119.

References

- [1] M.D. Carlson, P.M. Eckmann, Review of Vasodilators in acute decompensated heart failure: the old and the new, *J. Card. Fail.* 19 (2013) 478–493.
- [2] S. Huerta, S. Chilka, B. Buenañada, Nitric Oxide Donors: Novel Cancer Therapeutics, *Int. J. Oncol.* 33 (2008) 909–927.
- [3] P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, Photoswitchable coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.* 219–221 (2001) 839–879.
- [4] P. Coppens, I. Novozhilva, A. Kovalevsky, Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes, *Chem. Rev.* 102 (2002) 861–883.
- [5] M.D. Carducci, M.R. Pressprich, P. Coppens, Diffraction studies of photoexcited crystals: metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2669–2678.
- [6] B. Delley, J. Schefer, Th. Woike, Giant lifetimes of optically excited states and the elusive structure of sodiumnitroprusside, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 10067–10074.
- [7] D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, Structure of the light-induced metastable state SII in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 174112–174117.
- [8] D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, K.W. Krämer, H.U. Güdel, Neutron diffraction shows a photoinduced isonitrosyl linkage isomer in the metastable state SI of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{D}_2\text{O}$, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174108–5.
- [9] D. Schaniel, M. Nicoul, Th. Woike, Ultrafast reversible ligand isomerization in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9029–9033.
- [10] G. Galle, M. Nicoul, Th. Woike, D. Schaniel, E. Freysz, Unraveling the mechanism of NO ligand photoisomerism by time-resolved infrared spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 552 (2012) 64–68.
- [11] D. Schaniel, J. Schefer, B. Delley, M. Imlau, Th. Woike, Light-induced absorption changes by excitation of metastable states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 085103–085110.
- [12] D. Schaniel, M. Imlau, T. Weisemoeller, T. Woike, K.W. Krämer, H.-U. Güdel, Photoinduced Nitrosyl Linkage Isomers Uncover a Variety of Unconventional Photorefractive Media, *Adv. Mater.* 19 (2007) 723–727, doi:10.1002/adma.200601378.
- [13] T. Woike, W. Krasser, H. Zöllner, W. Kirchner, S. Haussühl, Population dynamics of the two light-induced metastable states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Z. Phys. D* 25 (1993) 351–356.
- [14] W. Gadeke, E.E. Koch, G. Dräger, R. Frahm, V. Saile, Electronic structure and local geometry of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals investigated by polarization-dependent x-ray absorption spectroscopy, *Chem. Phys.* 124 (1988) 113–119.
- [15] S. Nanba, D. Asakura, M. Okubo, H. Zhou, K. Amemiya, K. Okada, Per-Anders Glans, Catherine A. Jenkins, Elke Arenholz, J. Guo, Anisotropic charge-transfer effects in the asymmetric $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ octahedron of sodium nitroprusside: a soft X-ray absorption spectroscopy study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7031–7036.
- [16] T. Matsui, S. Yamazaki, Y. Arita, T. Sato, T. Nagasaki, EXAFS study of reduced ceria doped with lanthanide oxides, *Solid State Ion.* 154 (2002) 113–118.
- [17] H. Deguchi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Horiuchi, EXAFS study of doped ceria using multiple data set fit, *Solid State Ion.* 176 (2009) 1817–1825.
- [18] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, E. Gaudry, First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5619–5633.
- [19] O. Lobacheva, M. Chavarha, Y.M. Yiu, T.K. Sham, L.V. Goncharova, The local structure and ferromagnetism in Fe-implanted SrTiO_3 single crystals, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 013901–013905, doi:10.1063/1.4886875.
- [20] F. Giannici, G. Gregori, A. Longo, C. Aliotta, A. Martorana, J. Maier, Structure and oxide ion conductivity: local order, defect interactions and grain boundary effects in acceptor-doped ceria, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5994–6006.
- [21] F. Bottomley, P.S. White, Redetermination of the structure of disodium pentacyanonitrosylferrate (sodium nitroprusside), *Acta Cryst. B* 35 (1979) 2193–2195.
- [22] P.T. Manoharan, W.C. Hamilton, Crystal structure of sodium nitroprusside, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1043–1047.
- [23] A. Di Cicco, G. Aquilanti, M. Minicucci, E. Principi, N. Novello, A. Cognigni, L. Olivi, Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source, *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 012043–012046.
- [24] B. Ravel, M. Newville, Artemis Athena, Hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using Iffeffit, *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537–541, doi:10.1107/S0909049505012719.
- [25] H. Taguchi, T. Takeishi, K. Suwa, K. Masuzawa, Y. Minachi, High Energy Ferrite Magnets, *Journal de Physique IV Proceedings* 07 (1997) EDP Sciences C1–311–C1–312, doi:10.1051/jp4:19971122.jp4-00254763.
- [26] B. Thiodjio Sendja, D. Tchana Kamgne, G. Aquilanti, L. Olivi, J.R. Plaisier, Low-range thermal investigation of zincblende-type ZnS by combined extended X-ray absorption fine structure and X-ray diffraction techniques, *Physica B* 545 (2018) 481–490, doi:10.1016/j.physb.2018.06.005.
- [27] J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila, M.P. Prange, K. Jorissen, Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5503–5513, doi:10.1039/B926434E.
- [28] M. Roy, S.J. Gurman, An investigation of the use of the Hedin-Lundqvist exchange and correlation potential in EXAFS data analysis, *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001) 1095–1102 DOI, doi:10.1107/S0909049501006434.
- [29] M. Muñoz, C. Marcaillou, O. Vidal, S. Pascarelli, O. Mathon, F. Farges, Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy: effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam, *Am. Mineralogist.* 98 (2013) 1187–1197, doi:10.2138/am.2013.4289.
- [30] G. Waychunas, M. Apte, Jr G. Brown, X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: near edge structure, *Phys. Chem. Miner.* 10 (1983) 1–9, doi:10.1007/BF01204319.
- [31] Andrew J. Berry, Hugh St.C. O'Neill, Kasthuri D. Jayasuriya, Stewart J. Campbell, Garry J. Foran, XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass, *Am. Mineralogist.* 88 (2008) 967–977, doi:10.2138/am-2003-0704.
- [32] V. Vercamer, O.J.Y. Myrtille, G. Hunault, M. Lelong, W. Haverkort, G. Calas, A. Yusukey, H. Hijiya, L. Paulatto, C. Brouder, M.-A. Arrio, A. Juhin, Calculation of optical and k-pre-edge absorption spectra for ferrous iron of distorted sites in oxide crystals, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 245115–15, doi:10.1103/PhysRevB.94.245115.
- [33] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmer, On the multipole character of the X-ray transitions in the pre-edge structure of Fe K absorption spectra. An experimental study, *Phys. Stat. Sol. B* 146 (1988) 287–294, doi:10.1002/pssb.2221460130.
- [34] T.E. Westre, P. Kennepohl, J.G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, A multiplet analysis of Fe K-Edge $1s \rightarrow 3d$ pre-edge features of iron complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6297–6314, doi:10.1021/ja964352a.
- [35] T.J. Penfold, M. Reinhard, M.H. Rittmann-Frank, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, C.J. Milne, P. Glatzel, M. Chergui, X-ray spectroscopic study of solvent effects on the ferrous and ferric hexacyanide anions, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 9411–9418, doi:10.1021/jp5055588.
- [36] T. Manoharan, H. Gray, Electronic structure of nitroprusside ion, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3340–3348, doi:10.1021/ja01093a011.
- [37] M. Braga, A.C. Pavao, J.R. Leite, The use of imaging plates in electron-density mapping with synchrotron X-rays, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 4328–4336, doi:10.1107/S09090495006170.
- [38] Tolkiehn G., Rabe P., Werner A., Experimental investigation of the systematic k- and Z-dependence of EXAFS back-scattering amplitudes and comparison with theory. In: Fabian D.J., Kleinpoppen H., Watson L.M. (eds) *Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids. Physics of Atoms and Molecules* (1981). Springer, Boston, MA, doi:10.1007/978-1-4615-9236-5_128.

X-ray Absorption Spectroscopy for the Characterization of Photoinduced Linkage Isomers in Single Crystals: Experimental Setup and XANES Results**

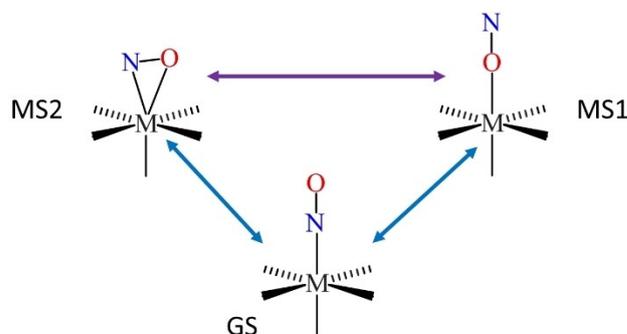
Duclair Tchana Kamgne,^[a] Bridinette Thiodjio Sendja,^[b] Danilo Oliveira de Souza,^[c] Theo Woike,^[d] Giuliana Aquilanti,^[c] and Dominik Schaniel^{*,[d]}

Photoinduced linkage isomers (PLI) of the nitrosyl ligand in single crystals of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP, sodium nitroprusside) have been studied by X-ray absorption spectroscopy (XAS) at low temperatures, using a cryostat allowing in-situ polarized LASER irradiation and XAS measurements. In the XANES (X-ray absorption near edge structure) region a significant modification of the pre-edge peak intensities is observed after

irradiation of the ground state (GS) nitrosyl $\text{NO}-\kappa\text{N}$ isomer with light in the blue and infrared spectral range, used for the generation of the isonitrosyl $\text{NO}-\kappa\text{O}$ isomer (MS1) and the side-on bound $\kappa^2\text{N,O}$ isomer (MS2), respectively. These observations are interpreted with respect to the changes in the nature of the frontier (unoccupied) molecular orbitals of the different linkage isomer configurations, expected from earlier calculations.

Introduction

The manipulation of molecular compounds by light is of interest in various domains, ranging from medicine and biology to optics, e.g. the photoinduced ligand-release is of interest in photodynamic therapy^[1] while the photochromic and photo-refractive properties might be exploited in optoelectronic and photonic applications.^[2] One particular class of photosensitive materials are transition-metal nitrosyl complexes which can be used for both medical and optical applications, by either photoinduced NO release or the generation of photoinduced linkage isomers (PLI) of the NO ligand.^[3] Studying the bonding and activation of NO is essential for a comprehensive understanding of these two competing processes. Various structural types of PLI can be generated in mono- and dinitrosyl complexes, depending on the electronic configuration.^[4] In the Enemark-Feltham notation,^[5] $\{\text{MNO}\}^n$ for mono-nitrosyl complexes (M =metal), n is the number of metal-d electrons if the ligand is assumed as NO^+ . For systems with $n \leq 6$, the ground state (GS) configuration is in general a linear MNO . $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP, sodium nitroprusside) is the prototypical example for a $\{\text{MNO}\}^6$ system. As illustrated in Scheme 1, three linkage isomers of NO can be found in such an octahedral mono-nitrosyl compound, the ground state (GS) configuration



Scheme 1. Linkage isomer configuration for $\{\text{MNO}\}^6$ type mono-nitrosyl complexes such as $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ in SNP.^[4] GS denotes the energetic ground state corresponding to the N bound linear $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ linkage ($\text{NO}-\kappa\text{N}$). MS1 is the so-called isonitrosyl configuration with an O-bound linear $\text{M}-\text{O}-\text{N}$ linkage ($\text{NO}-\kappa\text{O}$), and MS2 is the side-on configuration of the NO ligand ($\kappa^2\text{N,O}$).

corresponding to the nitrogen bound linear linkage of NO ($\text{NO}-\kappa\text{N}$), and two so-called metastable states (MS). MS1 corresponds to the oxygen bound linear linkage of NO (κO , isonitrosyl) while MS2 to a side-on bound configuration of the NO ($\kappa^2\text{N,O}$) with respect to the central metal atom.^[6] As discussed recently,^[4] the metal-nitrosyl bond in SNP is established through the interplay of three interactions: two Fe-to-NO π -backbonds from the low-spin- d^6 metal's occupied $d(xz)$ and $d(yz)$ atomic orbitals (AO) (z is along the Fe-NO axis) to the empty $\text{N}-\text{O}-\pi^*$ molecular orbital (MO), and the NO-to-Fe donor bond from the N-atom's lone pair to the iron's empty $d(z^2)$ AO. For GS and MS1 this results in a linear $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ and $\text{M}-\text{O}-\text{N}$ configuration, essentially due to the fact that the $\text{N}(\text{O})$ -atom's lone pair can interact with the empty $d(z^2)$ of the iron. The side-on MS2 configuration is stabilized through the interaction of the $\text{N}-\text{O}-\pi$ -bond in the FeNO plane with the empty $d(z^2)$ of the iron.

Conversion between the three linkage isomers is possible by light, forward and backward reactions being induced by

[a] D. T. Kamgne
University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, Yaounde (Cameroon)

[b] Prof. Dr. B. T. Sendja
University of Yaounde I, National Advanced School of Engineering, Department of Mathematic and Physical Science, Yaounde (Cameroon)

[c] Dr. D. O. de Souza, Dr. G. Aquilanti
Elettra-Sincrotrone Trieste, s.s. 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza, Trieste (Italy)

[d] Prof. Dr. T. Woike, Prof. Dr. D. Schaniel
Université de Lorraine, CNRS, CRM2, 54000 Nancy (France)
E-mail: dominik.schaniel@univ-lorraine.fr

[**] XANES=X-ray absorption near edge structure.

different wavelengths. In general, irradiation in the blue-green spectral range transforms GS towards MS1 and MS2, while irradiation with red and infrared light leads to the backward reaction from MS1,2 towards GS.^[7] Infrared light can be used to transform MS1 towards MS2. MS1 and MS2 are stable at low temperatures since they are separated from each other and the GS by activation barriers of the order of 0.3–1 eV, hence the name metastable state. Depending on the composition, the wavelength ranges for interconversion as well as the heights of the activation barriers vary.^[8]

For the design and improvement of the application-related properties, a comprehensive understanding of the underlying photophysical and photochemical mechanisms is essential. Therefore, a large number of experimental methods have been applied for the (in-situ) study of these photoinduced processes spanning the time scales from femtoseconds to hours, especially for the prototype compound SNP. Of major interest is the detailed knowledge about the excitation and relaxation mechanisms and pathways, which in turn requires the investigation of the electronic and structural properties of the photoinduced species, at various time points. Static UV/Vis and Infrared spectroscopy,^[9,10] calorimetry,^[11] Mössbauer spectroscopy,^[12] X-ray and neutron diffraction^[13] have been used (at low temperatures) and in combination with theoretical calculations^[14] provided a rather complete description of the PLI. Time-resolved spectroscopy (UV/Vis, Infrared, photoelectron)^[15] has been used to elucidate the photoisomerization process and determine the characteristic time scales for the rotation of the NO ligand. Up to now no direct time resolved observation of this photoinduced structural reorganization by diffraction or related methods has been reported, except for the relaxation of the PLI back to GS by X-ray diffraction (XRD) on the millisecond time scale.^[16] X-ray absorption spectroscopy (XAS) offers the possibility to study both, the electronic and structural properties^[17] and can thus be used to investigate also the corresponding photoinduced changes. For example, photoinduced valence tautomerism,^[18] local structural changes of trapped photoexcited states in magnetic cobalt compounds^[19] or photoinduced magnetic phase transitions^[20] have been studied by XAS at low temperature under illumination. Polarized XAS has been used to study the photoinduced Fe–CO bond breaking including a study of the pre-edge region yielding insight into the electronic structure of the frontier molecular orbitals.^[21] Furthermore, ultrafast XAS has been developed and applied for the study of photoexcited systems, see e.g.,^[22] and these methods are now available at various synchrotron sources allowing for the study of short-lived photoinduced species. Nevertheless, the study of the PLI phenomenon in transition-metal nitrosyl compounds has been attempted only once using XAS,^[23] however no changes in the spectra could be observed in this early study. Besides, the GS of SNP has been characterized using Fe L-edge XAS^[24] and Fe K-edge XAS.^[25]

In order to open the way for the use of XAS for the characterization of PLI in transition-metal nitrosyl complexes, we performed low-temperature polarized XAS on single crystals of the prototype material SNP under light-irradiation. We

successfully generated the two types of metastable linkage isomers, MS1 and MS2, by applying an appropriate light irradiation sequence. The observed changes in the pre-edge peak intensities are discussed with respect to the changes in the frontier molecular orbitals as predicted from earlier theoretical calculations. Our results provide the first XAS fingerprints of the PLI species and as such will be useful for preparing future measurements in time-resolved mode as well as for the study of photoswitchable non-crystalline hybrid materials (molecule@matrix) by XAS.

Results and Discussion

Several crystals of different thickness (between 80 and 130 μm) were measured in GS and after light irradiation (with different exposure times) in order to determine the light induced changes occurring in the XAS spectra upon generation of MS1 (blue light) and subsequent transfer to MS2 (infrared light). The light polarization was chosen along the crystallographic *c*-axis in order to maximize population of the metastable states.^[7] In view of the orientation of the quasi fourfold N–C–Fe–N–O axis, which is in the *ab*-plane (see experimental details and Figure 1 in^[25]), the polarization of the X-ray beam was chosen perpendicular to the *c*-axis, thereby guaranteeing the presence

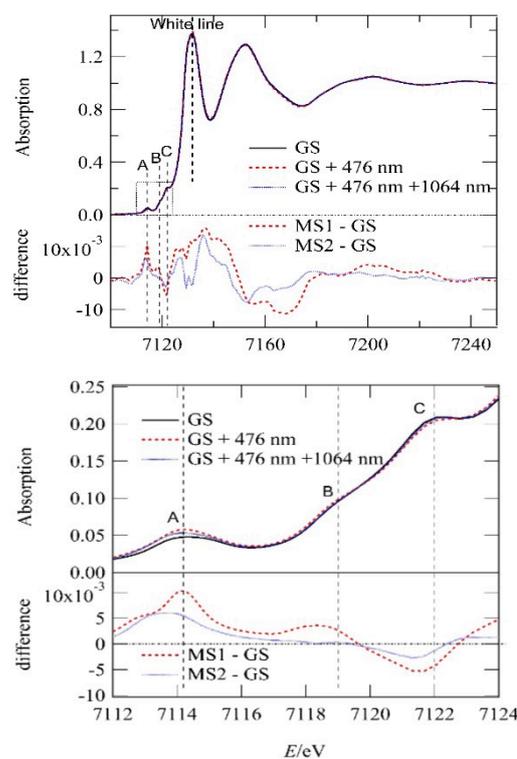


Figure 1. XAS spectra for an 80 μm thick crystal (a-cut, polarization of X-ray beam perpendicular to the *c*-axis of the crystal, i.e. with a component parallel to the Fe–N–O direction): GS (black line), after irradiation with 476 nm light (red dashed line) and subsequent irradiation with 1064 nm (blue dotted line). A, B, C denote pre-edge features at 7114, 7119, and 7122 eV, respectively. (Top) Full range 7100–7250 eV and corresponding difference spectra. (Bottom) Zoom in the range 7110–7124 eV.

of dipole-allowed transitions in the pre-edge area (*vide infra*). The pre-edge region of all spectra is characterized by a well-resolved peak A at about 7114 eV and two shoulder peaks B and C at about 7119 and 7122 eV, respectively, in agreement with previous results collected at room temperature on SNP single crystals when choosing X-ray polarization along *a* or *b* crystallographic axes.^[25] Figure 1 shows as an example the results on the 80 μm crystal in the range 7100–7250 eV. The edge is found at 7131.8 eV, and its position is not changed upon irradiation. This clearly indicates that the oxidation state of iron does not change upon photoisomerization, as is expected from earlier results, e.g. Mössbauer spectroscopy.^[12] On the other hand, intensity changes are observed at several positions, especially also in the pre-edge peak A at about 7114 eV. Looking into more detail in the evolution of this pre-edge peak as a function of irradiation wavelength and duration we observe the following behavior. Upon irradiation with 476 nm we observe an increase in the intensity of the pre-edge peak, while the position of the peak does not change within the resolution of our experiment. Compared to GS, the integrated area under the peak is increased by about 17% after 15 hours of irradiation, corresponding to $Q=1080\text{ J/cm}^2$, as illustrated in Figure 2 for a crystal with thickness 130 μm . The subsequent irradiation with 1064 nm leads to a decrease of the

intensity of this peak. After 90 minutes of irradiation, corresponding to $Q=270\text{ J/cm}^2$, the intensity has decreased to about 1.07 times the intensity of GS. Both, the increase upon blue light irradiation and the decrease upon infrared light irradiation follow a monoexponential behavior with time constants $Q_{\text{blue}}=205(31)\text{ J/cm}^2$ and $Q_{\text{infrared}}=197(190)\text{ J/cm}^2$. The same behavior is observed for other crystals with thicknesses 80, 90, 110 μm , for which the X-ray polarization was always chosen perpendicular to the *c*-axis of the crystal.

The fact that we do observe an increase of the pre-edge peak intensity (but no measurable energetic shift) indicates that the transition probability at the origin of this peak changes after light irradiation, upon population of the MS1 state. For a qualitative analysis of this observation we recall that the pre-edge peaks in 3d transition-metal compounds can be of dipolar or quadrupolar character.^[26] In SNP the electronic configuration of the iron metal center is low-spin d^6 and the point symmetry of the molecule is (nearly) C_{4v} . The *z*-axis is chosen along the quasi-fourfold rotation axis N–C–Fe–N–O. From ligand field theory we expect thus a splitting of the e_g into two orbitals ($d(z^2)$; $d(x^2-y^2)$) and of the t_{2g} into three orbitals ($d(xz,yz)$; $d(xy)$) with an energetically degenerate $d(xz,yz)$. The significant back-bonding with the NO ligand leads to the lowering of the antibonding $\pi^*(\text{NO})$ orbital, which constitutes the LUMO (with significant *d*-character). UV/Vis absorption spectroscopy combined with DFT calculations established this energetic level scheme,^[9,27] the LUMO being the $\pi^*(\text{NO})$ with E symmetry, the LUMO+1 the mainly $d(z^2)$ with A1 symmetry and the LUMO+2 the mainly $d(x^2-y^2)$ with B1 symmetry. The LUMO and LUMO+1, LUMO+2 are separated by ca. 0.7–1.5 eV (see Figure 3).^[9] According to previous XAS studies on the GS of SNP, the first pre-edge peak at about 7114 eV might correspond to a transition to either of these final states by promoting an electron from $1s$ to the $\pi^*(\text{NO})$, the $d(z^2)$, or the $d(x^2-y^2)$. Since the $\pi^*(\text{NO})$ orbital has significant *p*-orbital character (from O and N) dipole allowed transitions can be expected due to a transition $1s \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ while $1s \rightarrow d(z^2)$ and $1s \rightarrow d(x^2-y^2)$ are expected to be of quadrupolar nature. However, as calculations have shown,^[9] also the mainly $d(z^2)$ has a significant amount of ligand *p*-contribution (from Np(*z*) in GS and from Op(*z*) in MS1), so that the $1s \rightarrow d(z^2)$ should be potentially considered as a dipole allowed transition. In C_{4v} symmetry the dipole moment operator has the form (E,E,A1). The final state generated by a $1s \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ transition has A1 \times E=E symmetry (1*s* being total symmetric A1) and hence the product (E,E,A1 yields (A1, A1, E) for (*x,y,z*) indicating that this transition is dipole allowed perpendicular to the quasi-four fold rotation axis. Similar analysis shows that the $1s \rightarrow d(z^2)$ (A1) transition is dipole allowed parallel to the quasi-fourfold rotation axis, while the $1s \rightarrow d(x^2-y^2)$ transition is forbidden. We can thus have two dipolar contributions in the first pre-edge peak due to the $1s \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ and $1s \rightarrow d(z^2)$ as well as two quadrupolar contributions due to the $1s \rightarrow d(z^2)$ and $1s \rightarrow d(x^2-y^2)$ transitions. Since the latter are typically much weaker we will neglect them in our further discussion. In our experiment the X-ray polarization is perpendicular to the *c*-axis of the crystal and thus in the same plane as the quasi-fourfold rotation axis N–C–Fe–N–O (see

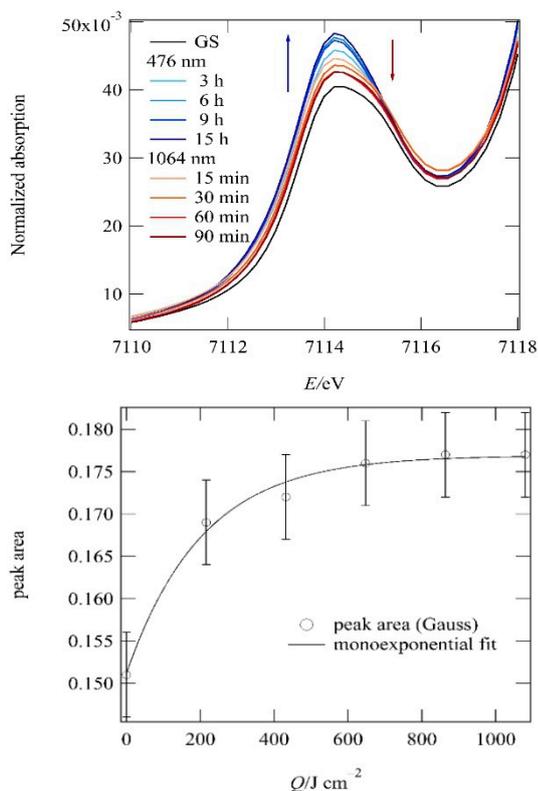


Figure 2. (Top) XAS spectra in the range 7110–7118 eV for a 130 μm thick crystal (*b*-cut, polarization of X-ray beam perpendicular to *c*-axis) in the GS (black line), after irradiation with 476 nm light and subsequent irradiation with 1064 nm. (Bottom) Integrated area of pre-edge peak as a function of irradiation exposure Q and corresponding monoexponential fit for the increase upon irradiation with 476 nm.

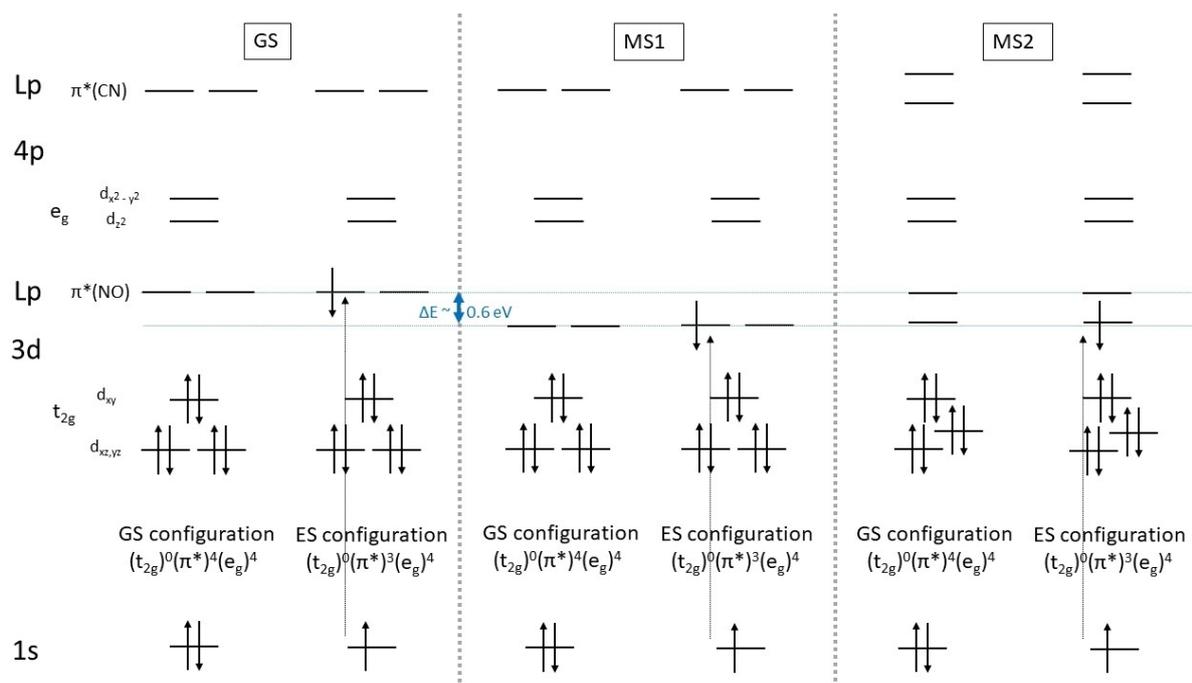


Figure 3. Scheme for the analysis of XANES measurements of SNP, using C_{4v} symmetry for GS and MS1 and C_s for MS2, for the three isomer configurations. Level ordering of iron (1s, 3d, 4p) and ligand (Lp) orbitals, with details of 3d and $\pi^*(NO)$ orbitals according to.^[9] (Spacing between orbitals is **not** proportional to energy difference).

Figure 1 of Ref. [25]). Since the four $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ molecules in the unit cell are oriented in pairs with an angle of approximately 70° between the N–C–Fe–N–O directions (within a pair, the orientation of N–C–Fe–N–O is antiparallel within the ab -plane), both components parallel and perpendicular to the X-ray polarization are always present, independent of the rotation around the c -axis. Hence, we can consider the first pre-edge peak at 7114 eV as due to these dipolar allowed transition involving the LUMO and LUMO + 1. The existence of pre-edge peaks due to back-bonding effects was recently elucidated by calculations of K-edge X-ray absorption spectra using the restricted active space method on $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n=3,4$).^[28] Furthermore, Chergui and co-workers have investigated nitrosylmyoglobin (MbNO) by XAS and TD-DFT calculations,^[29] where they found a single pre-edge feature, that is dominated by $1s \rightarrow d(\sigma)$ and $1s \rightarrow d(\pi) - \pi(\text{NO})^*$ transitions.

By irradiation with 476 nm, MS1 is populated, i.e. the NO ligand undergoes rotation from N-bound to O-bound to the Fe central atom. This rotation has a major effect on the back-bonding between Fe and NO, as now the NO is O-bound to Fe. The two major consequences are that the energy of the LUMO is lowered in MS1 (by approximately 0.6 eV)^[9] and that the nature of the LUMO and LUMO + 1 is slightly changed. Within our energy resolution we cannot observe an energetic shift of the pre-edge peak. The observed increase of the intensity of the pre-edge peak on the other hand is clearly visible and reproducible, and should therefore be reflected in the nature of the corresponding transition, i.e. the dipolar character should be increased. DFT calculations on the nature of the GS and MS1 state including analysis of the nature of the valence orbitals

have been performed quite early by Buchs *et al.*^[14c] and Atanasov *et al.*^[14d] Both indicate an increase of the contribution of Np and Op orbitals to the LUMO by almost 10% when going from GS to MS1, whereas the Fe $d(xz, yz)$ contribution diminishes accordingly. Concerning the LUMO + 1, there is less information available about expected changes in the nature of this MO. In the pDOS calculated in^[9] there seems to be merely interchange of the Np and Op contributions, without significant change in the amount of this ligand contribution. Concerning the MS2, obtained via 1064 nm irradiation of MS1, the symmetry is reduced to C_s and hence the LUMO is split into two orbitals with a' and a'' symmetry. Since the NO ligand is now rotated the nature of the MOs changes significantly in their composition. However, if one considers the total Np and Op contributions as calculated by Buchs *et al.*^[14c] one obtains a value close to the GS (138% for GS, 139% for MS2; see Tables II, V and VI in^[14c]) significantly lower than the MS1 value (150%). Hence, calculations predict an increase of about 10% in ligand p-contribution when going from GS to MS1.

Overall, the observed increase in the pre-edge peak intensity upon generation of MS1 and the subsequent decrease upon transfer to MS2 can thus be interpreted by the modified transition probability due to the change in nature of the LUMO. A more thorough analysis involving also the two other, higher-lying, pre-edge peaks will require additional measurements varying the orientation of the crystal with respect to the polarization of the X-ray beam, especially also along the crystallographic c -axis. This would also allow to detect potential quadrupolar contributions and to distinguish between dipole and quadrupole transitions.^[30]

The changes in the intensity of the pre-peak features can be used as an indicator for the successful generation of the MS1 and MS2 linkage isomers in SNP. Considering only one major contribution of dipolar nature due to the $1s \rightarrow \pi^*(NO)$ transition, the change in the pre-edge peak area can serve to deduce quantitative information about the amount of p-character of the LUMO. We observe an increase of 17% in peak area. Assuming a population of MS1 of 50% (maximum achievable for this state^[7]) we would thus expect that the p-character of the LUMO increases by 34% when going from GS to MS1. This is much higher than the predicted change from theory (10%), but given the assumptions we made, this estimate is only a first rough approximation and in terms of absolute numbers the earlier calculations provide limited reliability also. So definitely, more measurements and corresponding dedicated calculations are necessary for an in-depth quantitative evaluation. However, these results clearly show that information about the orbital character of frontier orbitals of photoinduced linkage isomers can be obtained from such XAS measurements under light illumination.

Conclusions

By using a dedicated low-temperature setup allowing for in-situ irradiation of single crystals, we demonstrate for the first time that polarized XAS is adequate for giving insight into the light-induced nitrosyl linkage isomers MS1 and MS2, as exemplarily shown on SNP. The analysis of the light-induced changes of the pre-edge peak intensity can be interpreted by the change in the nature of the frontier molecular orbitals due to the structural rearrangement, namely an increase in NO p-orbital contributions for MS1, which was expected from theoretical calculations and which increases the dipolar character and thus the transition probability. These observed intensity changes can serve as fingerprint and measure of successful linkage-isomer generation in a XAS experiment, which is important since the population of the MS1 and MS2 depends on irradiation wavelength and other factors such as light polarization, penetration depth of light in the crystal, and temperature. Note however, that due to the rather small intensity changes, a quantitative exploitation and interpretation would ideally rely on a second indicator, that is measured in-situ. As a perspective, if one measures independently the population of the generated linkage isomers, e.g. by optical transmission, the observed change in peak area can be used to determine experimentally the change in the p-contribution to the first unoccupied molecular orbitals.

Experimental Section

Large single crystals of SNP were recrystallized by slow evaporation from aqueous solutions (SNP powder from Alfa Aesar, Sodium pentacyanonitrosylferrate(III) dihydrate, 98+%). Thin oriented plates were prepared by cutting plates of thickness 1 mm or less from the large crystals, perpendicular to the crystal axes identified from the naturally grown faces. These plates were then ground to

thicknesses between 100–200 micrometers and finally polished to optical quality (see Figure 4a). The plates were oriented using polarized microscopy and their thickness was determined by micrometer screws. The crystals were then mounted on copper plates using Kapton tape in order to ensure good thermal contact. The copper plates are then mounted on a standard sample holder which can be screwed on the cold finger of the LN₂ cryostat (see Figure 4a). The cold finger of the cryostat can be rotated around the vertical axis (see Figure 4b) allowing to orient the face of the crystal with an appropriate angle towards the X-ray beam and at the same time towards the LASER source. Typical angles used in our experiment are between 30–50 degrees with respect to the incident X-ray beam. The XAS experiment requires an evacuated beam path. However, since SNP contains crystal water, exposure to vacuum at room temperature leads to the destruction of the crystals. In order to avoid this, the mounted crystals are cooled in a N₂ atmosphere to -40°C before the sample chamber is evacuated to 10^{-6} mbar. Then the sample is cooled slowly down to the measurement temperature of 77 K by adding liquid nitrogen to the reservoir in contact with the cold finger. The cold finger is then kept at 77 K by contact with the reservoir of liquid nitrogen during the whole measurement.

Irradiation by light is possible through a glass window (transparent in the visible and near infrared range), as schematically shown in Figure 4b,c. The intensity and polarization of the light beam is controlled by a $\lambda/2$ waveplate and polarizer (from B. Halle). The beam is expanded by a lens to cover the whole crystal size and ensure homogenous illumination. Typical used light intensities are 20 mW/cm² in the blue-green spectral range (476 nm LASER from IPG Photonics, Model BLM-100, and 514 nm LASER from Coherent, Model OBIS LX-514-40) and 50 mW/cm² in the infrared spectral range (1064 nm LASER from Laser technologies, Model LGT 1020-500-EP), to avoid overheating of the crystal. Polarization of the light is chosen along the c-axis of the crystals, to achieve maximum population of the PLI.^[7] Using this polarization one can estimate the necessary exposure $Q = I \cdot t$ (units of J/cm²) in order to reach saturation or at least a significant population of the metastable states MS1 and MS2 according to the results of Ref.^[7] For an intensity $I = 20 \text{ mW/cm}^2$ used for the irradiation with 476 nm, one obtains in one hour an exposure $Q(1 \text{ hour}) = 72 \text{ J/cm}^2$, while for the irradiation with 1064 nm at 50 mW/cm² the exposure after one hour is $Q(1 \text{ hour}) = 180 \text{ J/cm}^2$. As shown in^[7] approximately 2000 J/cm² are needed to obtain 40% MS1 with 476 nm for a 330 μm

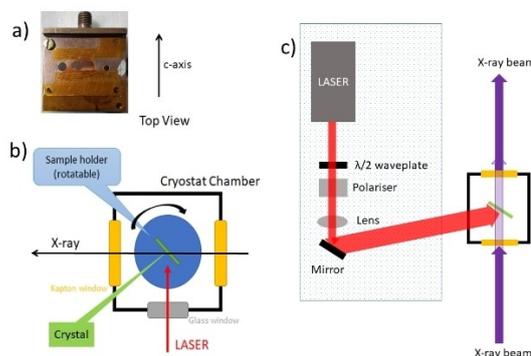


Figure 4. a) Photo of crystal (a-cut) mounted on the sample holder (copper plate) by Kapton tape in order to ensure good thermal contact; b) Schematics of the cryostat chamber in which the crystal is mounted on a cold finger; c) Schematics of the LASER setup with respect to cryostat and X-ray beam. The intensity and polarization direction of the LASER light is controlled via a $\lambda/2$ waveplate and a polarizer. The beam is expanded by a lens (LINOS, $f = 40$ or 80 mm) in order to cover the whole sample size.

crystal. Since we use thinner crystals, population will be faster (due to better penetration of light throughout the whole crystal), and therefore an exposure of approximately 1000–1500 J/cm² is sufficient.^[9] After 15 hours of irradiation at this intensity one reaches 1080 J/cm². For the transfer from MS1 to MS2 with 1064 nm less exposure is needed,^[7,13b] after about 120–250 J/cm² a maximum of MS2 is obtained, followed by a very slow depopulation of MS2 back to GS. Using 50 mW/cm² at 1064 nm, 90 minutes of irradiation, yielding 270 J/cm², are thus sufficient to transfer MS1 to MS2. The X-ray beam enters the cryostat chamber through a Kapton window (see Figure 4b,c).

XAS measurements were performed in transmission mode at a low temperature 77 K, at the Fe K edge (7112 eV) at the XAFS beamline at the synchrotron ELETTRA (Trieste, Italy). Details of the XAFS beamline layout can be found in Ref.^[31] XAS data were acquired with the storage ring operating at 2.4 GeV yielding a current of 158.5 mA. A double crystal silicon Si (111) monochromator was used with a detuning of 0.3 for harmonic rejection. Iron metal foil was used to calibrate the monochromator. The energy resolution $\Delta E/E$ was about 10⁻⁴. The first inflexion point of the XANES spectrum was assigned to 7112 eV corresponding to the edge energy of iron. A mixture of Ar, N₂ and He was used at the energy of 7000 eV to fill the ions chambers such that an absorption of 10%, 80% and 95% is obtained in the I₀, I₁, and I₂ chambers, respectively. The LASER irradiation time ranged between 0 to 15 hours for all samples and four scans were collected for XAS data.

The preliminary treatment of the XAS absorption spectra was performed in Athena software.^[32] In order to improve statistics, the four scans were averaged. The normalization process consisted of subtracting the pre-edge, post-edge and background signals from the experimental X-ray absorption spectrum.

The peak fitting method was used (with IGOR Pro software version 6.37) for fitting the peaks in the pre-edge region. Since the main objective of the analysis was to determine the change in the area of the pre-edge peak as a function of light exposure, the fit was performed with a single Gaussian function for the first pre-edge peak at 7114 eV, and a baseline, by keeping the number of variables as low as reasonably possible (see Figure 5 for an example of this fit on the GS). The series of pre-edge peaks as a function of exposure Q was treated in the same manner keeping strictly the same number of variables and the same type of background and peak shape (Gaussian). The spectra were vertically shifted to have

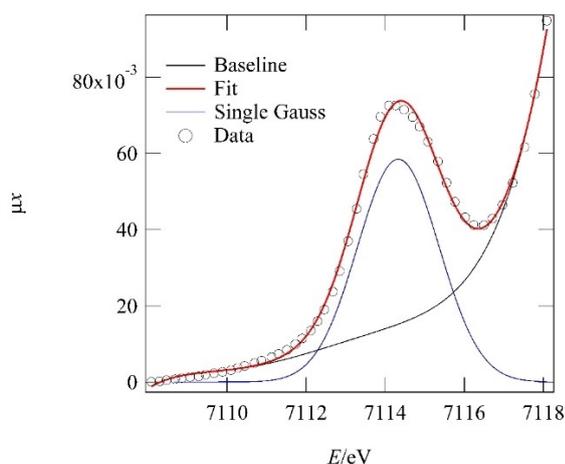


Figure 5. Example of pre-edge peak fit with single Gaussian, GS at 77 K.

the same value at 7108.09 eV (chosen to be zero). The fit has been performed between 7108.09 and 7118.08 eV.

Acknowledgments

The experiments at the synchrotron ELETTRA (Trieste, Italy) have been supported through the granted proposal 20195169 and sponsored by ICTP-ELETTRA users support. Duclair Tchana Kamgne and Bridinette Thiodjio Sendja are grateful to IUPAP-IUCr-LAAAMP within the ICSU Grants Programme 2016–2019 in a Continuing User Award project, who provided them the support for their training at the ELETTRA Synchrotron. The authors are also grateful to the XAFS beamline staff (Dr Simone Pollastri, Mr Luca Olivi and Mr Ricardo Grisonich) of Elettra Sincrotrone (Trieste, Italy) for on-site support.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords: iron · nitrosyl · photoinduced linkage isomers · sodium nitroprusside · X-ray absorption spectroscopy

- [1] a) L. M. Loftus, K. F. Al-Afyouni, C. Turro, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11550–11553; b) K. Sato, K. Ando, S. Okuyama, S. Moriguchi, T. Ogura, S. Totoki, H. Hanaoka, T. Nagaya, R. Kokawa, H. Takakura, M. Nishimura, Y. Hasegawa, P. L. Choyke, M. Ogawa, H. Kobayashi, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 1559–1569.
- [2] a) P. A. Thomas, K. S. Menghrajani, W. L. Barnes, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1809–15153; b) S. Garg, H. Schwartz, M. Kozłowska, A. B. Kanj, K. Müller, W. Wenzel, U. Ruschewitz, L. Heinke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1193–1197; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1205–1210; c) H. Dong, H. Zhu, Q. Meng, X. Gong, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1754–1808.
- [3] a) M. J. Rose, P. J. Mascharak, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 238–244; b) I. Stepanenko, M. Zalibera, D. Schaniel, J. Telsler, V. B. Arion, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5367–5393; c) D. Schaniel, M. Imlau, T. Weisemoeller, T. Woike, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 723–727.
- [4] A. Hasil, D. Beck, D. Schröder, S. Pillet, E. Wenger, T. Woike, P. Klüfers, D. Schaniel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, published online DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202210671>.
- [5] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.
- [6] P. Coppens, I. Novozhilva, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861–883.
- [7] T. Woike, W. Krasser, H. Zöllner, W. Kirchner, S. Haussühl, *Z. Phys. D* **1993**, *25*, 351–356.
- [8] a) D. Schaniel, T. Woike, B. Delley, C. Boskovic, H.-U. Güdel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1164–1170; b) H. Zöllner, W. Krasser, T. Woike, S. Haussühl, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 497; c) B. Cormary, S. Ladeira, K. Jacob, P. G. Lacroix, T. Woike, D. Schaniel, I. Malfant, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7492–7501; d) A. A. Mikhailov, G. A. Kostin, D. Schaniel, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 12641–12650.
- [9] D. Schaniel, J. Schefer, B. Delley, M. Imlau, T. Woike, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 085103.
- [10] T. Woike, W. Krasser, P. S. Bechthold, S. Haussühl, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1767–1770.

- [11] a) H. Zöllner, T. Woike, W. Krasser, S. Haussühl, *Z. Kristallogr.* **1989**, *188*, 139–153; b) D. Schaniel, T. Woike, L. Tsankov, M. Imlau, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 19–23..1
- [12] a) Th. Woike, W. Kirchner, H. Kim, S. Haussühl, V. Rusanov, V. Angelov, S. Ormandjiev, Ts. Bonchev, A. N. F. Schroeder, *Hyp. Inter.* **1993**, *77*, 265–275; b) Th. Woike, M. Imlau, V. Angelov, J. Schefer, B. Delley, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 12249.
- [13] a) M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2669–2678; b) D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 174112; c) D. Schaniel, Th. Woike, J. Schefer, V. Petříček, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 174108.
- [14] a) B. Delley, J. Schefer, Th. Woike, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10067–10074; b) P. Blaha, K.-H. Schwarz, W. Faber, J. Luitz, *Hyp. Inter.* **2000**, *126*, 389–395; c) M. Buchs, C. A. Daul, P. T. Manoharan, C. W. Schlöpfer, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *91*, 418–431; d) M. Atanasov, T. Schönherr, *J. Mol. Struct.* **2002**, *592*, 79–93.
- [15] a) D. Schaniel, Th. Woike, C. Merschjann, M. Imlau, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 175119; b) D. Schaniel, M. Nicoul, Th. Woike, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9029–9033; c) G. Galle, M. Nicoul, Th. Woike, D. Schaniel, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *552*, 64–68; d) M. S. Lynch, M. Cheng, B. E. Van Kuiken, M. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5255–5262; e) A. A. Raheem, M. Wilke, M. Borgwardt, N. Engels, S. I. Bokarev, G. Grell, S. G. Aziz, O. Kühn, I. Y. Kiyani, C. Merschjann, E. F. Aziz, *Struct. Dyn.* **2017**, *4*, 044031.
- [16] N. Casaretto, D. Schaniel, P. Alle, E. Wenger, P. Parois, B. Fournier, E.-E. Bendeif, C. Palin, S. Pillet, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2017**, *73*, 696–707.
- [17] M. L. Baker, M. W. Wara, J. J. Yan, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 182–208.
- [18] a) G. Poneti, M. Mannini, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, A. Rogalev, F. Wilhelm, A. Dei, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2090–2095; b) D. M. Pajeroski, B. Ravel, C. H. Li, M. F. Dumont, D. R. Talham, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2586–2594.
- [19] a) T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9340; b) X.-D. Ma, T. Yokoyama, T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Okhoshi, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 094107.
- [20] T. Yokoyama, H. Tokoro, S. Okhoshi, K. Hashimoto, K. Okamoto, T. Ohta, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 184111.
- [21] S. Della Longa, A. Arcovito, B. Vallone, A. C. Castellano, R. Kahn, J. Vicat, Y. Soldo, J. L. Hazemann, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, *6*, 1138–1147.
- [22] a) C. Bressler, M. Chergui, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 263–282; b) E. Borfecchia, C. Garino, L. Salassa, C. Lamberti, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371*, 20120132.
- [23] W. Gädeke, E. E. Koch, G. Dräger, R. Frahm, V. Saile, *Chem. Phys.* **1988**, *124*, 113–119.
- [24] S. Nanba, D. Asakura, M. Okubo, H. Zhou, K. Amemiya, K. Okada, P.-A. Glans, C. A. Jenkins, E. Arenholz, J. Guo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7031–7036.
- [25] D. Tchana Kamgne, B. Thiodjio Sendja, D. Olivera de Souza, D. Schaniel, G. Aquilanti, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1245*, 131119.
- [26] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 572–584.
- [27] P. T. Manoharan, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3340–3348.
- [28] M. Guo, L. K. Sørensen, M. D. Delcey, R. V. Pinjari, M. Lundberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3250–3259.
- [29] F. A. Lima, T. J. Penfold, R. M. van der Veen, M. Reinhard, R. Abela, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Benfatto, C. J. Milne, M. Chergui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1617–1631.
- [30] a) T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6297–6314; b) C. Brouder, *Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 701–738.
- [31] A. Di. Cicco, G. Aquilanti, M. Minicucci, E. Principi, N. Novello, A. Cognigni, L. Olivi, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *190*, 012043.
- [32] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.

Manuscript received: August 7, 2022

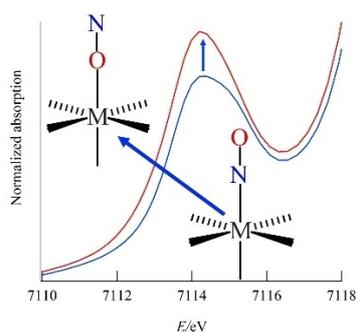
Revised manuscript received: September 14, 2022

Accepted manuscript online: September 15, 2022

Version of record online: ■■■■, ■■■■

RESEARCH ARTICLES

The generation of photoinduced linkage isomers in metal-nitrosyl complexes results in significant changes of the pre-edge peak intensities in the X-ray Absorption Near Edge spectra. The photoisomerization of the NO ligand from N-bound to O-bound results in an increase of the NO p-orbital contributions to the frontier molecular orbitals.



*D. T. Kamgne, Prof. Dr. B. T. Sendja, Dr. D. O. de Souza, Prof. Dr. T. Woike, Dr. G. Aquilanti, Prof. Dr. D. Schaniel**

1 – 8

X-ray Absorption Spectroscopy for the Characterization of Photoinduced Linkage Isomers in Single Crystals: Experimental Setup and XANES Results