

Apport de la spectroscopie
d'absorption des rayons X à l'étude
de la relation structure-propriétés
dans les composés à base de
métaux de transition

**Habilitation à diriger des recherches
de l'Université Paris-Saclay**

présentée et soutenue à Orsay, le 1 juillet 2024, par

Amélie BORDAGE

Composition du jury

| | |
|---|--------------|
| Valérie BRIOIS Dr, CNRS, Synchrotron SOLEIL | Rapportrice |
| Jean-Louis HAZEMANN Dr, CNRS, Institut Néel | Rapporteur |
| Rodrigue LESCOUËZEC Prof, Sorbonne Université, IPCM | Rapporteur |
| Patrick ROSA Dr, CNRS, ICMCB | Examineur |
| Céline PICHON Dr, CNRS, LCC | Examinatrice |
| Jérôme CREUZE Prof, Université Paris-Saclay, ICMMO | Examineur |

Titre : Apport de la spectroscopie d'absorption des rayons X à l'étude de la relation structure-propriétés dans les composés à base de métaux de transition

Mots clés : XAS, Seuils K des métaux de transition, Analogues du Bleu de Prusse, XMCD, photomagnétisme

Résumé : Les matériaux contenant des métaux de transition sont au cœur de nombreuses études, que ce soit en physique, en sciences de la Terre ou en chimie. Un point commun de ces études est la nécessité de comprendre en profondeur les relations entre la structure et les propriétés de ces matériaux. La spectroscopie d'absorption des rayons X et ses dérivées apportent des informations structurales, électroniques et magnétiques uniques pour l'étude de ces relations, car les informations sont obtenues à l'échelle locale et avec une sélectivité chimique. Je me suis intéressée à ce type de matériaux pour leur relation structure-propriétés, mais aussi en tant que composés modèles pour des études centrées sur la spectroscopie elle-même.

A travers mes travaux en minéralogie, physique et

surtout chimie, je présente cet apport mutuel entre matériaux et spectroscopies des rayons X aux seuils K des métaux de transition. Les Analogues du Bleu de Prusse (ABPs) ont par exemple permis de mieux comprendre le XMCD pour les composés moléculaires, et la spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de mieux comprendre leurs propriétés photomagnétiques ainsi que le lien entre propriétés magnétiques et microstructures dans des oxydes et alliages dérivés d'ABPs. Des pistes sont proposées pour poursuivre ces travaux, pistes qui se concentrent sur les ABPs mais explorent aussi bien une meilleure compréhension de leurs propriétés que l'utilisation plus poussée de la spectroscopie d'absorption des rayons X et du XMCD aux seuils K des métaux de transition.

Title : Input of X-ray absorption spectroscopy to the investigation of the structure-properties relationship in transition metals-based compounds

Keywords : XAS, Transition metals K-edge, Prussian Blue analogs, XMCD, photomagnetism

Abstract : Materials containing transition metals are investigated in many fields, e.g. physics, Earth sciences or chemistry. A common feature of these studies is the need to understand the relationships between the structure and the properties of these materials. X-ray absorption spectroscopy and its derivative techniques bring unique structural, electronic and magnetic information on these relationships. The information are indeed gained at a local scale and with a chemical selectivity. I am interested in that materials family for their structure-property relationship, but also as model compounds for studies aiming at better understanding the spectroscopy itself.

Through my works in mineralogy, physics and mainly

chemistry, I present the mutual benefits between materials and X-ray spectroscopies at transition metals K-edge. For instance, Prussian Blue analogs (PBAs) were used to better understand XMCD of molecular compounds, and X-ray absorption spectroscopy allowed to get new insights into their photomagnetic properties as well as into the relationship between the microstructures and the magnetic properties of oxides and alloys obtained from PBAs. Trails are proposed to continue the ongoing studies. They all concentrate on PBAs, but they explore just as well a better understanding of their properties and a more advanced use of X-ray absorption spectroscopy and XMCD at transition metals K-edges.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 8 |
| I De la minéralogie à la chimie | 11 |
| I.1 Structure électronique et cristallographique d'impuretés dans des gemme et minéraux | 13 |
| I.1.1 Détermination du degré d'oxydation du vanadium dans les titanomagnétites du Complexe du Bushveld | 13 |
| I.1.2 Etude du dichroïsme linéaire naturel des rayons X : Le cas du Vanadium dans la tsavorite | 15 |
| I.1.3 Détermination quantitative des sites d'incorporation du chrome dans l'alexandrite | 17 |
| I.2 Structure électronique et cristallographique du fer dans des molécules à transition de spin | 19 |
| I.3 Conclusion | 22 |
| II Les Analogues du Bleu de Prusse, ou "ça dépend..." | 23 |
| II.1 Les ABPs et leurs mystères | 24 |
| II.1.1 Des lacunes, des lacunes, toujours des lacunes | 25 |
| II.1.2 Transiter ou ne pas transiter, telle est la question... | 26 |
| II.1.3 Et pourquoi ? | 27 |
| II.1.4 Le point de départ de mes travaux | 28 |
| II.2 XMCD au seuil K des métaux de transition et ABPs : une histoire faite pour durer | 29 |
| II.2.1 Contexte | 29 |
| II.2.2 L'effet des paramètres extérieurs sur le signal | 31 |
| II.2.3 Vers des informations structurales et magnétiques | 32 |
| II.2.4 Un nouvel outil pour le magnétisme moléculaire ? | 36 |
| II.2.5 Conclusion | 38 |
| II.3 Impact de la nature du cation alcalin et de la taille des particules sur les propriétés photomagnétiques des ABPs CoFe | 39 |
| II.3.1 Une structure cœur-coquille pour les nanoparticules | 39 |
| II.3.2 ABPs massifs, cations alcalins et photomagnétisme | 41 |
| II.3.3 Quelques infidélités à la spectroscopie d'absorption des rayons X | 43 |
| II.3.4 Conclusion | 45 |
| II.4 Vers des oxydes et alliages à propriétés contrôlées | 46 |
| II.4.1 Un challenge expérimental | 47 |
| II.4.2 Transformation de CoFe en $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ | 48 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| II.4.3 | On a souvent besoin d'un plus petit que soi | 50 |
| II.5 | Conclusion | 52 |
| III | Et maintenant, que vais-je faire ? | 53 |
| III.1 | Le XMCD, nouvel outil structural et magnétique à l'échelle locale | 54 |
| III.2 | Analyse EXAFS | 56 |
| III.3 | Retour au couplage théorie-expérience | 57 |
| III.4 | Transiter à température ambiante | 58 |
| III.5 | Conclusion | 60 |
| | Conclusion générale | 64 |
| | Bibliographie | 66 |
| | Annexes | 74 |
| Annexe 1 | : Curriculum vitae | 74 |
| Annexe 2 | : Liste complète des publications scientifiques liées à la thèse et aux postdocs | 77 |
| Annexe 3 | : Liste des publications scientifiques du poste CNRS | 78 |
| Annexe 4 | : Travaux annexes | 80 |

Introduction générale

Quel que soit le matériau, ses propriétés sont intimement et indéniablement liées à sa structure. Caractériser la relation structure-propriété d'un matériau à différentes échelles est donc crucial. A l'échelle macroscopique, de très nombreuses techniques de laboratoire sont accessibles et permettent d'accéder à une structure cristalline, une composition chimique, aux propriétés magnétiques,.... Leur avantage est qu'elles apportent des réponses assez rapides, qui dans un certain nombre de cas suffisent pour la question que posait le matériau. Cependant, une information structurale, électronique ou magnétique à l'échelle locale est parfois nécessaire pour comprendre le matériau, informations accessibles grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X et ses dérivées. Bien qu'elles nécessitent l'utilisation du rayonnement synchrotron, ces spectroscopies ont l'avantage d'être sélectives à la fois au niveau chimique (Fig. 1a) et orbitaire (Fig. 1b), et elles offrent une très large gamme de conditions expérimentales : hautes pressions, hautes températures, à froid, sous irradiation, *operando*, etc.

Les seuils K des métaux de transition, dont je parle essentiellement dans ce manuscrit, correspondent à l'excitation d'un électron $1s$. Un spectre d'absorption des rayons X correspond à l'enregistrement des variations du coefficient d'absorption des rayons X par l'élément étudié en fonction de l'énergie incidente (Fig. 1c). La première partie du spectre, appelée XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure), s'étend jusque ~ 50 -100 eV après le seuil d'absorption et donne des informations essentiellement qualitatives sur l'atome absorbeur (symétrie locale, degré d'oxydation,...). Dans certains cas, et notamment pour les métaux de transition, on peut observer des petites structures juste avant le seuil d'absorption, appelées préseuil ; celui-ci est sensible à la symétrie locale autour de l'atome absorbeur et à son degré d'oxydation. Deux approches existent pour l'interprétation des spectres XANES. La première est dite *fingerprinth* et consiste à comparer le spectre mesuré avec ceux de composés de référence, afin de tirer des

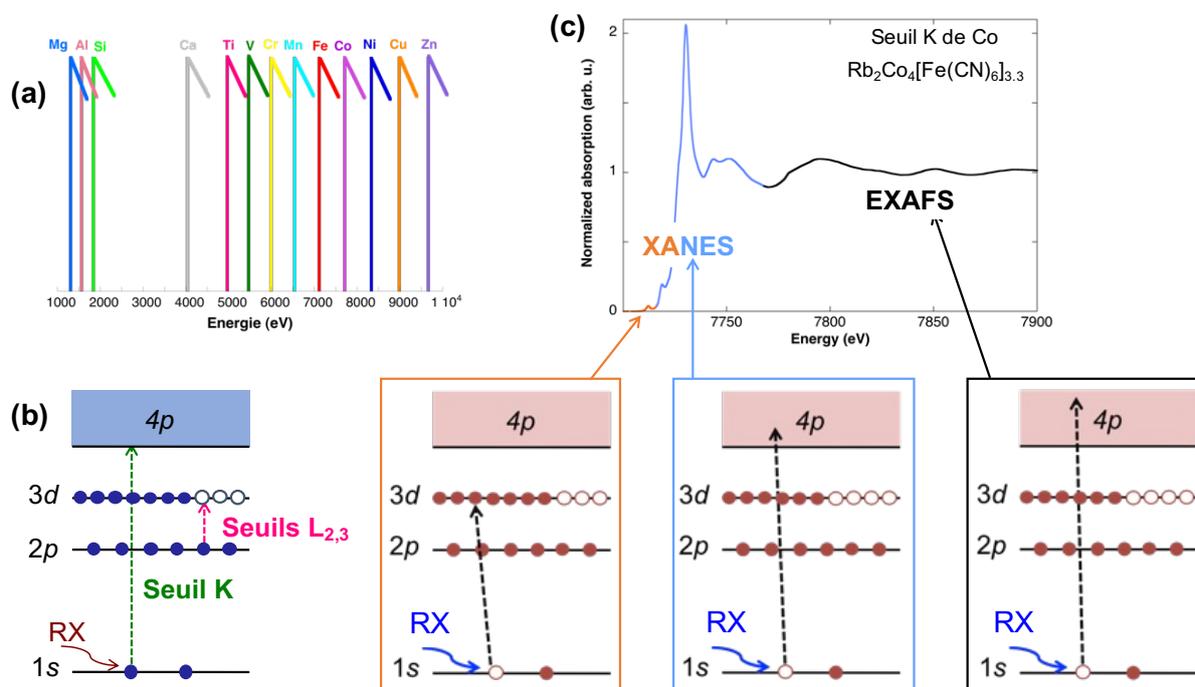


FIGURE 1. (a) Illustration de la sélectivité des seuils K (position des seuils en énergie). (b) Illustration de la sélectivité orbitaire. (c) Spectre d'absorption des rayons X d'un analogue du Bleu de Prusse, enregistré au seuil K de Co, avec les transitions électroniques impliquées dans chaque partie du spectre.

informations qualitatives (et parfois quantitatives) sur l'atome absorbeur. La deuxième méthode consiste à reproduire de manière théorique le spectre expérimental, en utilisant soit une approche monoélectronique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), soit une approche multiélectronique basée sur la théorie des multiplets et du champ de ligands (LFM). Leur choix dépend du caractère localisé ou non de l'état final, ainsi que des informations recherchées sur le métal de transition. La partie du spectre qui s'étend au-delà du XANES s'appelle l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), et donne des informations quantitatives sur les voisins de l'atome absorbeur (nombre, distance) et leur nature. Les informations sont extraites du signal par transformée de Fourier et affinement à partir d'un modèle structural initial.

La spectroscopie d'absorption des rayons X et ses dérivées sont mon cœur de métier. Je les utilise pour caractériser la structure et les propriétés des matériaux, mais j'utilise aussi des matériaux modèles pour mieux comprendre fondamentalement ces spectroscopies. Durant ces 18 années de recherche, le point commun de tous les matériaux que j'ai étudiés est la présence d'un métal de transition $3d$, présent en impureté dans un minéral ou comme élément-clé dans des composés de coordination. Ce manuscrit raconte cet apport mutuel entre la spectroscopie d'absorption des rayons X et les matériaux à base de métaux de transition $3d$.

- La première partie – **De la minéralogie à la chimie** – résume mes sept premières années dans la recherche, c'est à dire ma thèse et mes postdoctorats. Elle raconte comment une thèse à l'interface entre minéralogie et physique amène à intégrer un laboratoire de chimie.
- La deuxième partie – **Les Analogues du Bleu de Prusse, ou "ça dépend"** – présente les résultats obtenus sur l'étude des Analogues du Bleu de Prusse (ABPs) par et pour la spectroscopie d'absorption des rayons X et ses dérivées. Elle se concentre donc sur ma recherche à l'ICMMO, que j'ai rejoint il y a maintenant 10 ans.
- La troisième et dernière partie – **Et maintenant, que vais-je faire ?** – introduit le projet de recherche qui découle de ces travaux et que j'envisage de développer dans les années à venir.

Première partie

De la minéralogie à la chimie

Ma vie dans la recherche a démarré en 2004 grâce à Delphine Cabaret qui m'avait enseigné l'année d'avant une matière assez barbare, la physique numérique. Elle m'a transmis une offre de stage de son co-bureau, Etienne Balan, et c'est comme ça que j'ai découvert la minéralogie à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (UMR CNRS 7590, Université Pierre et Marie Curie, Paris). Un deuxième stage plus tard, je continuais en thèse avec Etienne et Christian Brouder, pour un sujet à l'interface entre physique et minéralogie. J'ai continué dans ce domaine pour un ATER au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Marne-la-Vallée) avec Stéphanie Rossano. Mon fil rouge est alors devenu plus la spectroscopie d'absorption des rayons X que la minéralogie, ce qui m'a amené à partir deux ans au Wigner Research Centre for Physics of the Hungarian Academy of Sciences (Budapest, Hongrie) pour étudier des complexes moléculaires à transition de spin.

Ces différents projets ont donc en commun la technique d'investigation principalement utilisée, la spectroscopie d'absorption des rayons X. Mais ils ont aussi un contexte scientifique commun : l'utilisation d'un métal de transition présent dans un matériau comme sonde des propriétés de ce matériau afin de mieux comprendre les relations structure-propriétés de ces matériaux.

Dans les oxydes isolants, la présence d'ions de transition $3d$ en substitution induit la modification de nombreuses propriétés des phases pures : couleur, résistance mécanique ou thermique, émission, cristallisation, magnétisme, . . . Ces systèmes sont d'un intérêt important dans des domaines aussi variés que la science des matériaux, les sciences de la Terre, la gemmologie ou encore la catalyse. La couleur des gemmes est ainsi dans la majeure partie des cas due à la présence en impureté d'un métal de transition : par exemple, la présence d'ions Cr^{3+} dans Al_2O_3 donne la couleur rouge du rubis, alors que la présence d'ions Fe et Ti donne le saphir bleu. Les ions Cr^{3+} sont aussi responsables des propriétés laser de l'alexandrite BeAl_2O_4 [1]. En sciences de la Terre, l'impureté peut également être utilisée comme sonde des propriétés du minéral [2, 3] et comme traceur pour la compréhension de la formation ou de l'évolution de systèmes géochimiques, la formation de minerai ou la détermination de l'origine géographique [4], du contexte de cristallisation d'une gemme ou encore de son caractère synthétique ou naturel.

Dans les complexes moléculaires, l'ion de transition est souvent l'élément central et responsable des propriétés de la molécule. Par exemple, dans ceux à transition de spin, l'application d'une contrainte extérieure (température, pression, lumière visible, . . .) entraîne un changement réversible des propriétés magnétiques du complexe suite à un changement de spin du cation [5] ; cette bistabilité électronique est particulièrement intéressante pour le stockage ultradense de données numériques avec lecture/écriture ultrarapide. La famille des composés dont la transition de spin se fait avec la température est très étudiée, en particulier ceux à base de Fe^{II} : à température ambiante, les ions Fe^{2+} sont à l'état haut-spin (HS ; $S=2$) et une transition vers l'état bas-spin (BS ; $S=0$) a lieu quand la température diminue. Cependant, à basse température (autour de 10K), sous l'effet d'une photoirradiation, il est aussi possible de faire commuter de nouveau le spin du fer et de le piéger dans un état HS excité ; on parle d'effet LIESST (Light-Induced Excited-Spin-State Trapping) [6]. Cette propriété a ensuite été observée pour les composés à champ fort, pour lesquels le fer est à l'état BS à température ambiante [7]. Le métal de transition au centre du complexe moléculaire apparaît donc comme une sonde privilégiée des propriétés structurales et électroniques de la molécule, en particulier pour comprendre et contrôler les changements de propriétés physiques et chimiques induits par la contrainte extérieure.

Avant de présenter les grands résultats de cette enfance en recherche, je souhaite mentionner

qu'avant de signer pour toujours dans la chimie en entrant au CNRS, je suis revenue pendant un an à cette interface entre physique et sciences de la Terre pour mon postdoctorat à l'Institut Néel (Grenoble, France). Il se distingue du reste de mon parcours à la fois sur le sujet (les fluides supercritiques, particulièrement le CO_2) et la technique (la spectroscopie Raman en conditions hydrothermales), et donc je n'en parlerai pas en détail ici pour garder une cohérence dans le manuscrit.

Les publications liées aux résultats présentés ici ainsi qu'aux autres résultats obtenus lors de mes postdocs sont listées dans l'annexe 2.

I.1 Structure électronique et cristallographique d'impuretés dans des gemme et minéraux

Dans la vie courante, un minéral est le plus souvent synonyme de bijou, et une impureté de problème à éliminer ou nettoyer. Mais dans la vie de chercheur en sciences de la Terre, minéralogie et gemmologie, les impuretés sont précieuses comme sonde des conditions de formation des minéraux ou de gisements par exemple, ou pour comprendre l'évolution d'un sol. Un minéral peut aussi devenir un composé-modèle pour mieux comprendre une spectroscopie. J'ai découvert tous ces aspects surtout pendant ma thèse et mon ATER, dont je présente succinctement quelques résultats.

I.1.1 Détermination du degré d'oxydation du vanadium dans les titanomagnétites du Complexe du Bushveld

Le vanadium ne forme pas de minéral en lui-même mais est principalement extrait de titanomagnétites vanadifères ($\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 : \text{V}$) que l'on trouve sous forme de couches de plusieurs mètres d'épaisseur dans le Complexe du Bushveld (Fig. 2a), en Afrique du Sud. Ce complexe est une ancienne chambre magmatique géante qui représente une part importante des ressources mondiales en chrome, vanadium et éléments platinoïdes. Ces couches géantes d'un unique minéral restent une source d'intrigue pour les géologues qui ne comprennent pas encore comment elles ont pu se former. Habituellement, la fugacité en oxygène permet d'obtenir des informations sur les conditions en oxygène au moment de la cristallisation du minéral. Plusieurs modèles géochimiques permettent de la déterminer à partir des analyses chimiques élémentaires par microsonde électronique. J'ai ainsi étudié une série d'échantillons naturels prélevés à différentes profondeurs d'un puits minier. Cependant la variation de la fugacité en oxygène seule n'apportait pas de nouvelles informations par rapport aux études précédentes basées sur la caractérisation des minéraux chromifères présents dans ces couches.

Le degré d'oxydation du vanadium est alors apparu comme une sonde géochimique potentielle pour obtenir de nouvelles informations sur les conditions en oxygène au moment de la cristallisation de ces couches géantes. Une des problématiques principale de ma thèse était donc de caractériser le degré d'oxydation du vanadium dans la même série d'échantillons naturels que celle utilisée pour la détermination de la fugacité en oxygène. L'outil le plus pertinent était donc la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de V. Dans le cas d'impuretés ou d'échantillons fragiles, les spectres d'absorption des rayons X sont enregistrés en utilisant le mode de détection en fluorescence : un détecteur, placé à 90° du faisceau incident, enregistre toutes les raies de fluorescence émise par l'échantillon. Ce mode de détection permet d'étudier des échantillons sans préparation particulière, ainsi que d'enregistrer un signal pour de très petites

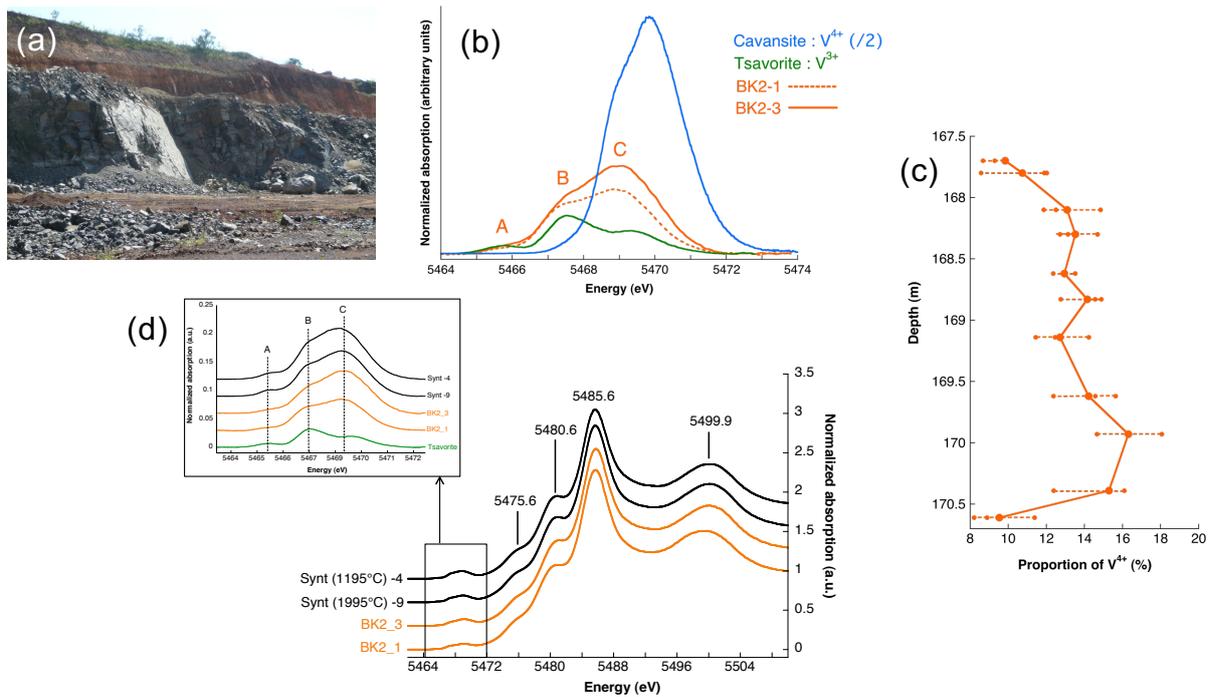


FIGURE 2. (a) Photo d'une couche de titanomagnétite vanadifère (Mine de Vametco, Afrique du Sud). (b) Préseuils K du vanadium de deux échantillons naturels (en orange), comparés aux références de V^{3+} (tsavorite, spectre vert) et V^{4+} (cavansite, spectre bleu). (c) Evolution de la proportion de V^{4+} dans le profil étudié (BK2, au Nord-Est de Pretoria). (d) Spectres HERFD-XAS enregistrés au seuil K du vanadium pour des échantillons naturels (en orange) et synthétiques (en noir) de (titano)magnétite vanadifère, avec un zoom sur la région du préseuil (spectre vert : tsavorite).

quantités de l'atome absorbeur dans le matériau (jusque 0,02% en poids d'oxydes). Il était obligatoire pour mes échantillons naturels qui se présentaient sous forme de lames minces, avec du vanadium en impureté (~ 1.5 wt% V_2O_3). Cependant, ils contenaient également ~ 15 wt% TiO_2 . En utilisant un mode de détection de fluorescence classique, tout le signal du vanadium était masqué par la forte fluorescence du titane. J'ai donc utilisé un mode particulier d'enregistrement du spectre en fluorescence : le High-Energy Resolution Fluorescence-Detected X-ray Absorption spectroscopy (HERFD-XAS). Grâce à un spectromètre à cristaux analyseurs qui sélectionnent une seule raie de fluorescence, le HERFD offre une meilleure résolution spectrale, mais il permet aussi de filtrer la fluorescence d'autres éléments qui pourrait masquer le signal de l'atome absorbeur [8–11]. En alignant le spectromètre sur la raie $K\alpha_1$ du vanadium, la fluorescence du titane était ainsi filtrée et le préseuil du vanadium mesurable avec une très bonne qualité.

Des spectres HERFD-XAS au seuil K du vanadium ont donc été enregistrés sur la ligne ID26 à l'ESRF (Grenoble, France) pour la série d'échantillons naturels du Complexe du Bushveld, en utilisant leur premier spectromètre à un seul cristal analyseur. En comparant mes échantillons naturels à des composés de référence (approche *fingerprint*, Fig. 2b), j'ai montré que le vanadium s'incorpore uniquement dans le site octaédrique de la structure, sous deux degrés d'oxydation (+III et +IV). Afin de confirmer ces résultats, j'ai réalisé avec le code FDMNES [12] des calculs des spectres XANES de magnétite vanadifère pour (i) le vanadium incorporé dans le site octaédrique ou tétraédrique de la structure et (ii) pour différents degrés d'oxydation du vanadium (collaboration avec Yves Joly, Institut Néel, Grenoble). Ce code permettait en effet de prendre correctement en compte la structure magnétique complexe de la magnétite ; il se place dans le

formalisme de la diffusion multiple et réalise les calculs dans l'espace réel, pour un cluster autour de l'atome absorbeur

J'ai ensuite quantifié la proportion relative des deux degrés d'oxydation en fonction de la profondeur de l'échantillon dans le puits (Fig. 2c). L'évolution de la fugacité en oxygène déterminée par les modèles géochimiques et celle des proportions relatives des deux états d'oxydation (+III et +IV) en fonction de la profondeur dans le gisement sont semblables à travers le gisement. Néanmoins, le processus à l'origine de ces variations n'a pu être identifié.

Afin de mieux comprendre l'incorporation du vanadium dans la magnétite et l'influence de la présence de titane, j'ai synthétisé des magnétites vanadifères (sans titane) en conditions contrôlées en oxygène. J'ai réalisé ces synthèses lors d'une visite de deux mois dans l'équipe du Prof. Johan de Villiers, du "Department of Materials Science and Metallurgical Engineering" à l'Université de Pretoria (Afrique du Sud). Les caractérisations chimiques et les spectres HERFD-XAS ont montré que la présence de titane n'influe pas l'incorporation du vanadium dans la structure de la magnétite (Fig. 2d). Une étude complémentaire sur des échantillons d'hématite vanadifère ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{V}$) provenant d'Inde a confirmé les résultats obtenus à partir de l'étude des préseuil des titanomagnétites, mais elle n'a cependant pas permis de mieux comprendre ce qui s'est passé dans le Complexe du Bushveld.

I.1.2 Etude du dichroïsme linéaire naturel des rayons X : Le cas du Vanadium dans la tsavorite

Lors de l'étude *fingerpint* des spectres HERFD-XAS au seuil K du vanadium des échantillons naturels de titanomagnétite vanadifère, un des composés de référence était la tsavorite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 : \text{V}^{3+}$ (Fig. 3a). En plus de son intérêt pour l'étude géochimique sur le complexe du Bushveld, ce minéral était un candidat pertinent pour une étude fondamentale en spectroscopie d'absorption des rayons X : mieux comprendre le dichroïsme linéaire des transitions quadrupolaires électriques ($1s \rightarrow 3d$) dans un minéral cubique. Le dichroïsme linéaire naturel des rayons X (XNLD) est une propriété intrinsèque du cristal, qui dépend de son groupe d'espace. Il correspond au fait qu'en fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X incident, les structures du spectre d'absorption seront différentes. Christian Brouder a ainsi établi la dépendance de la section efficace des rayons X par rapport à la polarisation α_{rot} et à la direction \hat{k} du faisceau de rayons X incident pour les différents groupes d'espace [13]. Dans le cas du groupe d'espace de la tsavorite (Ia3d), les transitions dipolaires ($1s \rightarrow p$) électriques et donc le seuil du spectre XANES sont isotropes, contrairement aux transitions quadrupolaires ($1s \rightarrow 3d$) électriques. La tsavorite était un bon composé pour l'étude du dichroïsme linéaire des transitions quadrupolaires puisque, le vanadium étant incorporé en substitution de l'aluminium dans un site de symétrie locale C_{3i} (octaèdre légèrement distordu mais avec un centre d'inversion), le préseuil K du spectre XANES résulte uniquement de transitions quadrupolaires.

J'ai donc entrepris une étude expérimentale détaillée sur un monocristal orienté de tsavorite afin de mieux comprendre l'impact du XNLD sur les structures du préseuil et d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure cristallographique et électronique des ions V^{3+} dans la tsavorite. Pour cela, j'ai enregistré des spectres HERFD-XAS au seuil K du vanadium sur un monocristal taillé et orienté pour 24 orientations de l'échantillon par rapport aux rayons X incidents, avec une attention particulière pour les deux orientations pour lesquelles l'effet maximal était attendu ($\alpha_{rot}=0^\circ$ et $\alpha_{rot}=90^\circ$, le cristal étant tourné de 90° autour de l'axe [110] du cristal, Fig. 3b et c). L'intérêt du HERFD ici était la meilleure résolution spectrale offerte par ce mode de détection. La partie du seuil est parfaitement identique quelle que soit l'orientation,

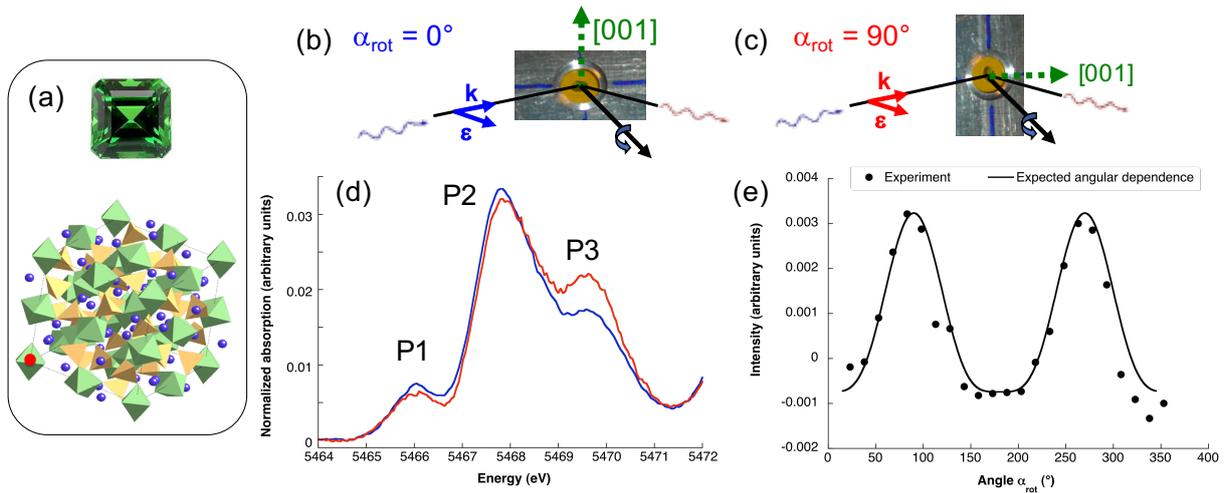


FIGURE 3. (a) Photo d'une tsavorite et schéma de la structure cristalline (Rouge : V, vert : Al, bleu : Ca, jaune ;Si). Orientations $\alpha_{rot}=0^\circ$ (b) et $\alpha_{rot}=90^\circ$ (c) par rapport aux rayons X incidents du monocristal mesuré sur ID26. (d) Préseuil expérimental de la tsavorite au seuil K du V pour les deux orientations du monocristal. (e) Reconstruction complète de la dépendance angulaire du pic P3 et comparaison avec la dépendance angulaire théorique attendue.

comme prévu pour le groupe d'espace cubique de la tsavorite. Mais une variation des structures du préseuil a été très clairement observée (Fig. 3d). Afin de confirmer que ces différences provenaient bien du dichroïsme linéaire des transitions quadrupolaires, j'ai reconstruit la dépendance angulaire complète de l'intensité du pic P3, qui présente le plus de variations (Fig. 3d) : les variations d'intensité avec l'angle d'orientation du cristal par rapport aux rayons X reproduisent bien la dépendance angulaire théorique attendue, ce qui confirme que l'effet mesuré est bien réel (Fig. 3e).

Pour compléter cet aspect expérimental et aller plus loin dans l'interprétation des spectres, j'ai déterminé le spectre théorique des deux orientations $\alpha_{rot}=0^\circ$ et $\alpha_{rot}=90^\circ$, en utilisant une approche monoélectronique du calcul d'un spectre XANES. Elle consiste en une détermination *first-principles* du spectre XANES entier, à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans les approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (General Gradient Approximation). Cette approche se place dans l'espace réciproque et permet de déterminer un modèle structural par un calcul de minimisation d'énergie puis le spectre XANES. Celui-ci est déterminé dans les approximations dipolaire et quadrupolaire électriques à partir de la densité de charge du système avec un trou de cœur sur l'atome absorbeur. Après une première série de calculs avec le code PARATEC, j'ai utilisé son successeur Quantum-Espresso [14, 15], alors développé à l'IMPIC pour la partie XANES.¹ Dans un premier temps, j'ai donc déterminé un modèle structural de la tsavorite, en incorporant dans la cellule unitaire un atome de vanadium en substitution d'un atome d'aluminium, puis dans un deuxième temps le spectre XANES pour les deux orientations expérimentales $\alpha_{rot}=0^\circ$ et $\alpha_{rot}=90^\circ$. Un bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux a été obtenu (Fig. 4) et, en se basant sur les calculs polarisés en

1. Ces deux codes sont basés sur des ondes planes et des pseudopotentiels. Ces derniers nécessitent la reconstruction d'une fonction d'onde all-electron, qui est faite en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave). Une méthode récursive utilise le formalisme de Green pour réécrire la section efficace d'absorption sous forme d'une fraction continue, ce qui permet de réduire les temps de calcul [16]. Dans le cas d'impuretés, les calculs sont en effet effectués pour des supercellules de 100 à 200 atomes, afin de minimiser les interactions entre les atomes absorbeurs (qui sont représentés avec un trou de cœur).

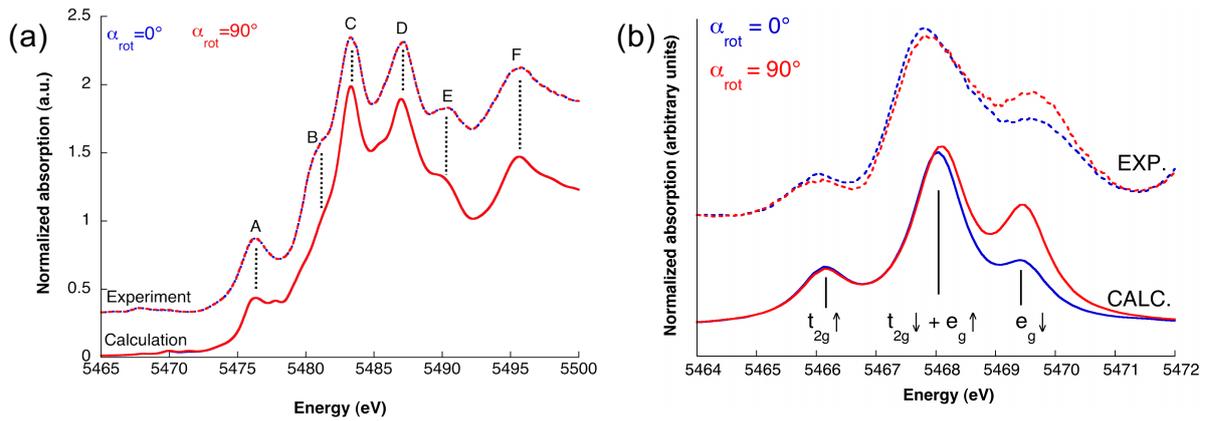


FIGURE 4. Spectres expérimentaux et calculés de la tsavorite (dans l’approche monoélectronique) au seuil K du vanadium, montrant le bon accord pour le seuil (a) et le préseuil (b). Les trois pics du préseuil sont interprétés dans une vision monoélectronique de la transition depuis l’état $1s$ vers les états $3d$ vides.

spin des spectres, j’ai pu interpréter les structures observées dans le préseuil expérimental en me plaçant dans une vision monoélectronique des transitions $1s \rightarrow 3d$ mises en jeu (Fig. 4b).

Dans cette approche, le calcul du spectre XANES est réalisé pour l’atome absorbeur dans un site particulier. Cependant, dans un cristal, un site cristallographique n’est souvent pas unique : par exemple dans la tsavorite, le vanadium peut s’incorporer dans huit sites ayant le même groupe ponctuel (C_{3i}) mais inéquivalent au niveau cristallographique : chaque octaèdre est en effet orienté légèrement différemment par rapport aux axes du cristal. Il faut donc pouvoir déterminer le spectre du cristal complet à partir de celui du site pour lequel est fait le calcul. Une première méthode consiste à calculer le spectre XANES en incorporant le vanadium successivement dans chacun des huit sites, ce qui est très couteux en temps de calculs. Une deuxième méthode consiste à définir les relations permettant de déduire soit (i) le spectre d’un site individuel à partir de celui d’un autre site, soit (ii) celui du spectre moyen sur tous les sites possibles. Ces relations entre sites, ou entre site et cristal, ne sont pas triviales et leur détermination a nécessité un important développement théorique basé sur le formalisme des tenseurs sphériques. La dépendance angulaire de la section efficace d’absorption (dipolaire et quadrupolaire électrique) pour le cristal complet à partir de celui d’un site a ainsi été déterminée de façon générale et appliqué au cas de deux minéraux cubiques, le spinelle $MgAl_2O_4$ et le grossulaire $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$.

I.1.3 Détermination quantitative des sites d’incorporation du chrome dans l’alexandrite

De nombreux minéraux peuvent incorporer une impureté dans différents sites de leur structure. Dans le cas de la tsavorite de ma thèse, ces différents sites avaient tous une même symétrie local C_{3i} . Mais les sites possibles d’incorporation d’une impureté peuvent aussi avoir différentes symétries. Il est alors important de pouvoir quantifier la proportion d’impuretés incorporées dans chacun de ces sites, notamment pour mieux comprendre les relations structure-propriété du minéral. C’est le cas de l’alexandrite, $BeAl_2O_4 : Cr^{3+}$ (Fig. 5a), qui peut incorporer le chrome en substitution de l’aluminium dans deux sites différents de sa structure (de symétrie C_i et C_s , Fig. 5b). L’alexandrite est un matériau utilisé dans les lasers et a donc déjà fait l’objet de nombreuses études, qui ont montré que le chrome était majoritairement incorporé dans le site de symétrie C_s [1, 17]. Pour confirmer ces résultats, j’ai entrepris de coupler les mesures de XANES au seuil

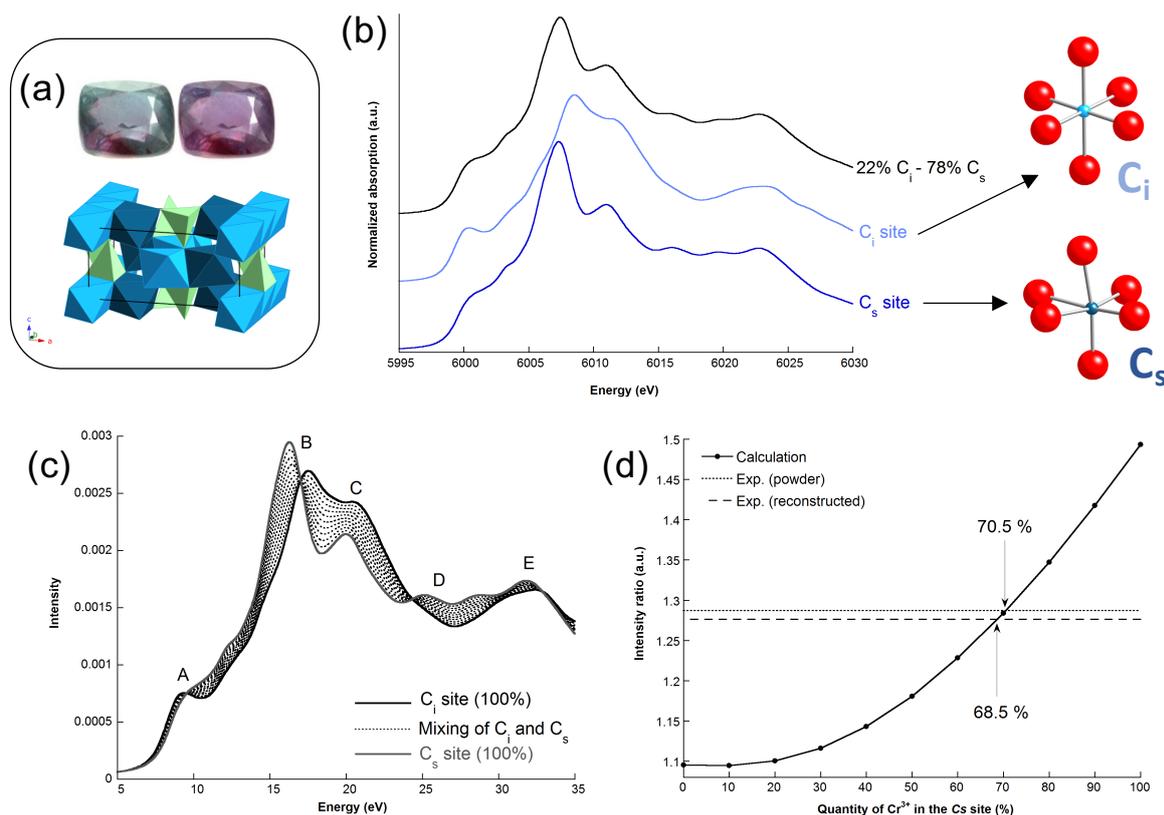


FIGURE 5. (a) Photo d'une alexandrite et schéma de la structure cristalline (Vert : Be, bleu clair/foncé : Al). (b) Spectre isotrope théorique (bleu clair/bleu foncé) de chaque site possible d'incorporation des ions Cr^{3+} (Bleu clair : C_i / Bleu foncé : C_s) et spectre isotrope théorique moyen (noir) pour le ratio $C_s : C_i$ de la littérature [1, 17]. (c) Spectres isotropes théoriques pour différentes proportions relatives de chrome dans les deux sites de la structure ; les spectres sont calculés de 100% du chrome dans le site C_s à 100% dans le site C_i , par pas de 10%. (d) Intensité relative entre le pic B et le minimum qui le suit pour la série de spectres calculés, comparée à celle des spectres isotropes expérimentaux reconstruit et directement mesuré sur une poudre.

K du Cr à une détermination théorique des spectres par des calculs monoélectroniques, toujours avec le code Quantum-Espresso. La spectroscopie d'absorption des rayons X sonde en effet indifféremment toutes les espèces de l'atome absorbeur et donne une information moyenne, et l'analyse *fingerprint* du spectre XANES ne permet pas toujours de déterminer cette proportion relative d'impureté dans chaque site.

Dans un premier temps, j'ai entrepris de caractériser le XNLD de l'alexandrite pour un échantillon naturel provenant du Brésil (collaboration avec l'Université Belo Horizonte, Minas Gerais, Brésil). En effet, l'alexandrite cristallise dans le groupe d'espace Pnma, qui est trichroïque pour les transitions dipolaires électriques en spectroscopie d'absorption des rayons X. J'ai mesuré le spectre XANES pour trois orientations d'un monocristal par rapport aux rayons X incidents puis reconstruit le signal isotrope correspondant, qui était en bon accord avec le spectre mesuré sur une poudre. J'ai ensuite calculé le spectre isotrope de chacun des deux sites d'incorporation possibles du chrome (C_s et C_i). J'ai finalement moyenné ces deux spectres théoriques avec le ratio $C_s : C_i$ donné dans la littérature [1, 17] pour obtenir le spectre théorique isotrope moyen, ce qui a donné un très bon accord avec le spectre expérimental. Ces spectres théoriques sont présentés Figure 5b.

Dans un deuxième temps, j'ai cherché à retrouver la proportion de chrome dans chaque site en partant des spectres théoriques. Par une moyenne pondérée de spectres individuels calculés pour chaque site représentant des proportions variables de chrome dans ces deux sites, j'ai déterminé le spectre calculé isotrope total (Fig. 5c). En comparant les intensités relatives des pics de la série de spectres isotropes ainsi calculés avec le spectre isotrope expérimental (Fig. 5d), j'en ai alors déduit la proportion de chrome incorporée dans chaque site : environ 70% dans le site C_s , ce qui est en bon accord avec les études précédentes [1, 17].

I.2 Structure électronique et cristallographique du fer dans des molécules à transition de spin

De même que les métaux de transition présents en impuretés dans les minéraux sont utilisés comme sonde de l'histoire et des propriétés du minéral-hôte, les métaux de transition présents dans des complexes moléculaires peuvent aussi être utilisés comme sonde des propriétés du complexe. Au cours de mon stage postdoctoral, je me suis ainsi intéressée aux complexes moléculaires à base de Fe^{II} , qui présentent une transition de spin des ions Fe^{2+} sous l'effet d'une photoradiation, notamment les complexes moléculaires $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ et $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ (Fig. 6a). L'objectif principal était de caractériser leurs structures cristallographiques et électroniques par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer, en couplant expériences et calculs.

Andreas Hauser a proposé un mécanisme décrivant cette transition $BS \rightarrow HS$ des ions Fe^{II} [18, 19], mécanisme qui pendant longtemps a expliqué l'intégralité du phénomène. Hauser a conçu sa théorie pour des systèmes pour lesquels la transition de spin peut être caractérisée selon une coordonnée configurationnelle unique, généralement le mode de respiration du complexe. Celui-ci décrit l'augmentation de la distance $Fe-N$ (autour de 0.2 Å) qui accompagne la transition $BS \rightarrow HS$ [20–22]. Le comportement du complexe moléculaire $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ est ainsi bien décrit, et il sert régulièrement de composé-modèle pour les composés à transition de spin, d'autant que grâce aux développements pour les expériences résolues en temps, sa dynamique a été complètement caractérisée [23–25]. Cependant, la théorie de Hauser ne permet pas d'expliquer le mécanisme de la transition de spin pour des complexes moléculaires plus complexes, en particulier $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ qui présente une durée de vie de son état excité anormalement longue. Par exemple, lorsqu'il est dilué dans une matrice cristalline $[Mn(terpy)_2](PF_6)_2$, l'état excité HS du fer (atteint à 10K et sous irradiation) a une durée de vie de plusieurs heures au lieu de quelques microsecondes [7]. Hauser a montré que le même comportement existait pour d'autres matrice-hôtes, et que la durée de vie de leur état excité était supérieure de 10 ordres de grandeur par rapport au complexe pur en solution [20]. Plusieurs études théoriques [20, 26] suggèrent que la compréhension de ce comportement particulier de $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ réside dans une structure particulière de l'état HS, et que la description d'Hauser de la transition $BS \rightarrow HS$ selon une seule coordonnée ne peut pas s'appliquer à $[Fe(terpy)_2]^{2+}$. Ces études suggèrent ainsi que deux distances $Fe-N$ doivent être considérées lors de la transition $BS \rightarrow HS$, une selon l'axe principal du complexe moléculaire et une dans le plan perpendiculaire à cet axe.

Trois grands axes ont ainsi été développés pendant ce postdoc, pour mieux caractériser le complexe moléculaire $[Fe(terpy)_2]^{2+}$, que ce soit en solution ou à l'état solide. Le premier a été une étude expérimentale statique du complexe dilué dans une matrice cristalline de $[Zn(terpy)_2]^{2+} \cdot (PF_6)_2$, en collaboration avec Franz Renz (Institute of Inorganic Chemistry, Leibniz Universität, Hannover, Allemagne). Le deuxième a été une étude expérimentale dynamique

du complexe en solution, avec une comparaison du complexe moléculaire $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, dans le cadre d'une très grosse collaboration avec les équipes de Christian Bressler (European XFEL, Hambourg, Allemagne), Villy Sündström (Department of Chemical Physics, Lund University, Suède), Martin Nielsen (Centre for Molecular Movies, Technical University of Denmark, Lyngby, Danemark), Stephen Southworth (APS, Argonne, USA) et Pieter Glatzel (ESRF, Grenoble). Dans les deux cas, la technique principale a été la spectroscopie d'absorption des rayons X. Le troisième axe a été l'étude théorique des spectres XANES du $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$.

Afin d'essayer de caractériser la structure de l'état excité HS de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, j'ai cherché à caractériser au maximum les états initial BS et excité HS du fer dans le composé cristallisé $[\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}(\text{terpy})_2]^{2+} \cdot (\text{PF}_6)_2$. Ces expériences ont toutes eues lieu sur la ligne SuperXAS à SLS (Villigen, Suisse). Des spectres au seuil K de Fe ont été enregistrés à température ambiante (dans l'état BS) et à froid sous irradiation (dans l'état HS). Cette expérience a permis de montrer que les rayons X aussi initiaient la transition BS→HS, même si l'irradiation avec le laser est légèrement plus efficace (Fig. 6b). Elle a aussi permis d'obtenir des spectres de référence des différents états, ce qui a permis de coupler ensuite avec des calculs.

En utilisant le code Quantum-Espresso et l'approche monoélectronique qui a si bien marché pour les minéraux de ma thèse et mon ATER, j'ai déterminé le spectre XANES théorique de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ pour l'état initial BS, pour lequel la structure est bien connue, et pour plusieurs structures possibles de l'état excité HS. Ces différentes structures ont été déterminées par une optimisation de la géométrie du complexe moléculaire par des calculs basés sur la DFT, en utilisant les codes ORCA, ADF, et MOLCAS ; cette partie a été réalisée par l'étudiant en thèse de l'équipe, Mátyás Pápai. Cette partie structurale de l'étude menée par Mátyás confirme le résultat d'Hauser, qui avait déjà montré que deux états excités très proches au niveau énergétique (^5E et $^5\text{B}_2$) sont possibles pour l'état excité HS [20] ; elle montre néanmoins par les calculs CASPT2 (basés sur la théorie des perturbations au second ordre multiconfigurationnelles, implémentés dans le code MOLCAS) que malgré leurs géométries très proches, l'état ^5E est plus stable au niveau énergétique que l'état $^5\text{B}_2$. Les calculs reproduisent très bien le spectre XANES dans l'état BS. Dans le cas de l'état HS, le spectre expérimental est plutôt bien reproduit quelle que soit la géométrie de l'état excité (^5E ou $^5\text{B}_2$). Cette première partie n'a donc pas permis de trancher sur la géométrie de l'état excité HS de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, même si ce bon accord confirme la pertinence de ces deux structures².

Les mesures statiques à SLS permettaient d'obtenir des informations sur les états stables du $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ à l'état solide, notamment parce que la longue durée de vie de l'état excité dans la phase solide doublée de la possibilité d'atteindre cet état avec les rayons X permettaient des mesures longues des spectres XAS. A température ambiante, pour une solution de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ou de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, le fer peut aussi transiter vers l'état HS sous l'effet d'une irradiation laser ; la durée de vie de l'état excité est alors très court (665 ps pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ [23] ; 2540 ps pour terpy [27]). Pour obtenir des informations sur le mécanisme de transition en lui-même, des expériences pompe-sonde ont donc été mises en place. Lors de telles expériences, le système étudié est pompé par le laser, ce qui permet de le faire transiter dans son état excité, puis sondé par la technique d'analyse adéquate. Pour caractériser l'état HS obtenu par cette irradiation laser et étudier les étapes du mécanisme de transition de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, quatre sondes ont été utilisées au cours d'une même expérience avec une fréquence du laser de 3.26 MHz ; c'est la première fois qu'une fréquence aussi élevée était utilisée pour des expériences

2. La suite de l'étude par l'équipe de G. Vankó a permis de conclure que la structure de l'état HS était la structure ^5E , notamment grâce à l'analyse des signaux EXAFS enregistrés sur le complexe en solution.

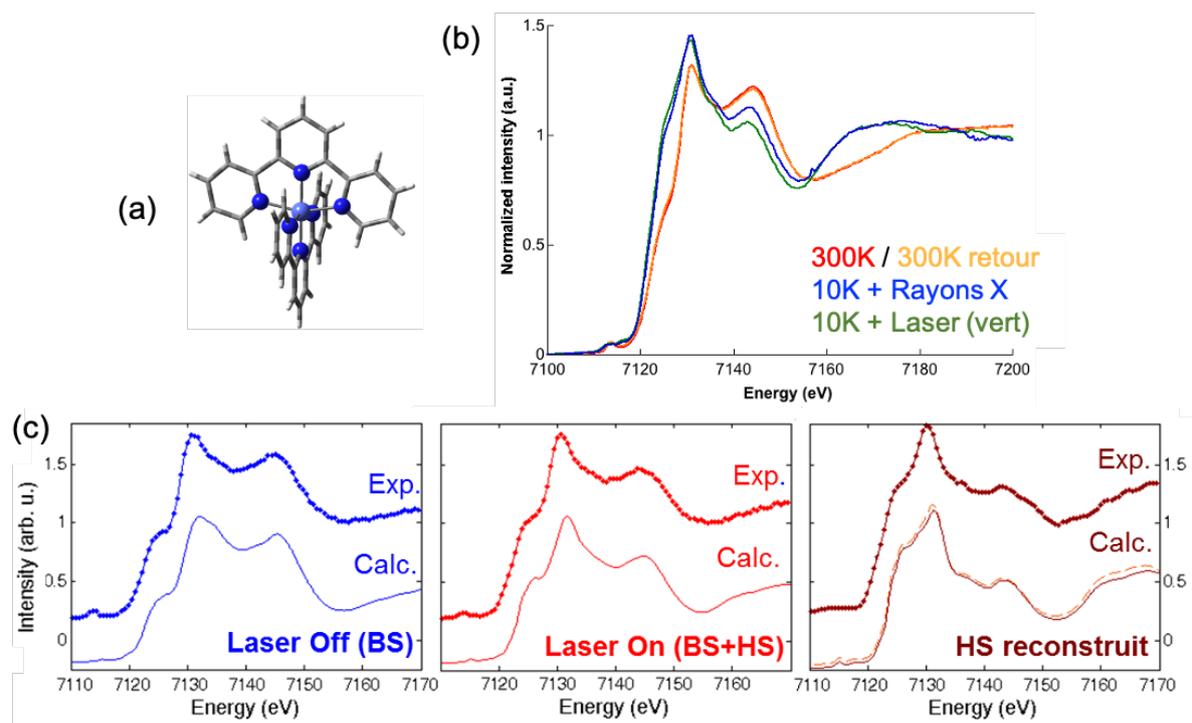


FIGURE 6. (a) Schéma du complexe moléculaire de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$. (b) Spectres XANES au seuil K de Fe enregistrés pour le cristal de $[\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}(\text{terpy})_2]^{2+} \cdot (\text{PF}_6)_2$ à température ambiante (rouge/orange), à 10K avec un irradiation via les rayons X (bleu) et via le laser (vert). (c) Spectres XANES enregistrés sur la molécule de $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ en solution, dans les états stable (bleu) et photoexcité par le laser MHz (rouge). Le spectre HS a été reconstruit à partir des deux spectres précédents, pour la fraction de Fe^{II} HS déterminée par XES. Les spectres expérimentaux sont représentés avec des points, et le trait continu correspond aux spectres théoriques. Dans la cas du spectre pour l'état HS reconstruit, les spectres calculés pour les deux structures possible sont représentés.

pompe-sonde sur synchrotron. Le montage expérimental permettait la mesure simultanée (i) de spectres XAS / XES (spectroscopie d'émission des rayons X) / de plans RXES (Resonant X-ray Emission Spectroscopy, aussi appelé Resonant Inelastic X-ray Scattering) et (ii) du signal XDS (X-ray Diffuse Scattering), ce qui permettait de caractériser à la fois le fer et le solvant. Le montage combinant le spectromètre à cristaux analyseurs, le détecteur nécessaire pour la mesure de XDS et le laser a été mis en place à la fois sur les lignes ID26 à l'ESRF et 7-ID-D à APS (où un spectromètre à cristaux analyseurs similaire à celui d'ID26 a été installé de manière temporaire juste pour cette expérience). Préalablement aux mesures sur $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, le montage a été testé sur le système-modèle $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$; de nouvelles informations sur la dynamique du solvant ont ainsi pu être obtenues. Pour le $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (Fig. 6c), la durée de vie de l'état excité déterminée à partir des spectres XANES enregistrés pour différents délais entre le pulse laser et le pulse de rayons X est cohérente avec la valeur déjà publiée [27].

L'axe "théorie" de ce postdoc m'a aussi fait utiliser les calculs de spectre XANES d'une autre manière. Jusqu'à présent, les calculs étaient venus soutenir l'expérience, notamment pour mieux interpréter les données. Les études au seuil K du fer du $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, que ce soit dilué dans une matrice ou en solution, n'avaient pas permis de déterminer la structure de l'état excité et de comprendre fondamentalement le comportement particulier de ce complexe. J'ai alors envisagé

d'aller regarder ce qui se passe du point de vue des ligands, en mesurant les spectres au seuil K de l'azote. Avant de construire une expérience et déposer un proposal, j'ai calculé les spectres théoriques pour chaque structure de l'état excité (5E et 5B_2) au seuil K de N. Là-aussi, les spectres théoriques étaient très proches pour les deux structures, trop pour espérer voir une différence expérimentalement. Je n'avais donc pas poursuivi cette voie.

I.3 Conclusion

Mon enfance en recherche a donc eu le grand mérite de me faire découvrir le synchrotron et la spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'étude des métaux de transition dans différents matériaux, comme des minéraux vanadifères de ma thèse, ceux chromifères de mon ATER et les complexes moléculaires à transition de spin à base de fer de mon postdoc. J'ai pu apprendre et appliquer les différentes manières d'analyser les spectres XANES, avec l'approche *fingerprint* et/ou avec un couplage théorie-expérience. Je n'ai pas présenté de résultats utilisant ces calculs, mais au cours de ma thèse, j'ai aussi utilisé une approche multiélectronique basée sur la théorie du champ de ligand pour essayer de calculer le préseuil dans la tsavorite. La thèse et l'ATER m'ont donc permis de choisir la spectroscopie d'absorption des rayons X des métaux de transition comme fil rouge pour la suite, ce qui a permis cette transition de thématiques minéralogiques vers des questions chimiques.

En parallèle des résultats purement scientifiques, cette enfance dans la recherche a apporté d'autres "connaissances". L'étude sur le Bushveld ou les calculs de XANES au seuil K de N pour le complexe $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ ont montré que dans la résolution d'une question scientifique, parfois, il fallait savoir reconnaître quand une voie explorée menait à une impasse et donc chercher une autre manière d'obtenir la réponse. L'étude sur le $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ a aussi montré que pour une même question, il y avait souvent assez de manières de l'aborder et de techniques expérimentales et théoriques à mettre en œuvre pour ne pas passer son temps à se concurrencer entre équipes, mais plutôt travailler en bonne intelligence pour progresser dans la résolution de la question.

Pendant mon postdoc en Hongrie, une partie de l'équipe (sans moi) a participé à deux expériences sur des XFEL avec les autres équipes de la grande collaboration du $[Fe(terpy)_2]^{2+}$. Ces expériences suscitaient un énorme engouement, des objectifs de résultats publiables dans *Science* et *Nature* et de grandes discussions sur la suprématie des XFEL sur le reste de la science des rayons X. Mais il aura quand même fallu un peu de chance pour interpréter ces données, et qu'un temps de faisceau sur synchrotron soit "détourné" pour permettre de mesurer les références nécessaires à l'interprétation des données du XFEL. Une des grandes conclusions de ces expériences est donc, pour moi, qu'il ne faut jamais mépriser et oublier la science fondamentale ennuyante, basique, rigoureuse, qui ne rapportera pas forcément de grosses publications ou de gloire, parce que sans elle, la "great science" peut se retrouver bloquée et ne jamais voir de résultats.

Pour finir cette partie sur mon enfance avec une observation plus légère, je tiens à mentionner que j'avais compris que j'avais définitivement basculé du côté obscur de la recherche quand en visitant une collection de minéraux, j'ai d'abord pensé qu'un des spécimen exposé ferait un échantillon parfait pour une expérience de dépendance angulaire du préseuil avant de l'envisager en bijou...

Deuxième partie

Les Analogues du Bleu de Prusse, ou
"ça dépend..."

Depuis maintenant presque 10 ans, le coeur de mon activité de recherche porte sur l'étude des relations structure-propriétés dans les Analogues du Bleu de Prusse (ABPs), qui sont des composés moléculaires formés d'enchaînements de métaux de transition liés par des ponts cyanures. Dans cette très grande famille de composés moléculaires, ceux qui m'intéressent ont une formule générale $Y_xA_4[B(CN)_6]_{(8+x/3)}\square_{(4-x/3)} \cdot nH_2O$, où A et B sont des métaux de transition de la première série, Y un cation alcalin, \square des lacunes en entité $[Fe(CN)_6]$ et x peut varier de 0 à 4. Comme il est possible de jouer à la fois sur la nature des métaux de transition et du cation alcalin, ainsi que sur la quantité insérée par maille pour ce dernier, les ABPs forment une famille de composés à la chimie très versatile et offrent donc une gamme très large de propriétés.

Dans le groupe où je travaille, nous sommes trois permanentes : Anne Bleuzen (qui porte la thématique), Giulia Fornasieri et moi. Nous étudions les ABPs pour trois aspects, et ma recherche comporte donc des projets sur chacun d'eux :

- (nano)matériaux fonctionnels (photo)magnétiques,
- composés-modèles pour des développement méthodologiques en spectroscopie,
- précurseurs d'oxydes et d'alliages.

Nos études sont expérimentales, avec un couplage entre synthèses, caractérisations macroscopiques au laboratoire et sur synchrotron (spectroscopie Infra-Rouge) et caractérisations locales (potentiellement *in situ*) par la spectroscopie d'absorption des rayons X et ses dérivées.

La majorité des résultats présentés ici a été obtenue lors des thèses (ou stages) réalisées dans le groupe, et le rôle du doctorant est précisé dans les sections correspondantes. Les publications liées aux résultats présentés ici sont listées dans l'annexe 3.

II.1 Les ABPs et leurs mystères

Pour mieux comprendre les études présentées dans les deux sections suivantes, il est utile de s'attarder un peu sur la structure des ABPs et l'état de l'art des propriétés photomagnétiques des ABPs Y_xCoFe . Cette famille d'ABPs de formule $Y_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x/3)}\square_{(4-x/3)}$ est très étudiée car sous certaines conditions, on peut observer des transferts de charge réversibles $Co^{II}Fe^{III} \rightarrow Co^{III}Fe^{II}$ et/ou $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$. Ils s'accompagnent d'une conversion de spin pour l'ion Co, qui est dans l'état HS pour le degré d'oxydation +2 et BS pour l'état d'oxydation +3, ainsi que d'un changement de la distance Co-ligands et du paramètre de maille. Selon la stoechiométrie de l'ABP et la nature du cation alcalin inséré, ces transferts de charge peuvent être induits par la lumière, la température ou la pression. Quand on parle de propriétés photomagnétiques, il s'agit du cas où le transfert de charge est photoinduit. La première observation des propriétés photomagnétiques des ABPs Y_xCoFe a été faite par l'équipe de Hashimoto sur l'ABP $K_{0.6}Co_4[Fe(CN)_6]_{2.8}$ [28], et a été suivie par de très nombreuses études de cette famille Y_xCoFe . Des ABPs contenant entre 0 et 4 cations alcalins par maille ont été caractérisés, pour des natures de cations alcalins variables (principalement K^+ , Na^+ , Cs^+ et Rb^+).

Après une description de la structure des ABPs, je présente de manière succincte les principaux ABPs Y_xCoFe dont il sera question dans la suite du manuscrit, ainsi que l'évolution des hypothèses permettant d'expliquer les différents comportements observés.

II.1.1 Des lacunes, des lacunes, toujours des lacunes

Les ABPs sont dérivés du Bleu de Prusse ($\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), découvert fortuitement au début du 18^{ème} siècle [29, 30] et considéré comme le tout premier composé de coordination synthétique. Il a été utilisé principalement comme pigment pour les peintures [31] mais aussi pour des aquarelles, dans les premières photographies, des timbres, les textiles ,... [32–34]. Il est obtenu aujourd’hui par addition d’une solution aqueuse d’hexacyanoferrate(II) de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sur une solution aqueuse d’un sel de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ par exemple. Il est le composé-parent de toute la famille des ABPs, obtenue en remplaçant les ions Fe^{II} et/ou Fe^{III} par d’autres cations métalliques.

La structure des ABPs telle qu’admise aujourd’hui a été établie principalement par Ludi et Gudel [35]. La première structure du Bleu de Prusse avait été proposée par Keggin et Miles [36], mais elle plaçait un cation métallique au centre d’un octaèdre. Elle avait donc été revisitée et reformulée par Buser et Lüdi [37], qui ont notamment montré que des molécules d’eau zéolithiques mais aussi coordonnées au réseau étaient présentes dans la structure, et qui ont ensuite établi la structure de plusieurs ABPs [38–40]. Les ABPs cristallisent dans une structure cubique faces centrées (CFC), dans le groupe d’espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les cations métalliques A et B occupent respectivement les sites $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $4a(0,0,0)$, et les atomes de carbone et azote chacun un jeu de sites $24e(x,0,0)$. Les arêtes du cube sont formées d’enchaînement A–NC–B–CN–A (Fig. 7a-c). Le taux d’occupation de chacun de ces sites dépend de la composition chimique $\text{A}_p[\text{B}(\text{CN})_6]_q$, et particulièrement du rapport stœchiométrique p/q . Si $p/q=1$, tous les sites sont occupés ; c’est le cas par exemple du Vert de Berlin $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_4$. Pour toutes les autres stœchiométries,

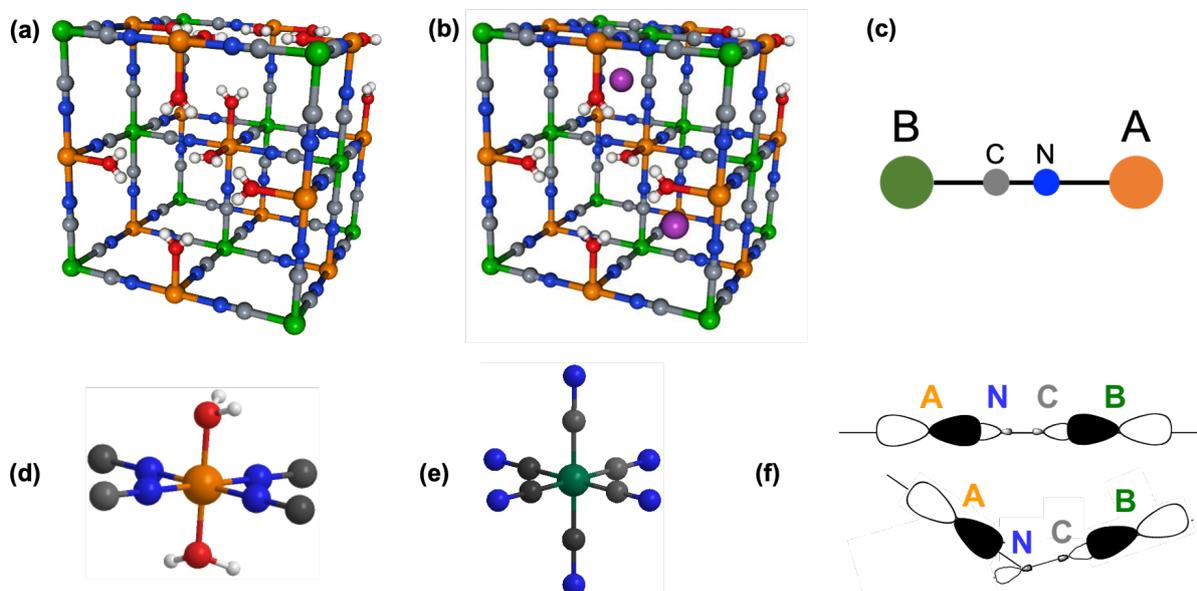


FIGURE 7. (a) Structure d’un ABP sans cation alcalin. (b) Structure d’un ABP avec deux cations alcalins par maille. (c) Schéma de la brique A–NC–B des ABPs. (d) Schéma de l’environnement moyen d’un métal de transition A dans un ABP bimétallique. (e) Schéma de l’environnement moyen d’un métal de transition B dans un ABP. (f) Schéma du pont cyanure pour un cas linéaire et un distordu montrant le recouvrement différent des orbitales.

Les boules vertes et oranges sont les deux métaux de transition, les violettes le cation alcalin, les bleues les atomes de carbone, les grises les atomes d’azote et la molécule d’eau coordonnée à A est en rouge et blanc. Dans les structures, des molécules d’eau zéolithiques sont aussi présentes, mais elles ont été omises pour plus de clarté.

le nombre de métaux de transition A étant toujours 4, l'électronneutralité du solide est assurée par des lacunes en entités $[B(CN)_6]$ sur le site 4b (Fig. 7a) ; la sphère de coordination de A est alors complétée par des molécules d'eau. Pour la stœchiométrie $p/q=4/2.7$ (Fig. 7a), qui est celle des ABPs bimétalliques sans cation alcalin, la formule exacte de l'ABP (hors molécules d'eau zéolithiques) est donc $A_4[B(CN)_6]_{2.7}\square_{1.3}$, où \square représente les lacunes en entités $[B(CN)_6]$. L'environnement moyen du métal A est donc $4-NC$ et $2-OH_2$ (Fig. 7d), ce qui implique que la symétrie locale de A n'est pas forcément centrosymétrique, ce qui est un point important pour l'interprétation de la région du préseuil dans les spectres XAS et des signaux XMCD. La symétrie locale du métal B (Fig. 7e) est admise comme étant centrosymétrique dans la plupart des ABPs, même si quelques déviations sont observées selon la nature de B [41]. Si la synthèse est réalisée en présence de cations alcalins Y^+ , ceux-ci sont incorporés dans les sites interstitiels de la maille ; leur insertion s'accompagne de celle d'entités $[B(CN)_6]$ supplémentaires pour compenser la charge du cation, ce qui réduit le nombre de lacunes dans la maille (Fig. 7b). La formule exacte de ces ABPs (hors molécules d'eau zéolithiques) est donc $Y_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x/3)}\square_{(4-x/3)}$. Pour les ABPs dont il est question par la suite, le nombre de cations et donc d'entités $[B(CN)_6]$ insérés n'est jamais assez élevé pour atteindre une structure non lacunaire.

II.1.2 Transiter ou ne pas transiter, telle est la question...

Dans l'ABP $Co_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$ (appelé **CoFe**), l'état fondamental en conditions ambiantes est $Co^{II}Fe^{III}$, avec un paramètre de maille de 10.32 Å [42]. Sa température de Curie est $T_C=16$ K, avec une interaction d'échange antiferromagnétique entre le Co et le Fe [43]. Aucun transfert de charge $Co^{II}Fe^{III} \leftrightarrow Co^{III}Fe^{II}$ n'est observé en température ou à froid sous irradiation. Cependant, sous l'application d'une pression externe de 0.4 GPa, un transfert de charge complet $Co^{II}Fe^{III} \rightarrow Co^{III}Fe^{II}$ a été observé par des mesures d'aimantation et spectroscopie Mössbauer [44]. Ce transfert de charge a été de nouveau observé par spectroscopie d'absorption des rayons X à 2GPa, et depuis cet état piezzo-induit $Co^{III}Fe^{II}$, le transfert de charge photoinduit $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ a été mis en évidence [45].

Une insertion de 0.7 cations Cs^+ par maille suffit à modifier de manière drastique le comportement de l'ABP. De formule $Cs_{0.7}Co_4[Fe(CN)_6]_{2.9}\square_{1.1}$ et noté **Cs_{0.7}CoFe** par la suite, cet ABP est à température ambiante dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, avec un paramètre de maille de 10.35 Å [46]. Un premier transfert de charge $Co^{II}Fe^{III} \rightarrow Co^{III}Fe^{II}$ a lieu lorsque la température diminue, ce qui permet à **Cs_{0.7}CoFe** de se trouver dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$ à basse température, et un transfert de charge photoinduit $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ peut alors se produire [47, 48]. La température de relaxation de cet état photoexcité est $T_R=160$ K [49].

L'ABP $Cs_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}\square_{0.7}$ (appelé **Cs₂CoFe**) présente un comportement différent de **Cs_{0.7}CoFe**, malgré une même nature de cation alcalin. La quantité de cations alcalins a été suffisante pour induire un transfert de charge pendant la synthèse, ce qui résulte en un état fondamental à température ambiante majoritairement $Co^{III}Fe^{II}$ (82% de paires $Co^{III}Fe^{II}$) avec un paramètre de maille de 9.98 Å [46]. En refroidissant le composé, aucun transfert de charge n'est observé, l'état à 20K est identique à celui à température ambiante (82% de paires $Co^{III}Fe^{II}$). Mais, comme pour **Cs_{0.7}CoFe**, un transfert de charge $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ est observé sous irradiation à basse température ; sa température de relaxation est $T_R=95$ K [50].

Un ABP au comportement similaire à **Cs₂CoFe** est l'ABP $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}\square_{0.7}$ (appelé **Rb₂CoFe**). Il est un des ABPs de la série **Y_xCoFe** le plus étudié [42, 43, 48–55]. Son paramètre de maille est 9.96 Å. Son état à température ambiante et basse température est $Co^{III}Fe^{II}$ (82% de paires $Co^{III}Fe^{II}$), et un transfert de charge photoinduit total $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ est observé

à basse température. Le nombre de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à température ambiante déterminées (i) à partir de la formule de l'ABP et (ii) de l'analyse des spectres XANES au seuil K de Co [47, 48] a été confirmée par l'analyse EXAFS, qui montre que l'état fondamental est composé 80% de distances Co–ligands courtes caractéristiques des ions $\text{Co}^{3+}(\text{BS})$ ($d=1.91\text{\AA}$) et de 20% de distances Co–ligands longues caractéristiques des ions $\text{Co}^{2+}(\text{HS})$ ($d=2.08\text{\AA}$) [52]. La première observation d'un état photoexcité a été faite par magnétométrie SQUID, et la preuve qu'il s'agissait d'un transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ a été établie par des mesures in situ de spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils $L_{2,3}$ de Co et Fe [42, 51, 52]. L'analyse des signaux EXAFS mesurés avant et après irradiation a permis de confirmer une élongation de la distance Co–ligands de 0.17\AA [52], avec cette fois 60% de distances Co–ligands longues [49]. Une interaction d'échange antiferromagnétique a pu être démontrée en mesurant les signaux XMCD aux seuils K de Co et Fe pour **Rb₂CoFe** photoexcité et en comparant avec **CoFe** [43]. Les changements dans l'ordre à longue distance au cours du transfert de charge photoinduits ont été caractérisés par diffraction (dispersive en énergie), avec notamment une élongation du paramètre de maille à 10.28\AA [46, 53, 55]. La température de relaxation de cet état photoexcité est $T_R=110\text{ K}$ [50, 53].

Un dernier ABP pertinent à mentionner est un cas original : l'ABP $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}\square_{0.7}$ (appelé **Na₂CoFe**). Malgré un nombre de cations alcalins par maille identique à **Cs₂CoFe** et **Rb₂CoFe**, les états impliqués sont similaires à **Cs_{0.7}CoFe** : à 300K, on est dans un état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, puis un transfert de charge thermiquement activé amène à l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et enfin une photoirradiation à basse température permet d'atteindre l'état photoexcité $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ [48, 56]. La température de relaxation de l'état photoexcité est la plus haute de la série **Y₂CoFe** : $T_R=135\text{ K}$ [50]. Ils possèdent à température ambiante une même proportion de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (18% pour **Cs_{0.7}CoFe** et 21% pour **Na₂CoFe**) [46], mais le transfert thermique n'a pas la même efficacité, puisque **Cs_{0.7}CoFe** ne contient que 40% de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ contre 78% pour **Na₂CoFe**, ce qui est devenu à basse température un état plus proche de **Cs₂CoFe** (82% de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) [48].

II.1.3 Et pourquoi ?

Après ces observations empiriques et ces caractérisations des comportements différents des ABPs **Y_xCoFe**, l'équipe d'Anne et de Michel Verdaguer ont cherché à comprendre et contrôler ce transfert de charge photoinduit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

La première observation [42] a été que la présence des paires diamagnétiques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que l'ABP soit photomagnétique : le réseau inorganique doit aussi posséder une certaine flexibilité afin d'accomoder les changements structuraux qui accompagnent le transfert de charge, notamment l'augmentation de la distance Co–ligand. Le réseau doit donc contenir des lacunes en entité $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, qui agissent comme des points de relaxation dans le réseau. L'efficacité du transfert de charge devait donc dépendre d'un compromis entre le nombre de paires diamagnétiques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et le nombre de lacunes dans la structure [52]. L'étude de la série **Cs_xCoFe** ($x=0-4$) a permis d'aller un peu plus loin, et notamment de comprendre que le nombre de paires diamagnétiques à considérer était celui à basse température avant irradiation ($T<30\text{ K}$) [48]. Le comportement photomagnétique présente aussi une discontinuité avec le nombre de cations Cs^+ . Pour $x<1$, les cations alcalins sont dilués, le réseau reste très flexibles grâce aux lacunes, et le facteur déterminant est le nombre de paires diamagnétiques ; ce comportement est indépendant de la nature du cation alcalin. Mais pour $x>1$, les cations alcalins sont concentrés et leurs interactions avec le réseau $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}$ contribuent maintenant à rigidifier la structure, en plus de la perte de flexibilité liée à la baisse

du nombre de lacunes dans le réseau. C'est cette flexibilité de la structure pour pouvoir accommoder les changements structuraux qui accompagnent le transfert de charge qui était alors identifié comme le facteur-clé.

Les études se sont ensuite penchées sur le caractère local ou non des facteurs impliqués dans le photomagnétisme des ABPs $\mathbf{Y}_x\mathbf{CoFe}$, notamment l'effet du champ de ligand des ions Co. Celui des ions Fe n'est pas considéré, car l'entité $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ est trop rigide et stable, elle ne varie pas d'un ABP à l'autre et ne peut donc pas expliquer les différences observées. Une hypothèse était que la modulation du paramètre de champ cristallin du cobalt (modulation via une composition chimique moyenne différente de sa sphère de coordination) était le facteur-clé pour stabiliser l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La composition moyenne de la sphère de coordination du cobalt étant en effet $\text{Co}(\text{NC})_{(8+x)/2}(\text{OH}_2)_{(4-x)/2}$, une augmentation du nombre de ligands CN^- en remplacement de ligands H_2O devrait augmenter le champ cristallin du Co et donc stabiliser les paires photoactives $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ [47]. Mais plusieurs études, notamment par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils $L_{2,3}$ de Co (en couplant expériences et calculs multiplets), ont montré que la valeur de $10Dq$ des ions Co^{II} dépend peu du rapport NC/OH_2 dans la sphère de coordination de Co et donc que le champ cristallin exercé par les ligands $-\text{NC}$ n'est pas le facteur-clé pour expliquer la stabilisation des paires photoactives [54]. Ce sont donc la charge négative des ligands CN^- et leur σ -donation forte qui peuvent expliquer le potentiel du couple redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et donc la position relative en énergie des deux états impliqués dans les propriétés photomagnétiques. Les études aux seuils $L_{2,3}$ du Co [54, 55, 57] ont cependant permis d'introduire l'importance de la géométrie de l'enchaînement $\text{Co}-\text{NC}-\text{Fe}$, géométrie imposée par les interactions entre les ions Co et leurs ligands mais aussi les cations alcalins présents. Les valeurs variables obtenues pour les $10Dq$ des ions Co^{II} dans l'état photoexcité de la série $\mathbf{Y}_x\mathbf{CoFe}$ avaient pu être expliquées en considérant des distorsions géométriques de l'enchaînement $\text{Co}-\text{NC}-\text{Fe}$: une valeur élevée de $10Dq$ correspondrait à un enchaînement plutôt linéaire, et une faible valeur à un enchaînement coudé (Fig. 7f).

Ces résultats qui ont établi l'importance de la géométrie locale des ions Co et une étude détaillée de la série $\mathbf{Y}_2\mathbf{CoFe}$ [50] ont donc menés à l'hypothèse qui est à la base de mes travaux : le paramètre-clé pour observer la photocommutation dans les ABPs $\mathbf{Y}_x\mathbf{CoFe}$ est la distribution de la densité de charge le long de l'enchaînement $\text{Co}-\text{NC}-\text{Fe}$, distribution modulée par la géométrie locale des ions Co et le caractère linéaire ou coudé du pont cyanure. Cette hypothèse est résumée Figure 8 : une modification de la géométrie du pont cyanure modifie le recouvrement orbitalaire le long du pont, ce qui module les positions relatives des deux couples redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, et donc la position relative en énergie des deux états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ impliqués dans la photocommutation. Le pont cyanure joue donc un rôle actif dans le transfert de charge photoinduit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Un dernier résultat de cette étude est que les cations alcalins aussi jouent donc un rôle non-négligeable dans les propriétés photomagnétiques car ils interagissent avec le réseau bimétallique [50].

II.1.4 Le point de départ de mes travaux

Les travaux auxquels j'ai participé depuis mon arrivé à l'ICMMO font donc suite à plus de 15 ans d'étude de ces propriétés photomagnétiques des ABPs $\mathbf{Y}_x\mathbf{CoFe}$, pendant lesquels la compréhension du phénomène et les hypothèses ont évolué. Une partie conséquente de mon activité de recherche a donc consisté à continuer d'essayer de comprendre en profondeur ce phénomène et d'être capable de le contrôler. De nombreuses questions n'étaient en effet pas résolues, notamment (i) comment quantifier cette distorsion structurale du pont cyanure qui semble être la clé

de la propriété de photocommutation des ABPs Y_xCoFe , et (ii) quel est le rôle concret du cation alcalin. En dehors d'un aspect de compréhension fondamentale, répondre à ces questions est un pas vers une utilisation des ABPs photomagnétiques comme nouveaux matériaux en stockage de l'information, à condition que leur température de fonctionnement soit élevée à température ambiante. Dans l'optique d'une application en stockage de données par exemple, un autre objectif (en dehors du fonctionnement à température ambiante) est de réduire au maximum la taille des bits de stockage. Les ABPs restent donc de bons candidats, puisqu'ils sont synthétisables sous forme de nanoparticules [58, 59]. Une nouvelle question émerge alors : quel est l'impact d'une réduction en taille des particules d'ABPs sur leur propriété photomagnétique ?

Pour (essayer) de répondre (un peu) à ces questions, mes travaux se sont déclinés selon deux grands axes dont je présente maintenant les principaux résultats : le développement d'un outil pour quantifier de très faibles distortions structurales et l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X d'ABPs photomagnétiques.

II.2 XMCD au seuil K des métaux de transition et ABPs : une histoire faite pour durer

II.2.1 Contexte

Le paramètre-clé qui semble contrôler ces propriétés de bistabilité des ABPs est donc la distorsion du pont cyanure A–NC–B. Une légère distorsion structurale entraîne en effet un recouvrement orbitalaire différent le long du pont cyanure (Fig. 7c) et donc une distribution différente de la densité de charge. La modulation contrôlée de la distorsion structurale du pont cyanure pourrait permettre de contrôler cette distribution de la densité de charge et donc de moduler les propriétés de bistabilité. Les techniques classiques de caractérisation structurale ne sont cependant pas assez sensibles à ces très faibles distortions structurales, et le XMCD au seuil K des métaux de transition est alors apparu comme une technique prometteuse pour les quantifier.

Le XMCD est une technique dérivée de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour étudier de manière fine des échantillons magnétiques. Aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition [60], les orbitales magnétiques $3d$ sont directement sondées, ce qui fait du XMCD une sonde directe des propriétés magnétiques de chaque métal de transition dans l'ABP, avec la possibilité d'extraire des informations quantitatives grâce aux règles de somme [61, 62] et/ou des calculs

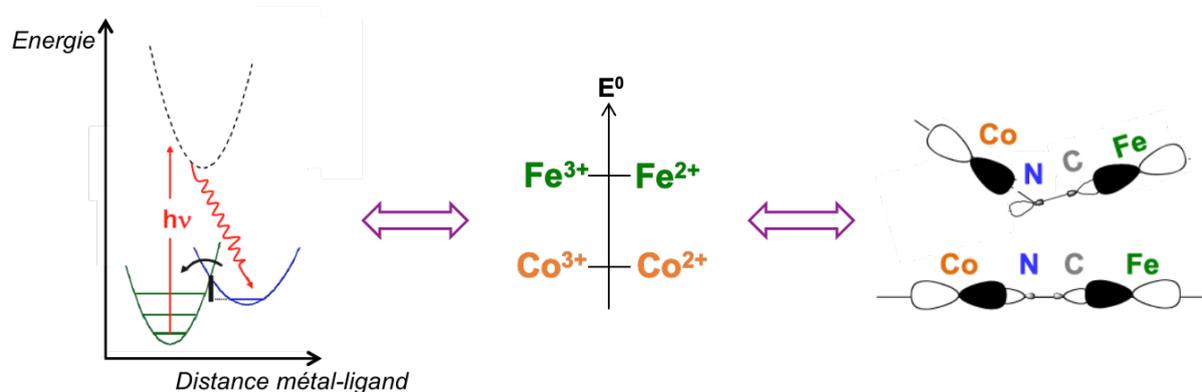


FIGURE 8. Résumé de l'hypothèse sur le paramètre-clé dans le photomagnétisme des ABPs et à la base de mes travaux.

multiplets [63]. Expérimentalement, l'énergie des rayons X incidents nécessite de travailler en ultra-vide et elle ne permet de sonder que quelques nanomètres de l'échantillon. Le XMCD aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition a donc été appliqué principalement à des films minces, des nanoparticules et des composés moléculaires [64–67]; il peut aussi apporter des informations sur des composés massifs, mais seulement sur leur surface [68]. Au contraire, le XMCD au seuil K des métaux de transition [69–72] se situe dans la gamme des rayons X durs, ce qui permet (i) de réaliser des expériences avec des environnements échantillons lourds, comme des hautes pressions [73,74], et (ii) de sonder en volume toutes les espèces de l'atome absorbeur. Il est avant tout une sonde des orbitales $4p$, ce qui offre *a priori* la possibilité d'obtenir des informations structurales, car ces orbitales sont délocalisées et donc plus sensibles à de faibles distorsions structurales. Néanmoins, cela empêche aussi *a priori* d'obtenir directement des informations magnétiques sur l'atome absorbeur, comme le caractère magnétique des orbitales p est seulement indirect via leur hybridation avec ou leur polarisation par les orbitales $3d$. La théorie permettant d'interpréter ces seuils est aussi bien moins établie que pour les seuils $L_{2,3}$, malgré de nombreux efforts pour comprendre et démêler les effets physiques à l'origine de ces signaux au seuil K [75–81].

Les premières études des ABPs par XMCD au seuil K des métaux de transition ont eu lieu dans les années 1990 et 2000 par Michel Verdaguer et son équipe, dans le but de comprendre le couplage magnétique entre les deux métaux de transition dans leurs ABPs [43,82–86]. La seule information tirée du XMCD au seuil K des métaux de transition à cette époque était purement qualitative : en comparant le signe relatif du signal des deux métaux de transition, on connaît la nature de l'interaction d'échange (ferromagnétique ou antiferromagnétique) entre les deux métaux de transition. Il aura fallu attendre presque 10 ans pour que Anne se penche de nouveau sur le XMCD au seuil K des métaux de transition pour les ABPs, cette fois dans l'optique d'en faire une sonde structurale. Ils ont ainsi étudié par XMCD aux seuils K de Fe et Ni sur la ligne ODE une série de quatre ABPs $\text{NiFe}(\text{Y}_x\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{8+x})/3$, $x = 0-2$ pour $\text{Y}=\text{Cs}$ et $x=2$ pour $\text{Y}=\text{Rb}$ sous pression [87]. Le but était d'induire mécaniquement une distorsion structurale et d'évaluer l'impact sur ces signaux XMCD. Leur première observation était que quelle que soit la pression, le nombre de structures dans le signal était le même pour un seuil donné. La deuxième observation est des variations importantes d'intensité en fonction de la pression : l'intensité est presque doublée entre 0 et 0.8 GPa, puis elle diminue jusqu'à disparaître complètement. Ces variations sont aussi différentes aux deux seuils. Ces résultats ont confirmé que le XMCD au seuil K des métaux de transition était sensible à des distorsions structurales et pouvait donc réellement être exploité comme sonde structurale.

Un inconvénient du XMCD au seuil K des métaux de transition était donc que ces signaux sont encore mal compris et que les effets physiques impliqués ne sont pas bien identifiés ni démêlés. Un objectif majeur de ces années de recherche a donc été de résoudre cette question, pour pouvoir ensuite mettre au point une méthodologie permettant de quantifier de très faibles distorsions structurales à partir de ces signaux. L'approche choisie pour atteindre cet objectif est purement expérimentale, et consiste à étudier des séries d'ABPs modèles dans lequel un paramètre est varié de manière bien contrôlée, et ce de manière systématique en couplant caractérisations macroscopiques au laboratoire (diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie IR, microscopie électronique à balayage couplée à une analyse quantitative des métaux de transition, magnétométrie SQUID) et caractérisations à l'échelle locale par spectroscopie d'absorption des rayons X et XMCD au seuil K des métaux de transition. Dans le groupe, cette recherche est portée par Anne et moi. Elle a été soutenue par l'ANR Jeunes Chercheuses Jeunes Chercheurs *MagDiDi* "Photomagnétisme et distorsions structurales – Le mystère levé grâce au XMCD dans la gamme des rayons X durs" (2018-2023). Il a aussi bénéficié des travaux d'un

stage de M2 et de deux stages de DUT, et a été le cœur de la thèse d'Adama N'Diaye [88]. Toutes les expériences ont été faites sur la ligne ODE (SOLEIL), et l'analyse des signaux était en collaboration avec François Baudelet et l'est toujours avec Lucie Nataf. Adama est aussi postdoc sur la ligne aujourd'hui avec pour principal thématique de recherche la compréhension du XMCD dans les composés moléculaires. Enfin, pour essayer de continuer de pousser ce projet au maximum avant la fermeture programmée de ODE au shutdown pour SOLEIL II, Anne et moi sommes maintenant associées scientifiques à la ligne.

II.2.2 L'effet des paramètres extérieurs sur le signal

L'objectif principal étant de relier les variations potentiellement observées dans les signaux XMCD aux variations des paramètres internes de chaque série d'ABPs modèles, il est apparu crucial de s'intéresser en premier lieu à l'effet des paramètres externes, notamment le champ magnétique appliqué et la température de l'échantillon, en étudiant les deux ABPs déjà bien connus **NiFe** et **CoFe**. Les signaux ont donc été enregistrés au seuil K de Ni/Co et de Fe pour différentes valeurs du champ magnétique externe (0-1.3 T) et de la température (4-20 K). Les mesures ont été réalisées dans le cadre d'un stage de M2, mais le traitement des données et leur analyse dans le cadre de la thèse d'Adama.

La comparaison de **NiFe** et **CoFe** a montré que le comportement par rapport à la température et au champ magnétique est identique quel que soit l'ABP, et similaire aux deux seuils (Co/Ni et Fe). Quel que soit le paramètre externe considéré (température ou champ magnétique), il n'influe ni sur la forme du signal, ni sur le nombre de structures. Ils ont cependant tous les deux un fort impact sur l'intensité des signaux (Fig. 9a,b). La variation de l'intensité du signal avec la température est linéaire, contrairement à la variation de l'aimantation en fonction de la température mesurée par SQUID (Fig. 9a). Les variations de l'intensité avec la température sont du même ordre de grandeur que les variations d'intensité observées pour **NiFe** quand une pression est appliquée [87], ce qui montre que la température doit être parfaitement contrôlée pour l'étude des quatre séries de référence. Des variations significatives sont aussi observées quand le champ magnétique externe varie, avec une tendance générale similaire à la variation d'aimantation en fonction du champ magnétique observée en SQUID (Fig. 9b). Ces résultats montrent que le champ magnétique doit aussi être parfaitement contrôlé.

Cette première série de données sur **NiFe** et **CoFe**, ainsi que des mesures sur une série de référence, a montré qu'un autre paramètre-clé était la normalisation des signaux XMCD. Celle-ci se fait en deux étapes : la normalisation du spectre XANES puis celle du signal XMCD correspondant. L'étape la plus critique est en fait celle de la normalisation du XANES, car le facteur utilisé pour normaliser le spectre à 1 au saut au seuil est ensuite appliqué au signal XMCD pour le normaliser. Les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition étant de faible intensité, une variation de ce facteur de normalisation pourrait perturber l'analyse quantitative des signaux. Un travail conséquent sur la normalisation du spectre XANES a ainsi permis d'optimiser le processus de traitement des données (Fig. 9c). Cette procédure nécessite d'enregistrer le spectre d'absorption X sur une ligne à monochromateur, afin d'avoir une gamme d'énergie au-delà du seuil très grande, pour pouvoir normaliser correctement les spectres XANES enregistrés sur ODE pour lesquels la gamme d'énergie au delà du seuil peut se révéler assez courte dans certains cas défavorables.

Cette première étape a donc permis d'établir des bases claires pour la mesure et le traitement des signaux XMCD de toutes nos séries d'ABPs modèles [89], qui ont été strictement appliquées pour toute la suite du projet. J'ai pu aussi généraliser nos résultats pour des mesures de XMCD

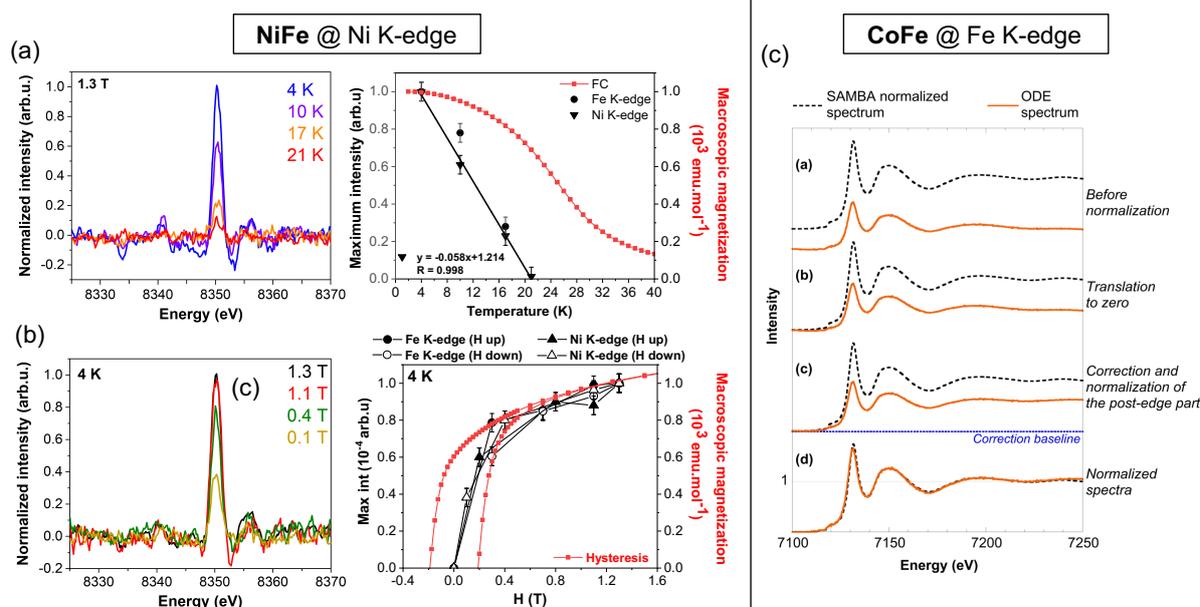


FIGURE 9. (a) Signaux XMCD de **NiFe** au seuil K de Ni enregistrés à 1.3T pour différentes températures, et évolution de l'intensité aux seuils K de Ni (triangles) et Fe (cercles) comparée à l'aimantation macroscopique enregistrée en SQUID (courbe rouge, renormalisée à 1 à 4 K). (b) Signaux XMCD de **NiFe** au seuil K de Ni enregistrés à 4K pour différents champs magnétiques, et évolution de l'intensité aux seuils K de Ni (triangles) et Fe (cercles) pour un champ magnétique croissant (symboles pleins) ou décroissant (symboles creux), comparée à l'aimantation macroscopique enregistrée en SQUID (courbe rouge, renormalisée à 1 à 1.3 T). (c) Procédure de normalisation mise au point par Adama pendant sa thèse, avec l'exemple ici de **CoFe** au seuil K de Fe.

au seuil K des métaux de transition sur n'importe quelle ligne de XMCD dans la gamme des rayons X durs et pour tout polymère de coordination, afin que les chimistes qui souhaiteraient démarrer des expériences de XMCD au seuil K des métaux de transition aient des informations utiles pour démarrer leur projet.

II.2.3 Vers des informations structurales et magnétiques

Afin de démêler les effets physiques impliqués dans les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition, deux séries d'ABP ont été étudiées : l'entité $[B(CN)_6]$ ($B=Cr, Fe$) est fixée et la nature de l'ion A^{2+} change, de manière à faire varier le nombre d'électrons $3d$. Ces deux séries permettent aussi de comparer pour les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} l'effet d'un changement de l'ion dans l'entité $[B(CN)_6]$. Ces deux séries sont :

- la série **AFe** ($A_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$, $A = Mn, Co, Ni, Cu$),
- la série **ACr** ($A_4[Cr(CN)_6]_{2.7}$, $A = Mn, Fe, Co, Ni$).

Dans un premier temps, Adama s'est attaché à caractériser les propriétés macroscopiques de ces huit composés modèles : la structure cristallographique (groupe d'espace, paramètre de maille) par DRX sur poudre, le degré d'oxydation de la paire A–B par spectroscopie IR, la composition chimique par EDX. La synthèse de ces composés avait été réalisée peu avant son arrivée par un binôme d'étudiants en DUT Chimie que j'avais encadré pour leur stage de fin d'études. Nous avons ensuite enregistré les signaux XMCD des huit ABPs aux seuils K de A et B sur ODE et les spectres d'absorption des rayons X sur SAMBA ; ils sont tous présentés sur la figure 10.

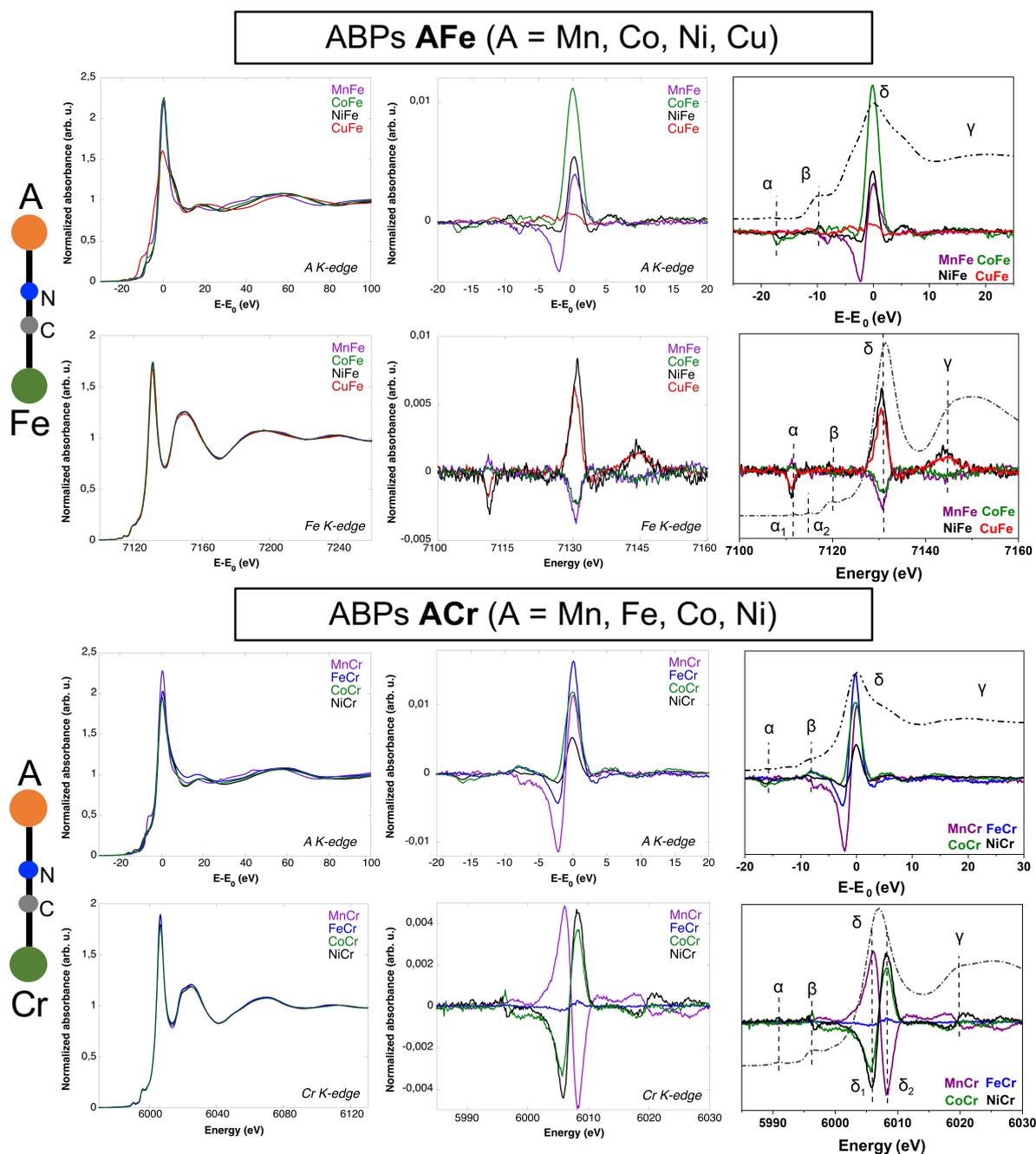


FIGURE 10. Spectres XANES et signaux XMCD enregistrés aux seuils K de A et B (Fe,Cr) à 1.3 T et 4 K. Sur les figures de droite, les signaux XMCD sont comparés au spectre de **CoFe** aux seuils K de Co et Fe, et **CoCr** aux seuils K de Co et Cr.

L'analyse détaillée de ces signaux a apporté des éléments nouveaux dans la compréhension du XMCD au seuil K des métaux de transition.

Quelle que soit la série, le nombre de structures est identique pour tous les ABPs, et elles peuvent être attribuées à des structures-clés du spectre XANES : le pic α correspond au préseuil (transitions $1s \rightarrow 3d$ et $1s \rightarrow 4p$ selon la symétrie locale du site A), le pic β aux transitions vers les orbitales $\pi^*(CN)$ (caractéristiques des ABPs), et le pic δ à la raie blanche (transitions $1s \rightarrow 4p$). Nous avons analysé essentiellement la contribution principale δ .

Pour un ABP donné, la comparaison du signe de cette contribution principale δ entre le seuil

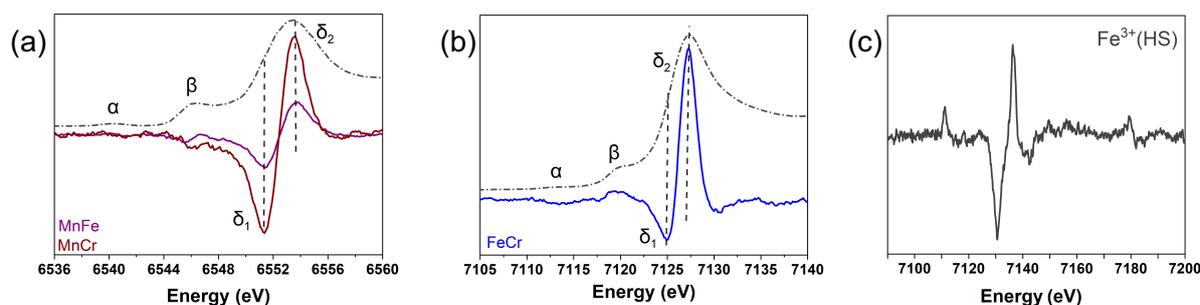


FIGURE 11. Signaux XMCD aux seuils K (a) de Mn dans **MnCr** et **MnFe**, (b) de $\text{Fe}^{2+}(\text{HS})$ de **FeCr** et (c) de $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$ dans le Vert de Berlin.

A et le seuil Fe/Cr permet de déterminer la nature de l'interaction d'échange entre les deux métaux de transition : un même signe traduit une interaction ferromagnétique, alors qu'un signe opposé traduit une interaction antiferromagnétique. Pour les deux séries, l'interaction d'échange déterminée à partir des signaux XMCD est en accord avec celle déterminée par magnétométrie SQUID. Cette information était déjà connue grâce aux travaux de M. Verdaguer dans les années 1995 [83], et nos résultats en sont juste une confirmation.

La première nouvelle information apportée par nos travaux est qualitative. Les signaux XMCD de nos ABPs peuvent se départager en deux groupes selon leur forme : les signaux aux seuils K de Mn et Cr présentent une forme dérivée, alors qu'à tous les autres seuils, ils présentent un lobe dominant. La forme du signal semble donc être liée à la position de l'atome absorbeur dans le tableau périodique, avec le Mn et le Fe comme éléments pivots entre les deux formes. Cependant, en plus d'un numéro atomique différent, les deux atomes ont une structure électronique différente et en particulier une répartition différente des électrons entre les orbitales t_{2g} et e_g . Dans les ions $\text{Mn}^{2+}(\text{HS})$ de **MnCr** et **MnFe** (Fig. 11a) ainsi que ceux du V et du Cr, les orbitales sont vides et/ou avec un électron célibataire. Au contraire, pour l'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{HS})$ de **FeCr** (Fig. 11b) ou $\text{Fe}^{3+}(\text{BS})$ de **AFe**, il y a au moins une orbitale pleine. Adama a donc synthétisé et caractérisé un ABP supplémentaire contenant l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$, qui possède donc le même numéro atomique que les ions Fe de **FeCr** et **AFe** mais la même structure électronique que l'ion $\text{Mn}^{2+}(\text{HS})$. Cet ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$ est présent dans le vert de Berlin $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_4$ [90]. Le Vert de Berlin contient aussi les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{BS})$ et donc pour isoler le signal XMCD de l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$, des combinaisons linéaires des signaux XMCD du Vert de Berlin et du $\text{Fe}^{3+}(\text{BS})$ ont été faites. Le signal résultant (Fig. 11c) présente une forme dérivée, ce qui suggère que l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$ appartient au premier groupe avec les ions du V, du Cr et du Mn. La paramètre-clé contrôlant la forme du signal est donc le remplissage des orbitales t_{2g} et e_g , et non pas le numéro atomique : une forme dérivée est associée à un même nombre quantique de spin pour tous les électrons, alors qu'une forme avec un lobe dominant apparaît dès que deux électrons sont appariés.

Une autre information qualitative a pu être apportée grâce à la structure correspondant au préseuil. Au seuil K de A, quelle que soit l'ABP considéré, un pic est toujours présent dans la région du préseuil. Cela se comprend aisément, puisque l'environnement local de l'ion A^{2+} contient en moyenne 4 liaisons $-\text{NC}$ et 2 $-\text{OH}_2$, avec une distribution aléatoire des lacunes. Le groupe ponctuel n'est donc pas supérieur à C_{2v} , et cette symétrie non centrosymétrique permet une hybridation $3d-4p$ et donc la présence d'une contribution dipolaire électrique. Le cas est plus intéressant et inattendu au seuil K de B, où l'environnement consiste toujours en 6 liaisons $-\text{CN}$. Au seuil K du Cr dans la série **ACr**, aucun pic n'est observé dans la région du préseuil,

ce qui confirme le caractère centrosymétrique autour du Cr. Cependant, au seuil K de Fe dans la série **AFe**, un pic est observé dans le préseuil, avec une intensité proportionnelle à celle de la contribution principale. Cela indique une hybridation $3d-4p$ et donc une symétrie non centrosymétrique autour du fer, la distorsion structurale correspondante étant la même quel que soit A. Une étude théorique a ainsi prédit une géométrie trigonale compressée pour l'entité $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, avec le groupe ponctuel D_{3d} comme la plus haute symétrie possible [91]. Une distorsion Jahn-Teller spontanée est aussi attendue pour l'ion Fe^{III} [92]. Nos observations sur le préseuil dans le signal XMCD du fer sont cohérentes avec ces résultats de la littérature, même si dans notre cas, la symétrie locale doit être plus faible que D_{3d} . Cela montre que le XMCD au seuil K peut être expérimentalement plus sensible que le XANES pour des petites distorsions structurales.

Les principales avancées dans la compréhension du XMCD au seuil K des métaux de transition viennent cependant de l'analyse quantitative de l'intensité de la contribution principale. Au seuil K de A, à l'exception des ABPs **MnCr** et **MnFe**, l'intensité absolue du pic principal dépend de manière linéaire du spin de l'ion A^{2+} (S_A) (Fig. 13a). Dans le cas du signal de **MnCr** qui présente une forme dérivée du signal, son intensité rejoint le comportement linéaire observé pour les autres ABPs si on considère la somme des valeurs absolues de l'intensité de chaque lobe. L'intensité de la contribution principale est donc définie par :

$$I^A = (S_A - \frac{1}{2}) \cdot P_{exp} \quad (1)$$

L'intensité intégrée dépend elle aussi linéairement d'un paramètre magnétique de l'ion A^{2+} , mais cette fois de sa constante de Curie C_A (Equation 2, Figure 13b) :

$$A^A = C_A \cdot P_{exp} \quad (2)$$

Aux seuils K de Fe et Cr, des relations linéaires entre l'intensité absolue et un paramètre magnétiques ont aussi été observées, mais de manière surprenante avec, comme aux seuils de A, le spin de l'ion A^{2+} . La relation n'est toutefois pas directe : c'est la valeur absolue de la différence entre l'intensité et une constante qui dépend de S_A (Equations 3 et 4, figure 13c) :

$$I^{Fe} = (1 \pm S_A) \cdot \frac{P_{exp}}{3} \quad (3)$$

(le signe \pm dépend de l'interaction d'échange (ferromagnétique ou antiferromagnétique) entre les moments magnétiques portés par les ions A^{2+} et Fe^{3+}).

$$I^{Cr} = (2 - S_A) \cdot P_{exp} \quad (4)$$

Ces équations ont été établies en sortant de l'analyse le comportement particulier de **MnFe** au seuil K de Mn, pour lequel aucune manière de quantifier son intensité ne permet de l'inclure dans la dépendance linéaire en fonction du spin de l'ion A^{2+} observée pour les autres ABPs au seuil K de A. A partir des équations 1 et 2, une nouvelle équation peut être établie :

$$I^A = \frac{S_A - 1/2}{C_A} \cdot A^A \quad (5)$$

En appliquant cette équation 5 au cas de **MnFe** avec $S_A=5/2$ et les valeurs expérimentales de I^A et A^A , une valeur de 4.1 est trouvée. pour C_{Mn} . Cette valeur est très proche de celle obtenue

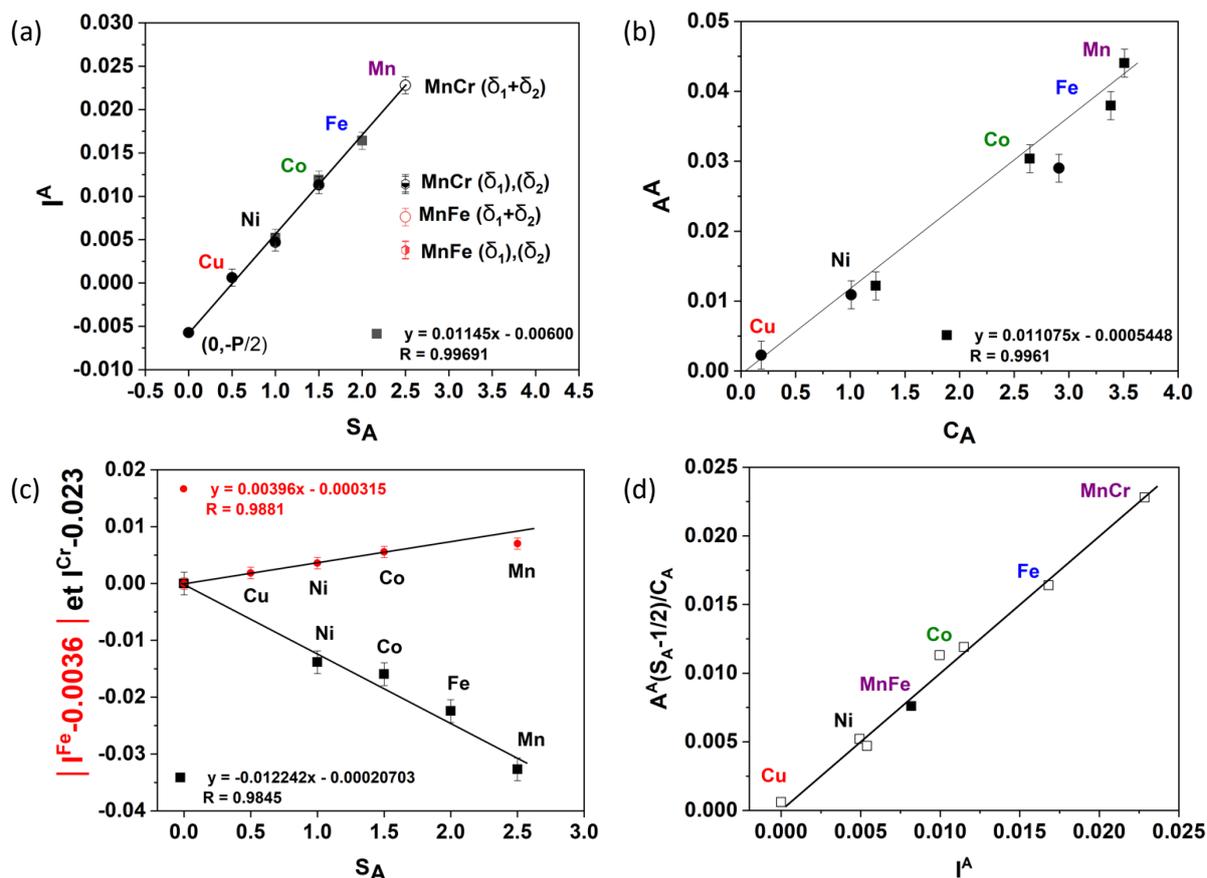


FIGURE 12. Evolution de l'intensité (a) absolue (I^A) et (b) intégrée (A^A) aux seuils K de A en fonction du spin de l'ion A^{2+} pour les séries **AFe** et **ACr**, à l'exception de **MnFe**. (c) Evolution de la valeur absolue de la différence entre I^{Fe} ou I^{Cr} et une constante en fonction du spin de l'ion A^{2+} . (d) Evolution de $A^A(S_A-1/2)/C_A$ en fonction de I^A pour tous les ABPs au seuil K de A, y compris **MnFe**.

par les mesures magnétiques macroscopiques (4.0) et la valeur calculée pour une contribution de spin pur (4.375). En traçant I^A en fonction de A^A (Fig. 13d) pour l'ensemble des ABPs des deux séries (y compris **MnFe**), on obtient bien une droite, ce qui montre que l'équation 5 s'applique aussi au **MnFe**, et donc que le comportement particulier observé pour les intensités I^A et A^A étudiées individuellement est lié au paramètre P_{exp} . En comparant plus finement les intensités de **MnFe** et **MnCr** au seuil K de Mn (resp. $I^{Mn}(\text{MnFe})$ et $I^{Mn}(\text{MnCr})$), nous avons pu montrer que :

$$P_{exp}^{Mn} = \frac{I^{Mn}(\text{MnFe})}{I^{Mn}(\text{MnCr})} \cdot P_{exp} = \frac{1}{3} \cdot P_{exp} \quad (6)$$

Cela permet d'établir l'équation pour l'intensité de **MnFe** au seuil K de Mn :

$$I_{MnFe}^{Mn} = (S_A - \frac{1}{2}) \cdot \frac{P_{exp}}{3} \quad (7)$$

II.2.4 Un nouvel outil pour le magnétisme moléculaire ?

Pour la première fois en presque de 30 ans, nous avons pu relier de manière explicite et sans aucune ambiguïté des paramètres quantitatifs des signaux à des propriétés magnétiques des ABPs. L'intensité des signaux aux deux seuils des ABPs des deux séries **AFe** et **ACr** sont ainsi décrits par 4 équations (1,3,4,7). Ces quatre équations peuvent être réécrites de manière à

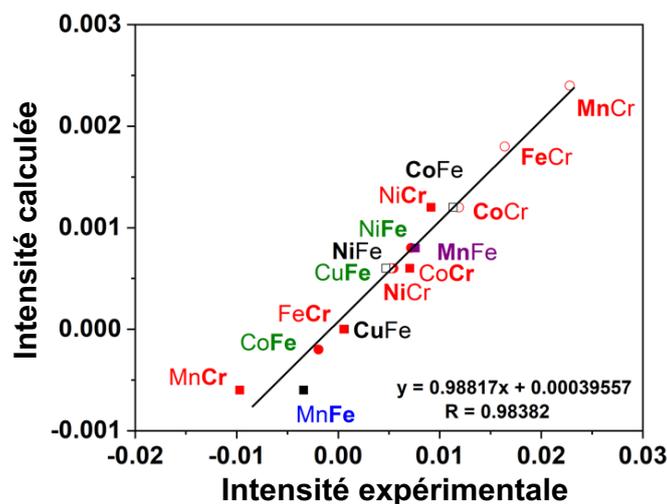


FIGURE 13. Evolution de l'intensité calculée avec les expressions proposées en fonction de l'intensité expérimentale pour les ABPs **AFe** et **ACr** des deux séries aux deux seuils A et B.

faire apparaître des termes similaires : un dépendant des spins, un terme purement numérique (1 ou 1/3) et le terme P_{exp} .

$$I^A = (S_A - \frac{1}{2}) \cdot 1 \cdot P_{exp} \quad (8)$$

$$I_{MnFe}^{Mn} = (S_A - \frac{1}{2}) \cdot \frac{1}{3} \cdot P_{exp} \quad (9)$$

$$I^{Fe} = (S_{Fe} + \frac{1}{2} \pm S_A) \cdot \frac{1}{3} \cdot P_{exp} \quad (10)$$

$$I^{Cr} = (S_{Cr} + \frac{1}{2} - S_A) \cdot 1 \cdot P_{exp} \quad (11)$$

Un très bon accord est trouvé entre l'intensité calculée par ces équations et celle expérimentale, et cela pour l'ensemble des ABPs des deux séries **AFe** et **ACr** aux deux seuils A et B (Fig. 13). Nous avons pu alors proposer une interprétation pour ces 3 termes.

Le terme P_{exp} ne dépend ni de l'ABP ni du seuil et il contient donc très probablement les paramètres expérimentaux, comme par exemple la température, le champ magnétique, le taux de polarisation circulaire,...

Si on s'intéresse maintenant au terme contenant S_A , on peut voir que le spin de l'atome absorbeur est toujours présent dans l'expression de l'intensité : S^A dans I^A et I^{Mn} , S_{Fe} dans I^{Fe} et S_{Cr} dans I^{Cr} . La première information est donc que les orbitales $4p$ de l'atome absorbeur sont toujours polarisées par les électrons des orbitales $3d$ du même atome grâce à des interactions intra-atomiques $3d_A-4p_A$ ou $3d_B-4p_B$. Aux seuils K de Fe et Cr, ce terme contient aussi le spin de l'ion A^{2+} , ce qui montre que les orbitales $4p_B$ sont en plus polarisées en spin par les électrons $3d_A$ du site A. Cette polarisation inter-sites se fait par un chemin à trois orbitales $4p_B-4p_A-3d_A$; comme l'ion B^{3+} n'apporte pas de contribution à l'intensité au seuil K de A, le chemin $4p_B-3d_B-3d_A$ peut en effet être exclu. Ces résultats suggèrent donc que, au seuil K de Fe et de Cr, la polarisation en spin se propage à travers des mélanges multi-orbitales impliquant les orbitales vides $4p$. Cette information est importante en magnétisme moléculaire, car elle suggère que les orbitales $4p$ joueraient un rôle dans les propriétés magnétiques des composés de coordination à base de centres métalliques $3d$. La figure 14a résume ces polarisations intra- et inter-sites impliquées dans le XMCD pour chaque seuil.

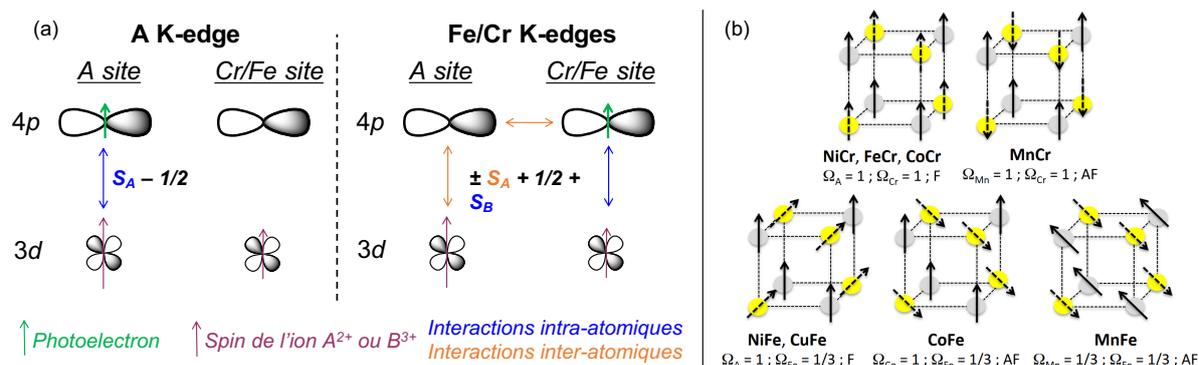


FIGURE 14. (a) Représentation schématique des interactions intra- et intersites permettant d'expliquer le terme dépendant des spins des équations 8 à 11. (b) Schéma des orientations des moments magnétiques proposées pour un octant de la structure des ABPs. Les atomes A sont en jaune, les atomes B en gris, les moments magnétiques portés par les ions A^{2+} sont symbolisés par des flèches pleines et ceux portés par les ions B^{3+} par des flèches pointillées.).

Le dernier terme est un coefficient qui peut prendre les valeurs 1 ou 1/3. Nous avons proposé d'attribuer cette valeur à des orientations différentes du moment magnétique porté par l'atome absorbeur par rapport aux axes cristallographiques $\langle 100 \rangle$, qui sont ceux des orbitales $4p$ sondées. La valeur de 1 correspond à un moment magnétique parallèle à ces axes $\langle 100 \rangle$, et celle de 1/3 au moment magnétique aligné selon l'axe $\langle 111 \rangle$. Cette attribution est supportée par les observations faites sur la structure locale autour des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} dans la région du préseuil, qui montre des différences structurales qui peuvent générer une anisotropie magnéto-cristalline différente pour les deux sous-réseaux de Cr et de Fe et un axe de facile aimantation différent. En particulier, pour les entités $Fe(CN)_6$ qui sont légèrement non-centrosymétrique et en supposant une distorsion trigonale comme dans les cristaux de $K_3[Fe(CN)_6]$, un alignement des moments magnétiques dans la direction $\langle 111 \rangle$ est plausible puisqu'elle coïncide avec l'axe C_3 du polyèdre de coordination. Une autre observation qui soutient cette interprétation est que les valeurs de 1 et 1/3 correspondent à la valeur de $\cos^2(\theta)$, où θ est l'angle entre la direction proposée pour le moment magnétique et l'axe des orbitales $4p$ sondées. La figure 14 présente les orientations des moments magnétiques pour les ABPs des deux séries étudiées déduites de ce terme 1 ou 1/3, l'orientation relative entre les deux métaux de transition d'un ABP donné étant déduite du signe des signaux aux deux seuils.

II.2.5 Conclusion

L'analyse détaillée de la contribution principale à tous les seuils de nos deux séries d'ABP **AFe** et **ACr** a donc permis de relier, pour la première fois depuis les premières études des ABPs par XMCD au seuil K des métaux de transition au début des années 1990 [83], des paramètres de cette contribution principale des signaux aux propriétés magnétiques de l'ABP. La forme du signal XMCD dépend du remplissage des orbitales $3d$ de l'atome absorbeur. Des expressions empiriques quantitatives (Equations 8,9,10 et 11) décrivent bien l'intensité de la contribution principale, et une interprétation a été proposée pour chacun des termes de ces expressions. Ces résultats montrent que le XMCD pourrait apporter de nouvelles informations magnétiques locales. Combiné à la magnétométrie SQUID, cela fournirait un nouvel outil pour l'étude des propriétés liées à l'anisotropie magnéto-cristalline ou le rôle des orbitales $4p$ dans les propriétés

magnétiques des composés moléculaires à base de métal de transition $3d$. Enfin, la comparaison fine des structures présentes dans le signal XMCD par rapport à celles présentes dans le spectre XANES ont aussi permis de montrer que le XMCD est très sensible à de très faibles distorsions structurales, difficilement visibles en XANES.

II.3 Impact de la nature du cation alcalin et de la taille des particules sur les propriétés photomagnétiques des ABPs CoFe

Un deuxième axe important de ma recherche est l'étude de la relation structure-propriété dans les ABPs photomagnétiques, quelle que soit la taille des particules. Par rapport à l'étude sur le XMCD, les ABPs ne sont plus considérés ici "juste" comme des composés-modèles, mais comme des composés ayant une propriété fonctionnelle intéressante en elle-même. Deux tailles de particules sont aussi considérées : les ABPs "massifs" en poudre, comme ceux utilisés pour le XMCD et dont la taille des particules varie de 100 à 250 nm, et des nanoparticules de 5 nm intégrées dans une matrice de silice mésoporeuse ordonnée. Dans le groupe, cette recherche est portée par l'ensemble du groupe (Anne, Giulia et moi) ; je suis plus impliquée dans l'étude des ABPs massifs, et pour les nanoparticules, j'interviens quand la caractérisation de leurs propriétés nécessite la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Je présente les résultats ici dans un ordre "historique", les évolutions dans cet axe étant principalement liées à l'implication d'étudiants (stagiaires, doctorants).

II.3.1 Une structure cœur-coquille pour les nanoparticules

Dans le contexte d'améliorer les dispositifs de stockage de données, les nouveaux matériaux doivent présenter des propriétés de photocommutation en conditions ambiantes mais aussi à l'échelle nanométrique. Giulia et Anne ont ainsi mis au point un procédé de synthèse de nanoparticules d'ABPs confinées dans les pores d'un monolithe de silice mésoporeuse ordonnée [59, 93–97]. Cela permet de contrôler à la fois la taille des particules (5 nm), qui est définie par la taille des pores de la silice mésoporeuse, et la composition chimique des nanoparticules, qui est déterminée par le milieu réactionnel dans les pores.

Ma première implication sur ces nanoparticules d'ABPs a été pendant la thèse de Robinson Moulin [98]. Il a étudié en détail notamment leurs propriétés (photo)magnétiques macroscopiques par magnétométrie SQUID. Afin de mieux comprendre les différences qu'il observait entre l'ABP massif et son homologue confiné, j'ai mené une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K de Co et Fe. Une série de quatre échantillons a été étudiée : les deux ABPs massifs **CoFe** et **Rb₂CoFe**, et leurs analogues confinés respectifs (appelés **nanoCoFe** et **nanoRb₂CoFe**) ; une photo de l'échantillon et la caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) de **Rb₂CoFe** et **nanoRb₂CoFe** sont données Figure 15a. Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X in situ ont été réalisées sur la ligne SAMBA à SOLEIL [99].

Les résultats au seuil K de Co sont présentés Figure 15b-e ; les données au seuil K de Fe ont été enregistrées et confirment tous les résultats obtenus au seuil K de Co. Les spectres des ABPs massifs dans les différentes conditions (à température ambiante, à 10K avant et après irradiation) ont confirmé la structure électronique attendue pour **CoFe** et **Rb₂CoFe** : **CoFe** est dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et **Rb₂CoFe** dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à température ambiante et 10K, puis dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ après photoirradiation. Un premier résultat a été la confirmation du transfert de charge photo-induit dans **nanoRb₂CoFe** observé en SQUID par Robinson. Sur la Figure 15d, deux

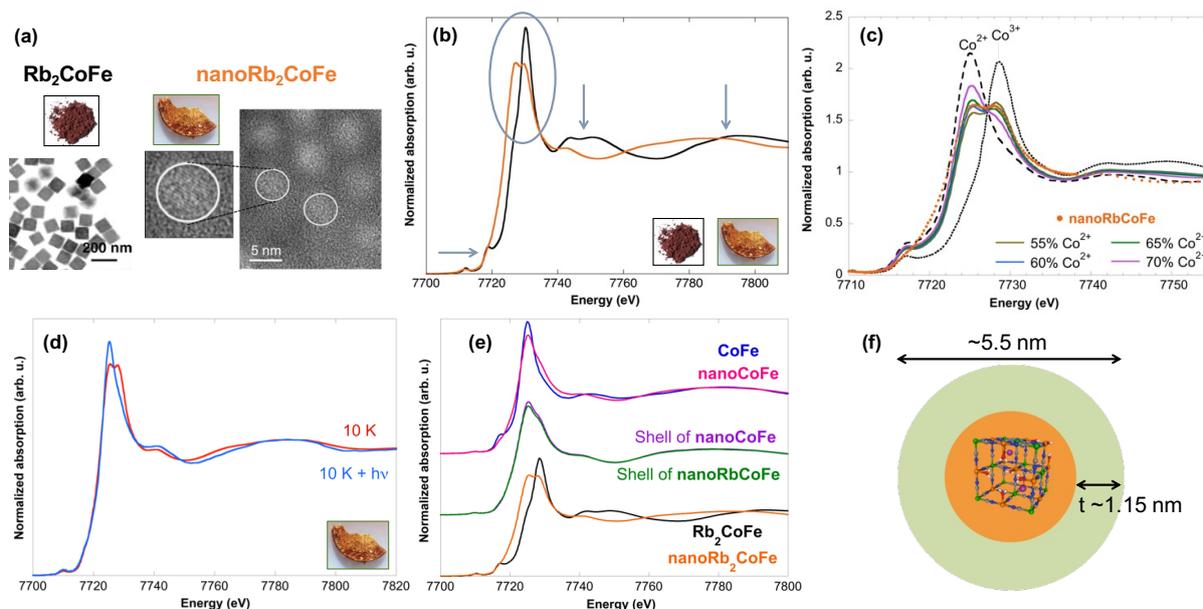


FIGURE 15. (a) Photo et image MET de Rb_2CoFe (gauche) et $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ (droite). (b) Spectres XANES au seuil K de Co de Rb_2CoFe et $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ à 300K. (c) Combinaisons linéaires de spectres de référence comparées au spectre de $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ (seuil K de Co). (d) Spectres XANES au seuil K de Co de $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ enregistrés à 10K et à 10K sous irradiation. (e) Comparaison des spectres au seuil K de Co des 4 ABPs CoFe (courbe bleue), nanoCoFe (courbe rose), Rb_2CoFe (courbe noire), $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ (courbe orange) et leurs combinaisons linéaires ayant permis d'extraire la structure coeur-coquille des nanoparticules. (f) Schéma de la structure coeur-coquille de $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$.

pics sont clairement visibles dans la raie blanche à 10K, ce qui indique un mélange d'ions Co^{II} et Co^{III} ; après photoirradiation, un seul pic correspondant au Co^{II} est visible, ce qui indique que le transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ a bien eu lieu.

Les différences les plus importantes entre Rb_2CoFe et $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ ont été observées à température ambiante (Fig. 15b) : les structures du XANES sont différentes entre l'ABP massif (courbe noire) et confiné (courbe orange). Dans le cas de Rb_2CoFe , la raie blanche est constituée d'un seul pic, alors que pour $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$, on observe clairement deux pics au maximum de la raie blanche. Ces différences spectrales traduisent un degré d'oxydation du cobalt différent entre les nanoparticules et l'ABP massif. Les autres différences observées à plus haute énergie sur les spectres traduisent des différences structurales entre Rb_2CoFe et $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$. En particulier, le décalage vers les basses énergies de la structure à ~ 7790 eV indique un allongement de la distance moyenne entre les ions Co et leurs premiers voisins dans $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$. Afin de quantifier les deux degrés d'oxydation des ions Co dans l'état fondamental à température ambiante, des combinaisons linéaires de spectres de référence pour les deux degrés d'oxydation possibles du cobalt (+II et +III) ont été faites (Fig. 15c). Elles montrent que les particules de $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$ contiennent environ 60% de Co^{2+} . Il faut noter cependant qu'aucune combinaison linéaire ne reproduit correctement le spectre de $\text{nanoRb}_2\text{CoFe}$, ce qui suggère que les différences entre l'ABP massif et confiné ne sont pas seulement électroniques mais aussi structurales. Cela confirme que la réduction en taille des ABPs entraîne une modification de l'environnement local autour des atomes de cobalt et de fer, information qui avait été présente à partir des résultats de Diffraction des Rayons X (DRX) et de spectroscopie Infra-Rouge (IR).

En comparant de manière plus poussée les spectres des 2 nanocomposites, on s'est aperçu

que les spectres semblaient avoir une structure commune. Des combinaisons linéaires de **CoFe** et **nanoCoFe** d'un côté et de **Rb₂CoFe** et **nanoRb₂CoFe** de l'autre ont fait ressortir un spectre commun (Fig. 15e). On a alors pu extraire du spectre des nanocomposites deux signatures spectrales : une commune aux deux nanocomposites, et l'autre identique au spectre de l'ABP massif correspondant. Les spectres des nanocomposites ont même pu être reconstruit de manière croisée : le spectre de **nanoCoFe** avec le spectre de **CoFe** et celui "commun" extrait de **nanoRb₂CoFe**, et le spectre de **nanoRb₂CoFe** avec le spectre de **Rb₂CoFe** et celui "commun" extrait de **nanoCoFe**. En combinant ces caractérisations locales par spectroscopie d'absorption des rayons X des quatre composés avec les résultats macroscopiques obtenus par Robinson (diffraction des rayons X, spectroscopie IR, magnétométrie SQUID), nous avons pu proposer une structure coeur-coquille pour les nanoparticules de **nanoCoFe** et **nanoRb₂CoFe** (Fig. 15f), avec un coeur identique à l'ABP massif (respectivement **CoFe** et **Rb₂CoFe**). Étonnamment, l'environnement local des ions Co dans la coquille est quasiment identique entre les 2 nanocomposites, alors que l'environnement du fer présente quelques différences. La taille des nanoparticules étant fixée par la taille des pores de la silice (~ 5.5 nm), l'épaisseur de la coquille a pu être calculée ; elle est de ~ 1.15 nm dans le cas de **Rb₂CoFe** (0.9 nm pour **nanoCoFe**), ce qui correspond à deux enchaînements Co–NC–Fe.

II.3.2 ABPs massifs, cations alcalins et photomagnétisme

Comme je l'ai détaillé dans le contexte général de mes travaux, la nature et la quantité de cations alcalins insérés dans les octants de la maille a un effet drastique sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques des ABPs [47, 48, 50]. Je me suis donc intéressée aux ABPs massifs les plus pertinents des études précédentes : **Rb₂CoFe**, **Na₂CoFe**, **Cs₂CoFe** et **Cs_{0.7}CoFe**. J'ai mené des études par spectroscopie d'absorption des rayons X de la structure électronique et de l'environnement local des ions Fe et Co mais aussi des cations alcalins (Cs^+ , Na^+) dans les différents états impliqués dans les propriétés photomagnétiques. Cet aspect est celui qui n'a jamais bénéficié de l'implication d'un doctorant et a donc connu une avancée beaucoup plus en dents de scie, avec plusieurs points bien démarrés grâce à des stages de L3 (y compris un stage long de 7 mois) mais non finalisés. En l'absence d'étudiants (ou de postdoctorants) directement impliqués sur cette partie, elle ne peut en effet pas être une priorité par rapport aux sujets avec un doctorant qui a besoin d'avancer dans sa thèse.

Un premier aspect est l'impact du nombre de cation alcalin. Dans le cas de **Cs₂CoFe**, l'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est observé à température ambiante, et l'état photoinduit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à 13K sous irradiation (Fig. 16a). En revanche, le cas de **Cs_{0.7}CoFe** est très différent. En effet, à température ambiante, on est dans un état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (Fig. 16a). Un premier transfert de charge $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ thermiquement activé est observé vers 100K ; ce transfert de charge est seulement partiel, puisque deux structures sont visibles dans la raie blanche, traduisant la présence de deux degrés d'oxydation pour les ions Co. Il devient alors possible d'observer le transfert de charge photoinduit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, qui lui est total. Nous avons aussi suivi la désexcitation de cet état photoexcité vers l'état fondamental ; les spectres à $t = 0$ et $t = 8000$ s sont présentés Figure 16b. On observe clairement une diminution de l'intensité du pic du Co^{2+} et une augmentation de celle du pic du Co^{3+} . Nous avons alors quantifié l'évolution de ces deux degrés d'oxydation au cours de la relaxation vers l'état fondamental (Fig. 16c). A la fin du processus, on a $\sim 56\%$ d'ions Co^{2+} et $\sim 44\%$ d'ions Co^{3+} , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par magnétométrie SQUID (60% d'ions Co^{2+} et 40% d'ions Co^{3+} [48]). Cette

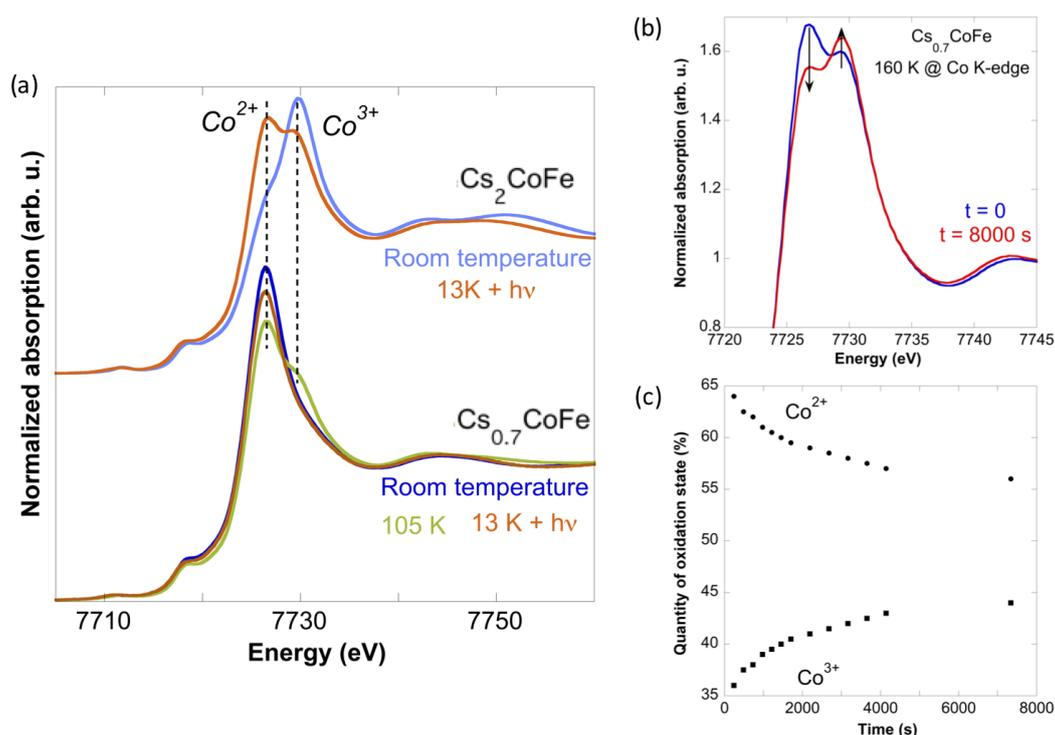


FIGURE 16. (a) Spectres XANES au seuil K de Co de Cs_2CoFe et $\text{Cs}_{0.7}\text{CoFe}$ enregistrés sur SAMBA pour les différents états impliqués dans le photomagnétisme de ces deux ABPs. (b) Zoom sur la raie blanche du spectre XANES au seuil K de Co de $\text{Cs}_{0.7}\text{CoFe}$ et (c) évolution quantitative du degré d'oxydation des ions Co à 160K lors de la désexcitation de l'état photoexcité.

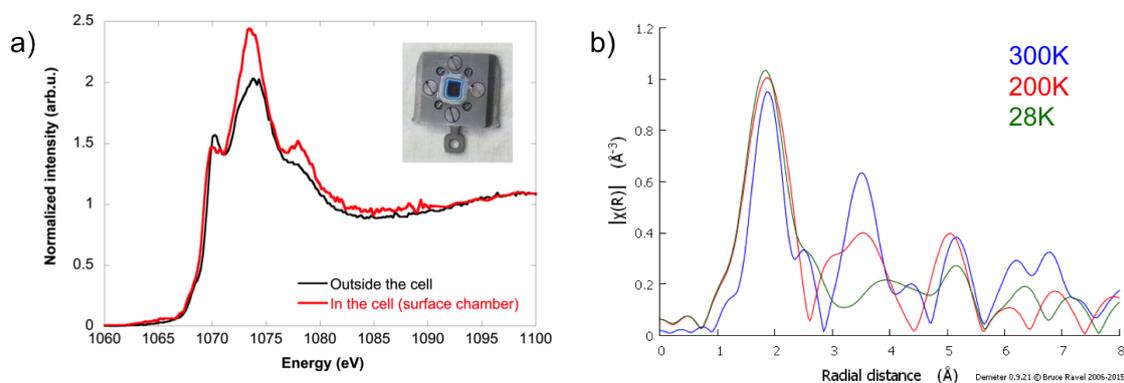


FIGURE 17. (a) Spectres XANES au seuil K de Na de Na_2CoFe enregistrés sur LUCIA, pour l'échantillon placé à l'air (dans la gamelle expérimentale) et dans la cellule (dans la gamelle de surface). La photo représente la cellule mise au point par les scientifiques de LUCIA pour préserver l'ABP du vide. (b) Données EXAFS au seuil K de Na de Na_2CoFe à température ambiante, 200K et 28K (résultats préliminaires).

observation claire de la désexcitation depuis l'état photoexcité montre le caractère réversible de ce transfert de charge photoinduit.

Un autre aspect est la nature du cation alcalin et son rôle dans les propriétés de photocommutation. Pour un même nombre de cations alcalins par maille (2), Rb_2CoFe , Cs_2CoFe et Na_2CoFe présentent des propriétés différentes. Jusqu'à présent, ma (très petite) contribution à cette question a été de compléter les jeux de données disponibles en spectroscopie d'absorp-

tion des rayons X pour pouvoir caractériser tous les états impliqués et ce du point de vue de chaque ion impliqué (Co, Fe et cation alcalin). Pour Na_2CoFe , des mesures au seuil K de Na pour les différents états impliqués ont ainsi eu lieu sur la ligne LUCIA ; dans le cadre de l'école HERCULES, des spectres aux seuils K de Co et Fe ont aussi été enregistrés. Pour les mesures sur LUCIA, elles ont présenté un challenge expérimental certain. Dans cette gamme de rayons X tendres, les mesures sont en effet réalisées sous vide, mais les ABPs n'aiment pas beaucoup le vide. L'équipe de LUCIA a mis au point une cellule pour protéger nos ABPs du vide dans la gamelle (photo Fig. 17a). Cela a permis d'acquérir (avec patience) des données propres, mais dont l'interprétation prend du temps. Les différentes possibilités de positionnement des ions Na^+ dans l'octant induisent aussi de nombreux modèles structuraux possibles comme point de départ pour l'analyse EXAFS. Une étude *in situ* par MET (collaboration avec Cédric Baumier, IJCLab) a aussi montré que dans notre échantillon de Na_2CoFe , les ions Na^+ se répartissaient plutôt à la surface des particules et pas uniformément en volume. Au cours de sa thèse, Adama s'est intéressé à cette propriété particulière de Na_2CoFe , en modulant le milieu réactionnel de manière à essayer d'imposer la localisation des ions Na^+ à la surface ou dans le volume de la particule. Les premières images MET obtenues par Cédric montre que la localisation des ions Na^+ peut en effet être contrôlée et a un impact fort sur les propriétés photomagnétiques, pouvant aller jusqu'à les supprimer.

Cette partie de mes travaux est donc la moins aboutie en terme de résultats. Mais les données sont là, y compris pour réaliser une vraie analyse EXAFS pour les différents ABPs et dans leurs différents états électroniques. Paradoxalement, si ce projet a moins avancé jusqu'à présent par manque d'étudiant, c'est peut-être le manque d'étudiants ou les fins de thèse pour les autres projets qui cette fois va permettre de le faire avancer, car il pourra devenir une priorité.

II.3.3 Quelques infidélités à la spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de mieux comprendre les effets de surface et de réduction en taille sur les propriétés photomagnétiques et vibrationnelles des ABPS, une étude par spectroscopie IR sur synchrotron est en cours dans la cadre d'un projet collaboratif avec Pascale Roy, Jean-Blaise Brubach et Marine Verseils de la ligne AILES (SOLEIL). Ce projet a été monté dans le cadre du financement d'un postdoc par le DIM RESPORE (Réseau d'Excellence en Solides POREux, financé comme Domaine d'Intérêt Majeur par la région Ile-de-France). Les résultats présentés ici ont donc été obtenus principalement par Laura Altenschmidt puis Mariia Dronova dans le cadre de leur postdoctorat.

Toutes les études menées par spectroscopie d'absorption des rayons X ont permis d'établir la structure cœur-coquille des nanoparticules d'ABPs confinées dans la silice mésoporeuse, avec une signature spectrale claire de la coquille et du cœur. L'idée était de compléter ces données de rayons X pour continuer de mieux comprendre cet impact de la réduction en taille sur les propriétés, ainsi que les propriétés spécifiques de la coquille et son rôle dans les propriétés de la nanoparticule. Le projet initial consistait à mesurer de manière systématique des séries de référence dans le moyen Infra-Rouge (MIR) ainsi que le lointain (FIR), afin de sonder à la fois les liaisons chimiques (MIR) et physiques (FIR). Anne avait déjà démontré que la spectroscopie IR dans le lointain et proche infra-rouges permettait de suivre un transfert de charge et d'obtenir des informations sur les interactions entre les cations alcalins et le réseau bimétalliques [100,101]. Des études plus récentes d'ABPs par spectroscopie IR (théorique et expérimentale) ont aussi montré qu'il était possible de quantifier la quantité de cations alcalins dans un réseau poreux ou

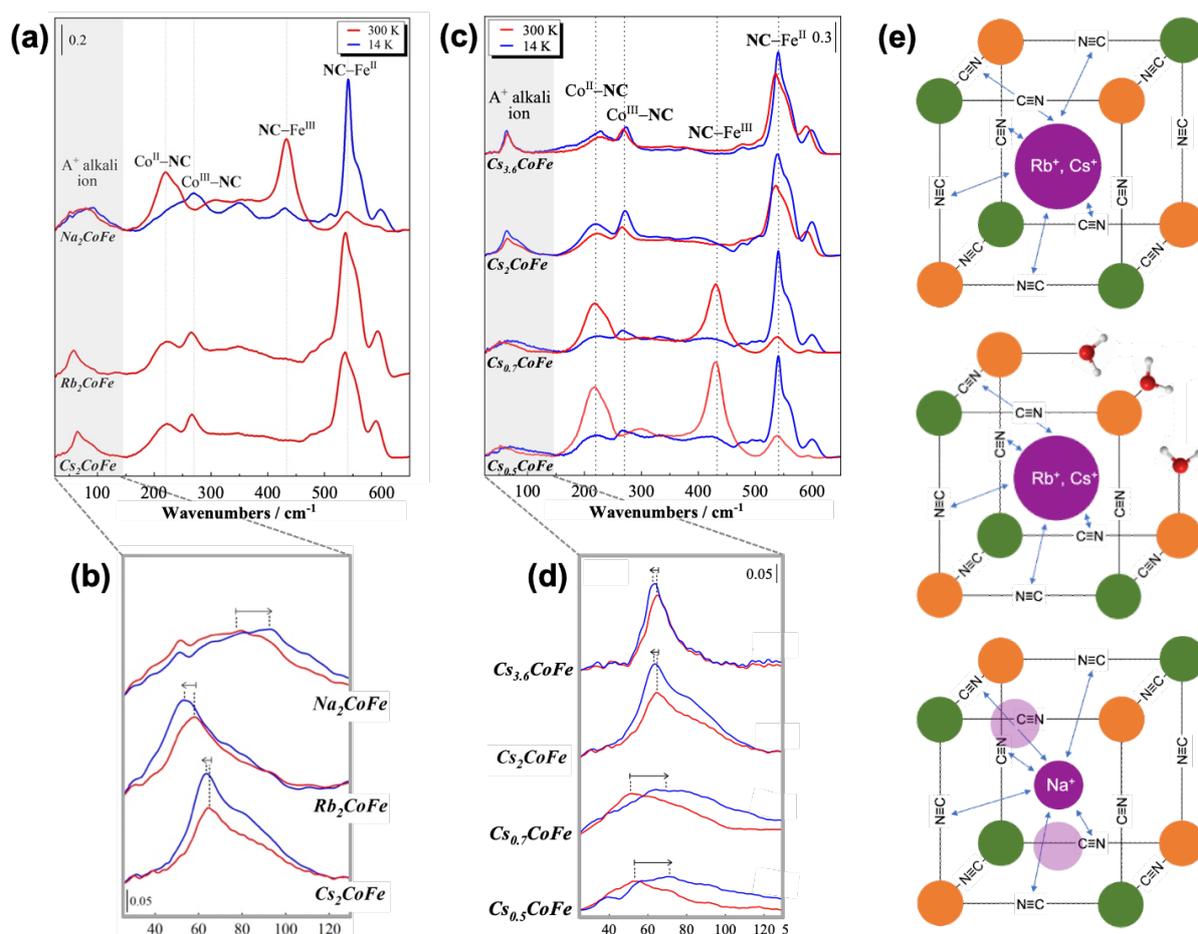


FIGURE 18. (a) Spectres FIR de la série $\mathbf{Y}_2\text{CoFe}$. (b) Zoom sur la bande du cation alcalin pour la série $\mathbf{Y}_2\text{CoFe}$. (c) Spectres FIR de la série $\mathbf{Cs}_x\text{CoFe}$. (d) Zoom sur la bande du cation alcalin pour la série $\mathbf{Cs}_x\text{CoFe}$. (e) Position proposée du cation alcalin dans l'octaèdre. Pour l'ion Na^+ , seul le cas de l'octaèdre sans lacune est illustré ici.

encore de prédire une transition de phase [102,103]. Une première partie du travail s'est concentré sur les nanoparticules, mais malgré de très nombreux et très longs efforts, aucune donnée exploitable n'a pu être obtenue pour l'instant, principalement pour des problèmes techniques. Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude des ABPs massifs pour essayer de mieux comprendre leurs propriétés photomagnétiques. Deux séries d'ABPs, $\mathbf{Y}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (appelée $\mathbf{Y}_2\text{CoFe}$) et $\mathbf{Cs}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (appelée $\mathbf{Cs}_x\text{CoFe}$) ont été caractérisées en FIR et en MIR pour les différents états pertinents, y compris pendant les descentes en température. Ces séries ont été choisies car le réseau bimétallique est le même, seul le cation alcalin (nature ou nombre) change, ce qui permet de mieux étudier les interactions entre le réseau bimétallique et le cation alcalin inséré. Jusqu'à présent, seuls leurs résultats en FIR à température ambiante et 14K ont été analysés. La série $\mathbf{Y}_2\text{CoFe}$ contient les ABPs déjà amplement étudiés au laboratoire et par spectroscopie d'absorption des rayons X : $\mathbf{Rb}_2\text{CoFe}$, $\mathbf{Cs}_2\text{CoFe}$ et $\mathbf{Na}_2\text{CoFe}$. La série $\mathbf{Cs}_x\text{CoFe}$ contient deux ABPs déjà étudiés, $\mathbf{Cs}_2\text{CoFe}$ et $\mathbf{Cs}_{0.7}\text{CoFe}$, ainsi que $\text{Cs}_{0.5}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.8}$ (appelé $\mathbf{Cs}_{0.5}\text{CoFe}$ et $\text{Cs}_{3.4}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.6}$ (appelé $\mathbf{Cs}_{3.4}\text{CoFe}$).

Une première étape a été d'attribuer sans ambiguïté les bandes observées. En effet, si l'utilisation de la spectroscopie IR dans le MIR est très répandue car aussi accessible avec un spectromètre de laboratoire, cette région du FIR est peu connue. Nous sommes partis des résultats obtenus par Anne sur $\mathbf{Na}_2\text{CoFe}$, qui offre l'avantage de transiter à température ambiante et

donc d'offrir une signature spectrale des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. L'ABP **CoFe** a aussi été utilisé comme référence. Les spectres FIR des deux séries sont présentés Figure 18a et c. Dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, qui est celui de **CoFe** (quelle que soit la température), **Na₂CoFe**, **Cs_{0.7}CoFe** et à température ambiante, les deux bandes principales à 220 cm^{-1} et 430 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux liaisons $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN}$. Dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, qui est celui de **Na₂CoFe** à 14K et de **Rb₂CoFe** et **Cs₂CoFe** quelle que soit la température, les deux bandes principales à 270 cm^{-1} et 540 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux liaisons $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$.

Les résultats les plus intéressants sont dans la région $20\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ du spectre, où se situe la bande attribuée aux cations alcalins (Fig. 18b et d). Trois cas de figure sont observés. Pour **Cs_{3.4}CoFe**, un seul pic fin est observé. Pour **Rb₂CoFe** et **Cs₂CoFe**, la bande consiste en un pic et un épaulement à plus haute fréquence. Enfin, pour **Na₂CoFe**, **Cs_{0.7}CoFe** et **Cs_{0.5}CoFe**, seule une bande large sans structure bien définie est observée. Ces variations dans la forme de la bande a permis de proposer une position du cation alcalin dans la maille (Fig. 18e). Le pic fin (avec ou sans épaulement) est la signature spectrale d'une position définie du cation alcalin dans un octant sans lacune, où le cation n'a donc qu'une possibilité pour se sentir bien. Au contraire, l'épaulement ou la bande très large sont la signature de plusieurs environnements possibles. Pour les gros cations comme Rb^+ et Cs^+ , elle correspond aux cations dans un octant avec des lacunes. L'ion Na^+ est plus petit et peut donc se trouver dans plusieurs environnements possibles dans l'octant, que l'octant ait des lacunes ou non.

Ces premiers résultats montrent que le FIR est un outil intéressant pour avoir des informations fines sur les interactions entre le cation alcalin et le réseau bimétallique. Une analyse plus poussée des bandes est en cours, et ces premiers résultats seront bientôt confrontés à leurs équivalents dans le MIR. L'effet de la photoexcitation dans les deux régions sera aussi analysé très prochainement. Ces résultats seront aussi complétés par des calculs réalisés par Jérôme Creuze et Emilie Amzallag (ICMMO), ce qui permettra d'aller plus loin dans l'interprétation de nos données.

II.3.4 Conclusion

Les différentes études par spectroscopie d'absorption des rayons X (ou spectroscopie IR), couplées aux résultats obtenus au laboratoire ont permis de continuer d'avancer dans la compréhension du photomagnétisme, même si des réponses concrètes pour réussir à contrôler et moduler cette propriété dans les ABPs manquent encore. J'ai présenté ici les résultats et projets où j'ai été le plus impliquée, mais d'autres études sont en cours dans le groupe, notamment pour l'aspect réduction en taille des particules. Par exemple, la thèse de Gregory Balthazar (en cours, encadrée par Anne et Giulia) se concentre sur un meilleur contrôle des nanoparticules synthétisées dans les pores de la silice, notamment via un changement dans les précurseurs utilisés pour mieux contrôler la quantité de cations alcalins insérés. J'ai encadré Gregory pour cette partie spectroscopie d'absorption des rayons X, que ce soit pour l'étude de ses nanocomposites ou des ABPs massifs correspondants.

Mais tous ces projets sur le photomagnétisme des ABPs sont aussi la preuve qu'en recherche, les résultats ne viennent pas toujours de là où on les cherche. Le projet avec AILES visait à répondre à des questions sur l'effet sur les propriétés de la réduction en taille et des effets de surface pour les nanoparticules. Mais il apporte en fait un début d'informations pour enfin comprendre le comportement différent des ABPs massifs **Rb₂CoFe** et **Cs₂CoFe**, qui présentent le même état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à température ambiante mais des propriétés photomagnétiques légèrement différentes. Si on observe de près la figure 18b, on peut voir que les bandes des deux cations ne

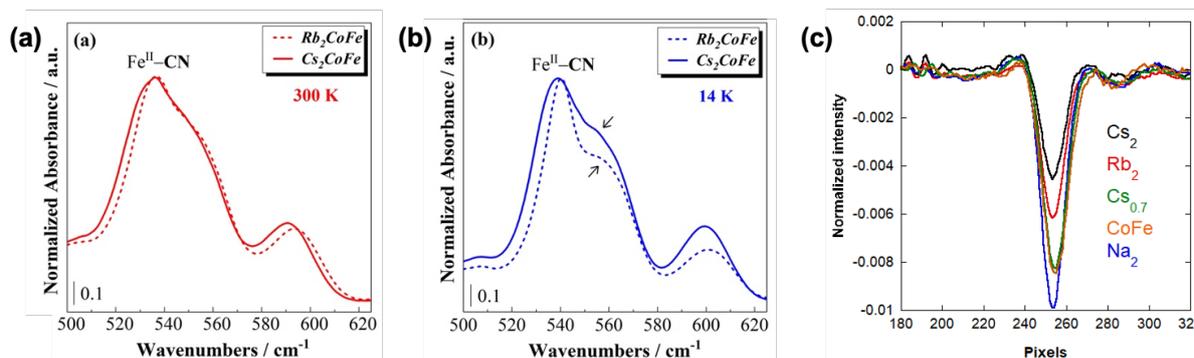


FIGURE 19. Spectres FIR de la bande $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$ de Rb_2CoFe (trait pointillé) et Cs_2CoFe (trait plein) à (a) température ambiante et (b) 14 K. (c) Signaux XMCD és au seuil K de Co enregistrés à 1.3 T, 4.5 K sous irradiation (excepté pour CoFe).

sont pas exactement à la même position, et que leur évolution en température est différente. La bande attribuée aux $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$, presque identique à température ambiante entre les deux ABPs (Fig. 19a), est aussi différente à 10K (Fig. 19b). Cela suggère qu'à température ambiante, les deux cations ont des interactions similaires avec le réseau bimétallique, alors qu'à 10 K, ces interactions évoluent pour Rb^+ qui se déplacerait légèrement dans l'octant. L'évolution de cette bande dans l'état photoexcité devrait apporter des informations originales, qui pourront aussi être croisées avec les tout derniers résultats obtenus par XMCD sur ces ABPs. La mesure des signaux dans l'état photoexcité aux seuils K de Co et Fe a en effet montré de grandes différences entre Rb_2CoFe et Cs_2CoFe (Fig. 19c), ce qui va apporter d'autres nouvelles informations sur ces ABPs photomagnétiques une fois les signaux analysés.

II.4 Vers des oxydes et alliages à propriétés contrôlées

La dernière manière dont nous utilisons les ABPs dans le groupe est comme précurseurs pour la formation d'oxydes et d'alliages. En effet, une calcination sous air (resp. sous atmosphère réductrice) permet de décomposer les ponts cyanures et d'aboutir à la formation d'un oxyde (resp. d'un alliage) [104, 105]. Les avantages des ABPs ici sont (i) que leur stoechiométrie étant très bien contrôlée, on peut s'attendre à ce que celle de l'oxyde ou de l'alliage résultant le soit aussi, et (ii) que les métaux de transition étant alternés dans la maille de l'ABP de manière parfaite, on s'attend à ce que la phase formée par décomposition des ponts cyanure soit homogène.

Ce sujet a été étudié en détail par un ancien doctorant du groupe, Virgile Trannoy, qui a soutenu sa thèse en décembre 2015 [104]. Dans le cas d'ABPs massifs, il a démontré la formation de l'oxyde spinelle Co_3O_4 et du métal Co à partir de CoCo , et d'un oxyde mixte $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ et d'un alliage $\text{Co}_4\text{Fe}_{2.7}$ à partir de CoFe . Pour aller plus loin dans ses résultats, j'ai mené deux études par XAS. Dans le cas de la transformation de CoCo en Co_3O_4 , j'ai suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X sélective in situ l'évolution locale de l'environnement des atomes de Co lors de la transformation. Dans le cas de la transformation de CoFe en $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$, j'ai poursuivi les travaux de Virgile pour comprendre les effets cinétiques de cette transformation et étendre le processus à des ABPs de stoechiométrie intermédiaire entre CoCo et CoFe . Laura Altenschmidt a continué pendant sa thèse les travaux de Virgile mais en les transposant à une échelle nanométrique ; nous avons travaillé ensemble sur la détermination de la microstructure de ses composés, ce qui a permis de mieux comprendre les propriétés magnétiques observées [106].

II.4.1 Un challenge expérimental

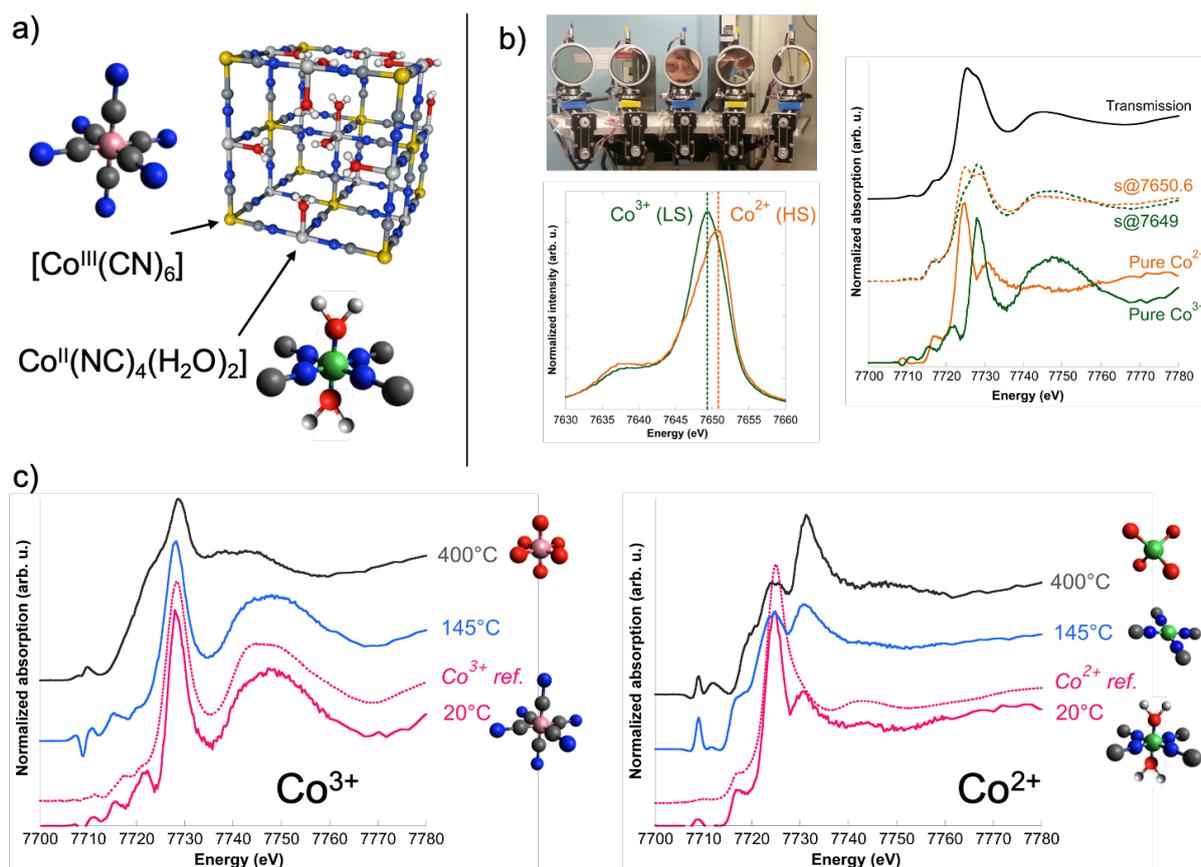


FIGURE 20. (a) Structure de **CoCo**, avec les environnements des deux ions Co dans la structure. (b) Principe d'une mesure de XANES sélectif en site (photographie du spectromètre de FAME utilisé pour la mesure, spectres d'émission des rayons X de deux composés de référence montrant le décalage en énergie de la raie $K\beta_{1,3}$ pour un ion Co^{3+} (vert) et un ion Co^{2+} (orange)) et spectres obtenus pour **CoCo**. (c) Contributions pures des ions Co^{3+} et Co^{2+} pour les trois températures caractéristiques, avec les spectres de composés de référence pour des ions Co^{3+} et Co^{2+} (les environnements des ions Co à chaque température sont illustrés à côté du spectre correspondant).

Le suivi de la transformation de l'ABP **CoCo** en Co_3O_4 atteint la limite des modes de détection classiques de la spectroscopie d'absorption des rayons X. En effet, dans **CoCo**, les atomes de cobalt se retrouvent dans deux environnements différents : (i) Co^{2+} (HS) liés (en moyenne) à deux molécules d'eau et quatre ligands NC et (ii) Co^{3+} (BS) liés à six ligands CN^- (Fig. 20a) ; dans Co_3O_4 , on trouve à la fois des ions Co^{2+} en symétrie tétraédrique et des ions Co^{3+} en symétrie octaédrique. Lors d'une mesure au seuil K du cobalt, si la mesure est faite en transmission ou en fluorescence totale, aucune distinction n'est faite entre ces deux types de cobalt, et les spectres enregistrés reflètent les états d'oxydation et environnement moyens des atomes de cobalt. Pour différencier les deux atomes, il faut utiliser une technique dérivée de la spectroscopie d'absorption des rayons X : le XANES sélectif en site. Elle nécessite l'utilisation d'un spectromètre à cristaux analyseurs, mais en sélectionnant ici la raie $K\beta_{1,3}$ (Fig. 20b) [107]. Pour différencier les deux types d'atomes de cobalt dans **CoCo**, on utilise ce mode de détection en tirant avantage du fait que le maximum de la raie de fluorescence $K\beta_{1,3}$ (transitions $3p \rightarrow 1s$) d'un atome de Co^{2+} (HS) et de Co^{3+} (BS) est à une énergie différente (Fig. 20b). En enregistrant

successivement un spectre d'absorption des rayons X avec le cristal aligné sur le maximum de la raie de l'ion Co^{2+} (HS) puis pour celui de l'ion Co^{3+} (BS), on pourra alors remonter au signal pur de chaque site. Quelques études avaient utilisé cette technique [108–113], mais cette expérience était la première à le faire pour un suivi *in situ* d'une transformation. Elle était aussi la première mesure de XANES sélectif en site sur la ligne FAME, et a pu être réalisée grâce à la collaboration avec toute l'équipe de la ligne.

La figure 20c présente les principaux résultats sur la transformation de **CoCo** en Co_3O_4 obtenus par les mesures de XANES sélectif en site pour trois températures-clés (20°C , 145°C et 400°C). Dans le cas de Co^{3+} , aucun décalage de la raie blanche n'est observé, ce qui indique que la coordinence ne change pas pour cet ion. Le spectre ne montre de modifications notables qu'à 400°C , où une baisse de l'intensité de la bosse de diffusion multiple est observée, ce qui est cohérent avec une décomposition des ponts cyanures. Cela signifie que les ions Co^{3+} subissent principalement un changement dans la nature de leurs premiers voisins (CN \rightarrow O) mais sans changement de coordinence. Au contraire, dans le cas de Co^{2+} , des changements sont observés sur le spectre durant toute la durée de la calcination. Cela laisse supposer l'existence d'un état transitoire vers 145°C pour les ions Co^{2+} , avec une coordinence de quatre ligands NC suite à l'élimination des molécules d'eau, ces ligands NC étant ensuite décomposés et remplacés par des atomes d'oxygène. L'ion Co^{2+} constitue donc l'espèce la plus flexible durant la transformation de **CoCo** en Co_3O_4 .

II.4.2 Transformation de **CoFe** en $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$

En transposant directement le protocole de calcination établi pour **CoCo** à **CoFe** (calcination à 700°C), Virgile avait observé la formation de deux phases spinelles de paramètres de maille différents (Fig. 21a, diffractogramme rose). Nous avons alors travaillé ensemble sur l'étude détaillée de la calcination de **CoFe** en oxyde. Virgile a synthétisé une série d'échantillons pour des températures de calcination entre 300°C et 900°C , et les a caractérisés par DRX et MET ; en parallèle, nous avons suivi *in situ* par DRX la calcination de **CoFe**. Ces deux études ont donné des résultats similaires, et les résultats pour les échantillons *ex situ* sont présentés Figure. 21a ; on y observe clairement la séparation de phases à partir de 500°C avec les deux phases bien distinctes à 700°C puis la reformation d'une phase spinelle unique à 900°C .

Cette phase finale a ensuite été caractérisée en détail (Fig. 21b). Les images MET montrent des particules de taille similaire, monocristallines et de composition similaire d'une particule à l'autre. Le rapport Co :Fe de la phase calcinée est identique à celui de l'ABP **CoFe** ; couplé à la DRX, qui a démontré la structure spinelle de l'oxyde formé, la formule de la phase finale calcinée à 900°C a pu être déterminée comme étant $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$. La séparation de phases au cours de la calcination a posé la question de la répartition des atomes de Co et de Fe dans les particules d'oxydes. L'EDX donne en effet la composition globale de la particule, mais cette technique ne peut pas indiquer si la répartition des atomes est homogène ou si une ségrégation des atomes a eu lieu dans la particule (avec par exemple, une coquille de Co_3O_4 et un cœur de Fe_3O_4). Dans le cadre d'une collaboration avec Cédric Baumier (CSNCM), j'ai étudié l'oxyde par microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (Fig. 21b) ; les images montrent une répartition homogène des ions Co à l'échelle de la particule, ce qui confirme la formation d'une phase spinelle homogène $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$.

Suite à la thèse de Virgile, j'ai poursuivi cette étude selon trois axes : (i) la calcination d'ABPs de stoechiométries intermédiaires entre **CoCo** et **CoFe**, (ii) la calcination d'autres ABPs

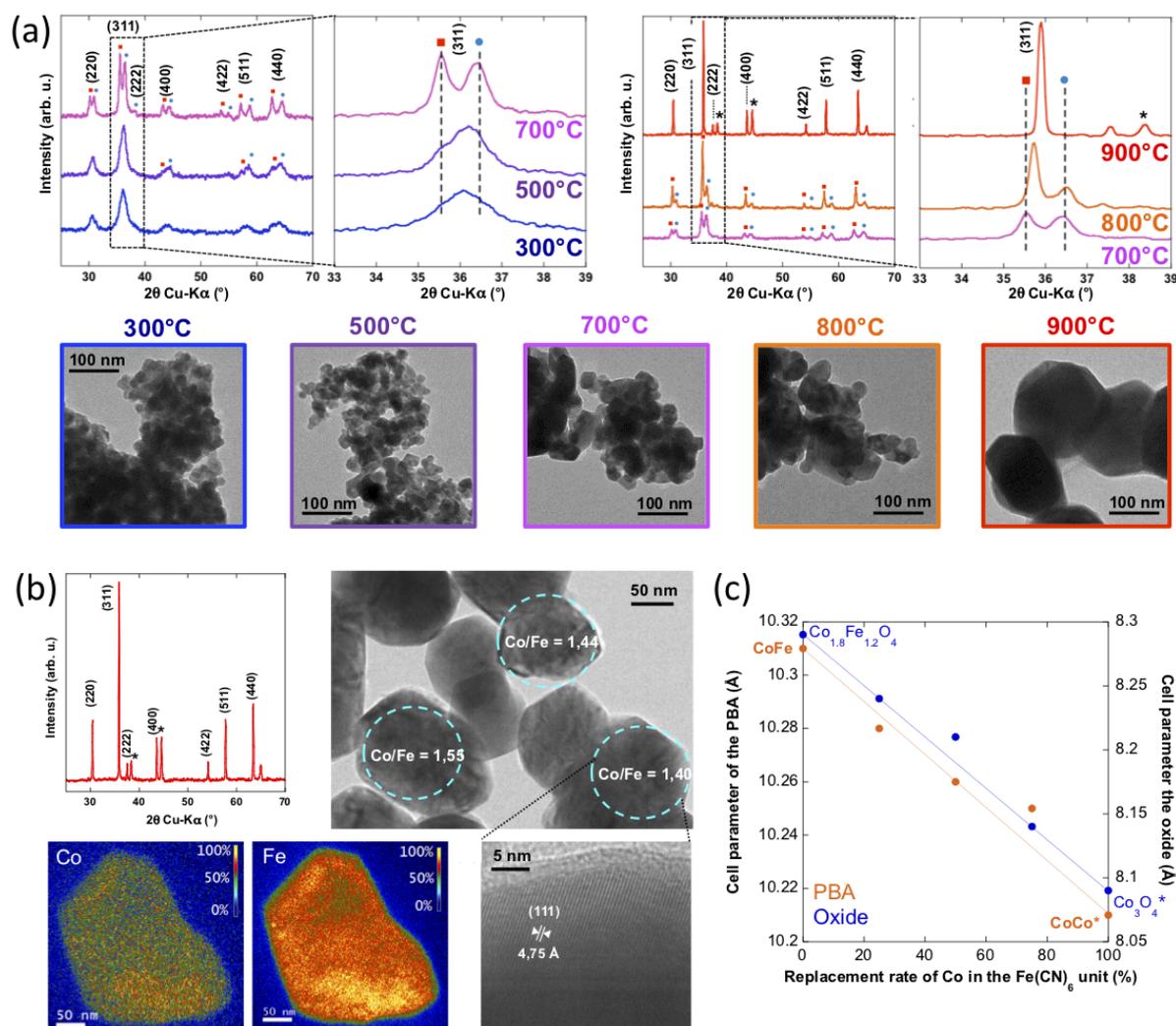


FIGURE 21. (a) Diffractogramme des rayons X et images MET des échantillons *ex situ* de la calcination de **CoFe**. (b) Caractérisation de la phase calcinée à 900°C par ATD-ATG, MEB couplé à de l'EDX, MET filtré en énergie et MET haute-résolution. (c) Evolution du paramètre de maille pour les ABPs de la solution solide **CoCo-CoFe** et les oxydes correspondants.

en oxydes (stage de L3), et (iii) l'étude des effets cinétiques par un suivi de la calcination de **CoFe** par des mesures XAS in situ sur la ligne ROCK à SOLEIL.

Afin de confirmer que la stoechiométrie de l'ABP contrôle effectivement celle de l'oxyde formé, j'ai mené une étude sur la calcination d'ABPs de composition variable $\text{Co}_4[(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})(\text{CN})_6]_{2.7}$, avec $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ($x = 0$ correspond à **CoCo** et $x = 1$ à **CoFe**). La partie expérimentale au laboratoire (synthèses et caractérisation macroscopique) a été réalisée dans le cadre d'un stage de magistère (1^{ère} année). La mesure par DRX du paramètre de maille de ces ABPs montre une évolution linéaire entre **CoFe** et **CoCo** (Fig. 21c). Les ABPs intermédiaires ont été calcinés avec le même protocole permettant d'obtenir la phase $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ à partir de **CoFe**. La DRX indique la formation d'une phase unique avec une structure spinelle pour tous les ABPs intermédiaires, ainsi qu'une évolution linéaire du paramètre de maille avec x depuis $\text{Co}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ jusque Co_3O_4 (Fig. 21c). Les images MET montrent des particules homogènes en taille, et des mesures d'EDX que le rapport Co :Fe dans l'oxyde était bien celui attendu par rapport à la stoechiométrie de l'ABP de départ. Enfin, la magnétométrie SQUID a montré que l'ajustement de la stoechiométrie de l'oxyde permettait de moduler ses propriétés magnétiques. Cette étude montre donc bien

qu'il est possible d'ajuster la propriété d'un oxyde en contrôlant la stoechiométrie de l'ABP qui est utilisé comme précurseur.

Afin de mieux comprendre ces processus de calcination dans les ABPs, j'ai couplé cette étude en laboratoire à des mesures de XAS sur la ligne ROCK. Dans un premier temps, des spectres *ex situ* ont été enregistrés pour les oxydes de composition intermédiaire, afin de déterminer l'environnement local et le degré d'oxydation des ions Co et Fe. Les spectres étaient assez similaires entre les 4 oxydes étudiés, avec cependant un déplacement de la raie blanche en fonction de la stoechiométrie : l'énergie du maximum de la raie blanche évolue linéairement avec la proportion de Co insérée. Comme le Co et Fe peuvent être incorporés sous différents degrés d'oxydation et dans les deux sites de la structure spinelle, je n'ai pas cherché à obtenir d'informations plus détaillées que l'évolution globale de la spéciation moyenne du cobalt et du fer dans nos oxydes avec l'évolution du rapport Co :Fe. Dans un deuxième temps, j'ai suivi le processus de calcination pour différentes rampes de chauffe et températures finales afin de comprendre les effets cinétiques. Une première analyse MCR-ALS de ces données a été faite par Valérie Briois. Entre des rampes identiques ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) mais une température finale différente (700°C ou 900°C), les spectres sont assez similaires au seuil K de Fe tant que l'on reste dans la même gamme de température ($\leq 700^{\circ}\text{C}$). Par contre, au delà de 700°C , un phénomène parasite a été observé : la poudre de diamant utilisé pour diluer l'échantillon est aussi calcinée et induit des artefacts dans les spectres. Une évolution continue des spectres est ainsi observée pendant le palier à 900°C , alors que ceux mesurés pendant le palier à 700°C se superposent.

II.4.3 On a souvent besoin d'un plus petit que soi ³

Au cours de sa thèse, Virgile a aussi montré que des nanoparticules d'oxydes et d'alliages pouvaient être formées à partir d'ABPs confinés dans une silice mésoporeuse [105] ou un film mince de TiO_2 [114]. La suite de ces premières études a fait l'objet de la thèse de Laura Altmachmidt, qui a soutenu en mars 2021 [106]. Son objectif était de synthétiser des nanoparticules d'oxydes et d'alliages en calcinant sous atmosphère contrôlée des nanoparticules d'ABPs confinées dans les pores de monolithe de silice mésoporeuse. La première partie de sa thèse a porté sur la synthèse de nanoparticules de différents oxydes et alliages à base de Co et/ou Fe, ainsi que la caractérisation macroscopique au laboratoire de leur structure, morphologie et propriétés magnétiques. Elle a aussi comparé de manière systématique notre voie de synthèse avec une autre couramment utilisée dans la littérature et basée sur l'utilisation de sels de nitrate comme précurseurs de l'oxyde ou alliage. Un comportement magnétique inattendu pour la plupart des nanocomposites dérivés d'ABPs et les différences observées avec l'autre voie de synthèse ont amené à démarrer une étude de ces systèmes par spectroscopie UV-Vis et spectroscopie d'absorption des rayons X. J'ai travaillé avec Laura pour cet aspect, et je présente les résultats obtenus ensemble.

Nous avons donc enregistré sur la ligne SAMBA des spectres aux seuils K de Co et Fe pour l'ensemble de ses nanocomposites. Pour les systèmes ne contenant que du cobalt et calciné sous air (Fig. 22), la spectroscopie UV-Vis a suggéré la présence d'une autre espèce que l'oxyde visé : des ions Co^{2+} en géométrie tétraédrique et diffusés dans la silice. L'analyse fingerprint (Fig. 22a) des spectres XANES des nanocomposites, en utilisant comme références l'oxyde Co_3O_4 et les espèces $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$, a permis d'établir la composition et la microstructure réelles des nanocomposites. Quelle que soit la voie de synthèse (nitrate ou ABP), les nanoparticules à l'intérieur des pores ne sont constituées que de Co_3O_4 . Par contre, dans la voie de synthèse ABP, le spectre du

3. Jean de La Fontaine, Le lion et le rat

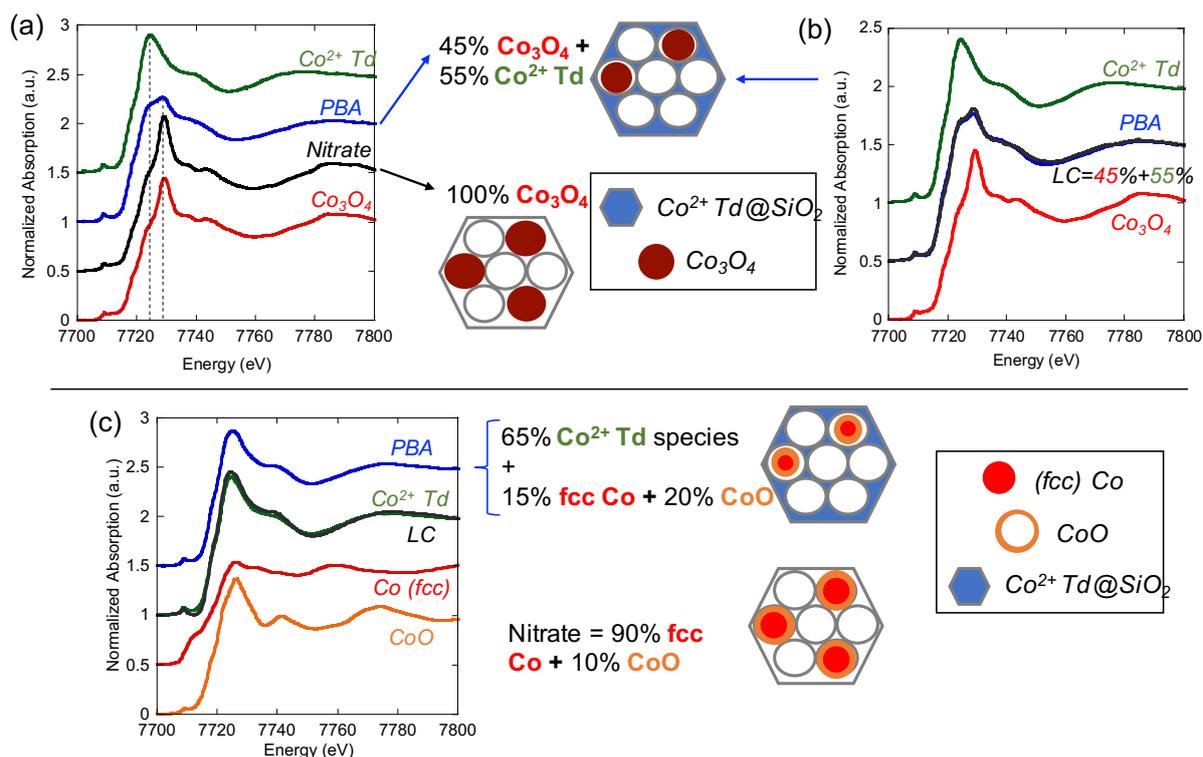


FIGURE 22. (a) Spectres XANES au seuil K de Co de la référence de l'espèce Co^{2+} tétraédrique (vert), de la référence Co_3O_4 (rouge) et des deux nanocomposites obtenus sous atmosphère oxydante à partir d'ABP (bleu) ou du sel de nitrate (noir). (b) Spectres XANES au seuil K de Co de la référence de l'espèce Co^{2+} tétraédrique (vert), de la référence Co_3O_4 (rouge) du nanocomposite dérivé d'ABP (bleu) et de la combinaison linéaire des 2 références permettant de reproduire le spectre de l'ABP. Les microstructures déduites de l'analyse fingerprint sont présentées entre les deux spectres. (c) Spectres XANES au seuil K de Co de la référence de l'espèce Co^{2+} tétraédrique (vert), du nanocomposite obtenu sous atmosphère réductrice à partir d'ABP (bleu), des références Co(fcc) (rouge) et CoO (orange), de la combinaison linéaire des 2 références permettant de reproduire le spectre de l'ABP. Les microstructures des nanocomposites obtenus pour les deux voies de synthèse sont présentées.

nanocomposite ne peut être reproduit que par une combinaison linéaire des spectres de Co_3O_4 et des espèces $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$ (Fig. 22b), ce qui confirme les hypothèses émises à partir des caractérisations macroscopiques. Le nanocomposite synthétisé à partir d'ABP consiste donc en des nanoparticules de Co_3O_4 confinées dans les pores de la silice mésoporeuse à l'intérieur de laquelle ont diffusé ces espèces $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$, espèces absentes de la voie de synthèse nitrate (Fig. 22c). Le même travail a été réalisé pour la calcination sous atmosphère réductrice pour l'obtention de nanoparticules métalliques (Fig. 22c). Ici aussi, les nanoparticules formées sont identiques entre les deux voies de synthèse : un cœur de Co métal (fcc) entourée d'une coquille de CoO (l'analyse quantitative des signaux a permis aussi de déterminer l'épaisseur de cette coquille). Comme pour les oxydes, le nanocomposite obtenu par la voie de synthèse ABP présente des espèces $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$. La microstructure des nanocomposites ainsi déterminée permet d'expliquer les propriétés magnétiques particulières observées pour les nanocomposites dérivés d'ABPs. Une analyse similaire sur les systèmes mixtes Co/Fe a aussi permis d'établir une microstructure des nanocomposites et de la relier aux propriétés magnétiques observées. La possibilité de contrôler finement la stœchiométrie de la phase finale de la nanoparticule d'oxyde en contrôlant celle de l'ABP précurseur a aussi été démontrée.

Enfin, les systèmes à base de fer se sont révélés beaucoup plus complexes, et le travail de Laura s'est concentré sur l'obtention de la phase ε -Fe₂O₃. Les conditions de traitement thermique des nanocomposites d'ABPs ont été optimisées, ainsi que le ratio Fe :Si. L'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de Fe a permis de confirmer la formation de cette phase, et l'analyse macroscopique au laboratoire d'établir la relation entre rapport Fe :Si, conditions de traitement thermique (température, durée, cinétique), taille des nanoparticules formées et propriétés magnétiques.

II.5 Conclusion

Après 10 ans à m'intégrer dans ces sujets de chimie, m'adapter au vocabulaire et à la manière de considérer les objets un peu différente des physiciens, à découvrir une nouvelle communauté scientifique (le magnétisme moléculaire) avec qui créer un nouveau réseau, je comprends bien mieux aujourd'hui les questions à résoudre. Rédiger cette conclusion me renvoie à ma rédaction de thèse : en listant dans la conclusion du manuscrit tout ce qui pouvait encore être fait pour aller plus loin que mes résultats, j'avais eu l'impression de n'avoir rien fait. Mais mon directeur de thèse (Etienne) m'avait dit que c'était le signe que j'avais compris mon sujet de thèse et qu'il était vraiment devenu le mien. Pour les ABPs, à partir de tous les résultats présentés ici, et même si certains sont encore peu aboutis, je peux proposer des choses à faire. L'ensemble de la thématique reste celle d'Anne, mais elle est aussi maintenant la mienne, et pas juste mon sujet d'entrée au CNRS.

Les évolutions relatives des différents projets m'a montré aussi l'importance des étudiants en stage, des doctorants et des postdoctorants dans l'avancée de la recherche, importance dont on ne se rend pas vraiment compte avant un poste permanent. Les oxydes et alliages ont ainsi bien progressé grâce à Virgile puis Laura, mais il est aujourd'hui au point mort. Le XMCD au seuil K des métaux de transition a vraiment décollé avec le projet ANR et l'arrivée d'Adama en thèse. Pour le photomagnétisme, la compréhension profonde du phénomène dans les ABPs massifs est ralentie car seuls des étudiants en stage sont ponctuellement impliqués. L'encadrement par la recherche demande du temps et de l'investissement, mais c'est, en dehors de la formation de futurs collègues et collaborateurs, le vrai moyen de faire avancer les projets.

Ces années m'ont aussi confirmé que seul le travail en équipe permet vraiment d'avancer, et qu'un manque d'échanges ou d'interlocuteurs peut freiner un projet. Ce travail en équipe est d'autant plus important quand les travaux scientifiques sont perturbés par des événements annexes, comme une crise sanitaire, ou mis en pause pour la réalisation de travaux annexes (Annexe 4).

Troisième partie

Et maintenant, que vais-je faire ?

Pour ces prochaines années, je n'envisage pas de changements fondamentaux dans mes activités de recherche. Les travaux actuels ont en effet soulevé assez de questions ou ouvert assez de nouvelles possibilités pour fournir des sujets d'étude jusqu'à ma retraite (même malgré son récent recul...). Je présente donc d'abord ces questions et pistes concrètes sur le XMCD au seuil K des métaux de transition. En parallèle, un investissement conséquent dans l'avenir est l'utilisation plus poussée d'outils analytiques pour la spectroscopie d'absorption des rayons X, notamment l'analyse EXAFS "dans les règles de l'art" et un retour au couplage théorie-expérience pour une analyse plus fine des spectres XANES, voir des signaux XMCD. Je présente donc ensuite l'intérêt de ces deux axes méthodologiques. Je termine en proposant quelques pistes pour enfin comprendre et contrôler le photomagnétisme des ABPs.

III.1 Le XMCD, nouvel outil structural et magnétique à l'échelle locale

Un fait surprenant de l'étude des séries **AFe** et **ACr** est que l'intensité des signaux XMCD ne dépend pas de l'écart entre l'aimantation à 1.3 T (plus haute valeur atteignable sur ODE avec l'électroaimant actuel quand le cryostat est utilisé) et l'aimantation à saturation, écart qui varie pourtant de 53% à 100%. Des mesures à plus haut champ permettraient de mieux comprendre ce comportement différent entre le XMCD et la magnétométrie SQUID. Ces mesures seront bientôt possibles grâce à l'aimant supraconducteur en cours de développement sur la ligne ODE et qui permettra de monter jusque 7 T. Il sera alors intéressant de répéter les mesures sur les séries **AFe** et **ACr** pour différentes valeurs de champs magnétiques. Ces mesures ont un deuxième intérêt : elles permettront aussi de tester l'hypothèse émise sur le paramètre P_{exp} des équations 8 à 11, qui est que ce paramètre est fixe pour des conditions expérimentales données (notamment champ magnétique, température, taux de polarisation circulaire). Une variation du champ magnétique pour le reste des conditions expérimentales inchangées permettraient de suivre l'évolution de l'intensité, avec *a priori* la même relation linéaire entre l'intensité et le spin de l'ion A^{2+} mais des pentes différentes en fonction du champ magnétique.

Les équations établies pour les séries **AFe** et **ACr** (Equations 8 à 11) contiennent un terme 1 ou 1/3, que nous avons proposé d'attribuer à l'orientation local des moments magnétiques par rapport aux axes cristallographiques. Cette hypothèse doit être testée, car le XMCD au seuil K des métaux de transition deviendrait alors un outil incontournable en magnétisme moléculaire pour obtenir des informations magnétiques locales. Une des pistes est donc d'étudier aussi des monocristaux de composés moléculaires dans lesquels à la fois les axes cristallographiques et l'axe de facile aimantation (et donc l'orientation locale des moments magnétiques) sont connus. Ce projet est au cœur d'un projet ANR (candidat au deuxième tour cette année) avec comme partenaires Lucie Nataf (ligne ODE) et Céline Pichon, Jean-Pascal Sutter et Carine Duhayon (Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse). Les partenaires du LCC sont experts dans la synthèse et le magnétisme de monocristaux de complexes moléculaires heptacoordinés mono- et polymétalliques, qui sont de bons composés modèles pour explorer cette piste [115]. L'idée est donc de mesurer des séries de ces complexes où l'anisotropie magnétique varie de manière connue et contrôlée. Deux challenges expérimentaux seront de tailler les monocristaux pour avoir (i) deux faces parallèles (afin d'avoir une épaisseur constante pour toutes les énergies) et l'épaisseur adéquate pour pouvoir mesurer correctement le signal en transmission, et (ii) de réussir à limiter les pics de diffraction dans la zone du spectre autour de la raie blanche où est observé le signal XMCD. L'autre piste pour confirmer que le XMCD au seuil K des métaux de transition peut

donner l'orientation des moments magnétiques par rapport aux axes cristallographiques est d'étudier les deux séries bimétalliques par diffraction magnétique de neutrons. Des premières expériences-tests sont planifiées à l'ILL en mars 2024. La diffraction de neutrons a été peu utilisée jusqu'à présent pour les ABPs car c'est une technique qui nécessite de grands volumes d'échantillons et que la présence d'eau (soit coordonnée à l'ion A^{2+} , soit zéolithique) rend difficile les mesures et leur analyse. Le but étant d'obtenir la structure magnétique de nos ABPs, l'idée est de réaliser une mesure au dessus de la température d'ordre magnétique, une en dessous et d'affiner le diffractogramme différentiel. Cette deuxième piste a émergé de manière inattendue grâce aux cafés sur ODE (et donc aux discussions scientifiques qui l'accompagnent de temps en temps) avec Victor Balédent (Laboratoire de Physique des Solides), grand utilisateur de rayons X et de neutrons. Une nouvelle collaboration est donc en train de se monter pour cet aspect diffraction de neutrons, avec des réponses aux appels à projet collaboratif à l'Université Paris-Saclay. Cette première expérience à l'ILL est complètement exploratoire, mais elle peut ouvrir la porte à un nouvel aspect de ma recherche si les résultats sont prometteurs. Mes premiers stages de recherche avait pour technique principale la diffraction (de rayons X, certes), et revenir (en partie) à cette technique demandera un peu d'investissement mais est une possibilité intéressante.

Une troisième piste à poursuivre est l'étude des ABPs trimétalliques $(A_x A'_{1-x})_4 [B(CN)_6]_{2.7}$ et $A_4 [B_x B'_{1-x} (CN)_6]_{2.7}$. Ils offrent en effet des situations magnétiques plus complexes que les ABPs bimétalliques discutés jusqu'ici grâce à la compétition des interactions d'échange (ferromagnétique et antiferromagnétique) entre les différents sous-réseaux. Plusieurs études s'étaient intéressées à ces ABPs trimétalliques pour leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques modulables grâce au contrôle de cette compétition via la modification des métaux de transition et/ou de x [116–122]. Deux séries trimétalliques ont déjà été étudiées dans le cadre de la thèse d'Adama puis de son postdoc : les séries $(Ni_x Co_{1-x})_4 [Fe(CN)_6]_{2.7}$ (appelée **NiCoFe**) et $Ni_4 [Fe_x Cr_{1-x}]_{2.7}$ (appelée **NiCrFe**). Les premiers résultats pour la série **NiCoFe** montrent qu'au seuil K de Fe, l'intensité du signal suit l'équation 10 déterminée pour les ABPs bimétalliques [41], alors qu'aux seuils K de Ni et Co, l'intensité n'est pratiquement pas influencée par le degré de substitution entre les deux métaux de transition. Cela confirme le caractère très local du XMCD, et les observations faites pour les ABPs bimétalliques : au seuil K du métal A (donc le côté N du pont cyanure), le XMCD n'est une sonde que du métal absorbant, alors qu'au seuil K de B (donc le côté C du pont cyanure), il est une sonde de l'atome absorbant et de ses premiers voisins magnétiques. Ces conclusions semblent être confirmées par la série **NiCrFe**. Il faut maintenant étendre ces premiers résultats avec d'autres ABPs trimétalliques. La prochaine série sera celle $(Ni_x Mn_{1-x})_4 [Cr(CN)_6]_{2.7}$, dont le comportement magnétique macroscopique a déjà été caractérisé [116] et est différent de celui de la série **NiCoFe**.

Ces trois études permettront d'aller plus loin dans la compréhension du XMCD au seuil K des métaux de transition et d'en faire un outil réellement utilisable pour l'étude du magnétisme à l'échelle locale dans les composés moléculaires. Un des objectifs finaux étant d'utiliser le XMCD au seuil K des métaux de transition aussi comme sonde structurale de très faibles distorsions, l'analyse des données pour cet aspect du projet doit être initiée. La première étape sera de traiter les spectres EXAFS déjà enregistrés sur les séries **AFe** et **ACr** et de comparer les changements structuraux observés aux variations du signal XMCD. Des données sont aussi disponibles pour deux autres séries : **Cs_xCuFe** ($Cs_x Cu_4 [Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$, $x=0-4$) et **Cs_xNiFe** ($Cs_x Ni_4 [Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$, $x=0-3$, avec des pas fins entre $x=0$ et $x=1$). L'idée de ces séries est que le cation alcalin induit une légère distorsion structurale, distorsion potentiellement différente selon le nombre de cations alcalins insérés dans la maille unitaire. L'étude complète des quatre séries permettra d'établir ces relations entre légères distorsions structurales et XMCD

au seuil K des métaux de transition, et ainsi établir une première version de la méthodologie pour quantifier les faibles distorsions structurales dans les ABPs à partir du XMCD au seuil K des métaux de transition. Pour éprouver cette méthodologie, une possibilité sera de réaliser des mesures sous pression, pour induire mécaniquement des distorsions structurales et observer si les changements en XMCD sont ceux attendus.

III.2 Analyse EXAFS

Jusqu'à présent, l'analyse des spectres d'absorption des rayons X a porté principalement sur la partie XANES des spectres mesurés ou éventuellement sur des comparaisons qualitatives et relatives des transformées de Fourier des signaux EXAFS. Mais que ce soit pour mettre au point la méthodologie permettant de quantifier les faibles distorsions structurales à partir du XMCD au seuil K des métaux de transition ou continuer de mieux comprendre le photomagnétisme des ABPs (quelle que soit la taille des particules), une analyse quantitative complète est indispensable. Cette analyse de l'EXAFS se fait par un fit du signal expérimental à partir d'un modèle structural, modèle qui va être affiné lors de ce fit. D'après moi, il est important de définir l'analyse EXAFS comme un projet à part entière car c'est une analyse qui peut apporter des informations importantes mais qui nécessite une expertise certaine : obtenir un bon fit est toujours possible, mais cela ne signifie pas que c'est le bon résultat (et donc le bon modèle structural). Analyser de l'EXAFS demande donc très souvent un investissement conséquent en temps et en esprit critique. De plus, quels que soient les différents upgrades des synchrotrons, la spectroscopie d'absorption des rayons X restera toujours présente et une expertise en analyse EXAFS sera toujours nécessaire pour exploiter correctement et au maximum les données. Je n'ai pas cette expertise aujourd'hui mais l'acquérir est un objectif personnel et une nécessité dans ma recherche.

Malgré leur structure assez complexe, les ABPs présentent deux avantages pour réussir leur analyse EXAFS. Tout d'abord, pour chaque échantillon étudié dans une condition expérimentale donnée, a minima deux seuils sont enregistrés, et potentiellement trois pour les ABPs contenant des cations alcalins. Mais surtout, ces deux ou trois seuils correspondent à des éléments dont la structure est corrélée. Cela offre la possibilité d'une analyse où un nombre limité de paramètres est fitté mais pour un jeu de données expérimentales plus larges. Deux options sont envisageables pour cette analyse multi-seuils. La première est de considérer les seuils séparément, en traitant un seuil après l'autre et en utilisant les informations tirées du premier seuil pour mieux contraindre le fit du deuxième seuil. La deuxième est d'analyser les seuils simultanément, avec un jeu de paramètres structuraux à affiner commun. Cette approche multi-seuils a déjà été utilisée pour l'analyse des signaux aux seuils K de Fe et Co de l'ABP $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ce qui a permis d'extraire un modèle structural précis à la limite de la sensibilité de l'EXAFS [123]. Elle a aussi été appliquée par exemple à l'ABP trimétallique $\text{KNiCoFe}(\text{CN})_6$ [124] ; seule cette analyse simultanée des trois seuils a permis d'obtenir une distance $\text{C}\equiv\text{N}$ cohérente avec la littérature, alors que l'analyse individuelle de chaque seuil avait produit des résultats différents selon le seuil considéré. Dans notre cas, cette analyse multiseuils (successive ou simultanée) est indispensable pour obtenir une analyse la plus fine possible, que ce soit pour développer le XMCD au seuil K des métaux de transition comme sonde structurale ou étudier les propriétés photomagnétiques. Elle est d'autant plus intéressante pour les ABPs contenant des cations alcalins, puisque leur position dans la maille est moins contrainte que celle des deux métaux de transition et semble même pouvoir varier en température ou sous irradiation [100,101]. Les données au seuil K de Na ou Cs sont aussi plus difficiles à acquérir de manière assez propre pour être traitées individuellement,

et partir d'un modèle structural optimisé préalablement par l'analyse simultanée aux seuils K de Co et Fe aiderait l'analyse au seuil du cation alcalin.

Les futurs développements en terme de puissance de calculs laissent aussi espérer que des techniques aujourd'hui encore assez lourdes comme l'analyse EXAFS par Reverse Monte Carlo (RMC) deviendront beaucoup plus accessibles. L'analyse par RMC a été initialement pensée principalement pour l'étude des matériaux désordonnés puis pour celle du désordre dans les matériaux (nano)cristallins [125–129]. Elle démarre par le calcul du signal EXAFS pour une configuration atomique initiale. Une nouvelle configuration atomique est alors générée en modifiant aléatoirement la position d'un ou plusieurs atomes, et le signal EXAFS de cette nouvelle configuration est calculé. Les deux signaux EXAFS sont comparés et la nouvelle configuration atomique est conservée ou non selon l'accord avec l'expérience. La procédure est répétée autant de fois que nécessaire. Le résultat de cette analyse EXAFS par RMC est donc une configuration atomique qui correspond à une structure cohérente avec les données expérimentales disponibles. Pour les ABPs, cette approche pourrait être intéressante pour l'étude fine de la structure du pont cyanure, si le XMCD au seuil K des métaux de transition n'apportait pas toutes les réponses souhaitées en terme de sonde structurale. L'analyse par RMC peut aussi être combinée avec l'analyse multiseuils, ce qui fait des ABPs des bons candidats pour utiliser cette approche si une analyse EXAFS classique ne suffit pas.

III.3 Retour au couplage théorie-expérience

Ma formation de physicienne, ma thèse et certains de mes postdoctorats m'avaient donné des compétences en calcul de spectres XANES, notamment par une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT ; approche monoélectronique). Coupler les approches expérimentales et théoriques a plusieurs intérêts :

- obtenir une interprétation détaillée en termes structural et électronique des pics observés sur le spectre, notamment dans la région du préseuil,
- affiner un modèle structural pour obtenir des informations nouvelles et/ou pour le confronter au modèle déduit de l'analyse EXAFS (que ce soit pour l'étude du photomagnétisme des ABPs ou les composés-modèles utilisés pour le développement du XMCD au seuil K des métaux de transition),
- prédire des résultats expérimentaux et donc aider à envisager ou préparer de nouvelles expériences,
- mieux comprendre de manière fondamentale une spectroscopie, et de manière concrète ici, mettre à l'épreuve les hypothèses proposées sur les phénomènes physiques à l'origine des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition.

De même que l'EXAFS n'avait pas été encore indispensable pour répondre aux questions soulevées jusqu'à présent, un couplage calculs-expériences n'était pas un outil pertinent si on considère les informations que l'on souhaitait obtenir par rapport à l'investissement demandé par une approche théorique. Cependant, maintenant que le développement de la nouvelle méthodologie pour l'utilisation du XMCD au seuil K des métaux de transition est en cours, compléter les expériences par des calculs devient important. Il va être en effet nécessaire de pousser au maximum notre connaissance (i) des composés-modèles et (ii) de la technique elle-même.

Les calculs envisagés seront réalisés avec la suite de codes Quantum-Espresso [14] ; le choix de ce code est purement pragmatique en terme de connaissances initiales du code puisque je l'ai utilisé pendant ma thèse et mes postdocs, et aussi en terme d'interlocuteurs avec qui échanger

pour se remettre dans les calculs et avec qui discuter des résultats et problèmes rencontrés. Quantum-Espresso utilise des conditions aux limites périodiques, des ondes planes et des pseudo-potentiels. Sa philosophie générale est de calculer la densité de charge d'un système avec un calcul "père", puis de l'utiliser pour calculer n'importe quelle propriété physique (phonons, spectre IR, XANES,...) avec un code "fils" utilisant les données générées par le premier code. Il est aussi possible au cours de la première étape d'optimiser le modèle structural de notre système par un calcul de minimisation d'énergie totale du système. Si on prend le cas du calcul du spectre XANES au seuil K, le calcul se déroule de la manière suivante :

- optimisation de la structure,
- détermination de la densité de charge du système avec un trou de coeur $1s$ pour l'atome absorbeur,
- calcul des transitions quadrupolaires électriques ($1s \rightarrow 3d$),
- calcul des transitions dipolaires électriques ($1s \rightarrow p$).

La dernière étape se fait hors du code Quantum-Espresso et consiste à sommer les contributions dipolaires et quadrupolaires électriques pour obtenir le spectre XANES total. Chaque étape se fait par un calcul auto-consistant, avec quelques paramètres à tester. Ces calculs sont assez demandeurs en puissance de calcul et mémoire vive disponible, et ils nécessitent donc un cluster de calculs ou un supercalculateur. Ce code a été très utilisé pour calculer le XANES, et plusieurs développements ont été implémentés pour le calcul du XMCD au seuil K des métaux de transition [80, 81, 130].

La validation du calcul réalisé par ces trois étapes se fait en comparant le spectre théorique à l'expérience. Un bon accord entre les deux permet de valider le modèle structural défini au cours de l'étape 1. En cas de désaccord, le modèle structural est retravaillé jusqu'à obtenir cet accord. Cette première tâche du projet pourrait être assez longue pour les ABPs. En effet, la structure de l'ABP pourrait être assez compliquée à optimiser du fait de la présence de lacunes. Il est envisageable d'optimiser un premier modèle structural en ne calculant qu'un des deux seuils, puis d'affiner ce modèle grâce au calcul du deuxième seuil. Cette étape d'optimisation du modèle, qui sera soutenue aussi par les données extraites de l'EXAFS, est vraiment critique car ce modèle structural validé par le calcul XANES pourra alors être utilisé pour le calcul des signaux XMCD (et éventuellement pour les propriétés vibrationnelles des ABPs étudiées par spectroscopie Infrarouge). Il faut noter que le calcul des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition avec Quantum-Espresso a déjà été implémenté et testé avec succès mais principalement sur des métaux [130]; son application aux ABPs ne sera donc pas immédiate et pourra nécessiter quelques développements. Un modèle structural extrêmement fiable est donc critique ici, car il faut que le moindre désaccord puisse être attribué sans ambiguïté au code qui pourra alors être amélioré.

III.4 Transiter à température ambiante

Réussir à observer et contrôler un transfert de charge dans les ABPs reste un challenge et un objectif à atteindre. Pour les ABPs sous forme de poudre, deux axes peuvent être explorés : le rôle des distortions structurales du pont cyanure A–NC–B et le rôle des cations alcalins. Dans les deux cas, les outils présentés dans les trois sections précédentes seront bien sûr utilisés.

Le premier axe est donc de réussir à simplement quantifier les distortions structurales du pont cyanure et ainsi comprendre le lien entre structure et propriétés (photo)magnétiques dans les ABPs. La première étape sera d'analyser les spectres EXAFS déjà enregistrés, en commençant

par les séries non-photomagnétiques **AFe** et **ACr** puis **Cs_xNiFe**, pour comparer les informations structurales extraites aux signaux XMCD correspondants et éventuellement établir une corrélation entre certains de ces paramètres ; cette étape permettra aussi de savoir si le XMCD au seuil K des métaux de transition peut être réellement un outil structural. Si cette partie est un succès, la deuxième étape sera d'analyser de manière systématique les signaux XMCD et EXAFS d'ABPs photomagnétiques ($Y_xA_4[Fe(CN)_6]_{8+x}/3$, où A = Mn, Co et Y = Cs, Rb) afin d'établir sans ambiguïté le lien entre photomagnétisme, structure et XMCD au seuil K des métaux de transition. Cela permettra aussi d'établir l'impact de la nature du cation alcalin inséré sur la distorsion structurale du pont cyanure ainsi que sur l'environnement local des métaux de transition. Si cette distorsion structurale se révèle être cette clé pour contrôler le photomagnétisme et qu'on a réussi à la quantifier, on pourra alors envisager de moduler chimiquement les ABPs pour transférer la température de fonctionnement à température ambiante. Cette modulation pourrait se faire par exemple par l'insertion de cations alcalins ou de molécules de solvants dans les sites interstitiels. S'il s'avérait que le XMCD au seuil K des métaux de transition n'était pas la sonde structurale espérée, les signaux EXAFS de ces composés devront être analysés très finement, notamment avec une analyse multiseuils et/ou l'utilisation de la méthode RMC.

Le deuxième axe est intimement lié au premier, mais est centré sur le rôle des cations alcalins. La détermination de l'environnement local du cation alcalin dans les états fondamental et photoexcité peut en effet apporter des informations complémentaires à la caractérisation des métaux de transition. Des données (XANES et EXAFS) sont déjà disponibles aux seuils K de Na et L₁ de Cs pour les ABPs **Y_xCoFe** mais doivent encore être analysées. le couplage expérience-théorie pour l'analyse du XANES pourrait être particulièrement intéressant car il apporterait des informations électroniques complémentaires aux informations structurales obtenues par EXAFS et/ou XMCD au seuil K des métaux de transition. Il est en effet possible d'obtenir par exemple les densités d'états pour les différents atomes de la maille et ainsi comprendre plus finement la structure électronique du composé étudié. Pour réussir cette partie du projet, comprendre l'impact de la nature mais aussi du nombre de cations par maille sera important. Les informations extraites de la spectroscopie d'absorption des rayons X pourront être comparées à celles qui seront extraites de l'analyse des séries d'ABPs de référence mesurées en MIR et FIR sur la ligne AILES. L'évolution des bandes en fonction du nombre de cation alcalin (pour une nature donnée) et de sa nature (pour un nombre donné) pourrait apporter des informations sur le comportement des phonons dans ces ABPs et donc l'impact collectif des cations alcalins, ou sur la modification des liaisons chimiques qui pourrait refléter par exemple un déplacement du cation alcalin dans l'octant de la cellule unitaire [100].

En plus des outils déjà mentionnés, une nouvelle piste expérimentale sera explorée pour étudier cette relation structure – propriété photomagnétique dans les ABPs : mesurer les seuils K du carbone et de l'azote en utilisant le X-ray Raman Scattering (XRS) [131]. En effet, les ABPs ont toujours été étudiés en regardant les métaux de transition et les cations alcalins. Regarder ce qu'il se passe depuis l'intérieur du pont pourrait apporter des informations originales sur la relation structure-propriété (photo)magnétique. Le XRS présente l'avantage des rayons X durs (mesure en volume, compatibilité avec des mesures en conditions extrêmes ou in situ) mais pour sonder les éléments légers. Il n'y a pas non plus d'effet de self-absorption, ce qui permet d'étudier des échantillons concentrés et donc d'améliorer le signal. L'inconvénient majeure de cette technique est une section efficace très petite, inconvénient qui peut être surmonté par un flux incident élevé et un spectromètre efficace. Le XRS a été utilisé avec succès par exemple pour étudier les composés carbonés dans des fossiles [132] ou pour caractériser la chimie du carbone en

conditions pyrolytiques ou hydrothermales [133]. En France, des spectromètres sont disponibles sur les lignes Galaxies à SOLEIL [134] et ID20 à l'ESRF [135]. J'ai commencé à déposer une demande de temps de faisceau sur Galaxies, la proximité géographique permettant de mieux préparer l'expérience et de discuter de l'analyse des résultats après. L'expérience est aussi en collaboration avec Victor Balédent, qui est associé à cette ligne. Comme pour la diffraction de neutrons, cette idée de regarder nos ABPs depuis l'intérieur du pont est complètement exploratoire, mais pourra devenir un axe significatif de ma recherche si les premiers résultats sont concluants.

III.5 Conclusion

Ces projets ne mentionnent que les ABPs sous forme de poudre, car c'est l'axe où je suis le plus investie. Les ABPs poudres sont aussi les mieux connus et donc pour des développements méthodologiques et analytiques comme l'analyse EXAFS (classique ou par RMC) ou les calculs des spectres XANES, ils sont les candidats les plus appropriés pour démarrer. Mais toute meilleure connaissance des ABPs massifs bénéficiera à terme à l'étude des nanocomposites, qui présentent tous une situation plus complexe que les poudres. Les outils mentionnés ici, notamment l'analyse poussée de l'EXAFS, pourra aussi servir l'étude de la calcination des ABPs en oxydes ou en alliages. Certains nanocomposites d'oxydes ou d'alliages préparés à partir d'ABPs montrent en effet des propriétés intéressantes pour une application en catalyse, et pouvoir caractériser de manière fine l'évolution de la structure locale des métaux de transition des catalyseurs est nécessaire pour comprendre la propriété et les processus impliqués. Je n'ai pas non plus développé de nouvelles pistes pour la spectroscopie IR, car cette partie n'est pas au cœur de mon activité, mais cela ne signifie pas que nous n'irons pas au bout des études commencées.

Un facteur important qui va jouer sur ces projets, notamment ceux impliquant des nouvelles mesures, est le potentiel upgrade de SOLEIL. Ses conséquences pratiques pour les utilisateurs comme moi ne sont pas encore connues, que ce soit sur les dates d'arrêt, l'impact sur les lignes de spectroscopie, la fermeture éventuelle de lignes... L'avantage des axes développés ici est qu'une grande partie repose sur des données déjà acquises et sur leur analyse poussée, ce qui ne nécessite pas de faisceau. L'inquiétude principale est le succès du XMCD comme nouvel outil pour la communauté du magnétisme moléculaire, car cette étude repose entièrement sur la ligne ODE qui n'a pas d'avenir telle qu'elle est aujourd'hui dans l'upgrade. Il existe bien sûr des lignes de XMCD au seuil K des métaux de transition sur d'autres synchrotrons, notamment ID12 à l'ESRF, mais y faire accepter des projets de développements méthodologiques est très compliqué. La nouvelle machine envisagée ne met pas non plus la spectroscopie des rayons X durs en avant, alors qu'à mon sens, cette technique apporte des informations critiques dont on ne peut se passer et qu'elle ne devrait pas être mise au second rang des techniques de synchrotron. Un upgrade aurait cependant l'avantage à long terme de pérenniser SOLEIL, et ainsi de me permettre de continuer mes expériences jusque ma retraite. Pour les techniques demandeuses de photons comme le XRS, il permettrait aussi peut-être de les rendre plus accessibles. Presque toutes les expériences pourraient être réalisées sur d'autres synchrotrons, mais la quasi totalité d'entre eux a déjà réalisé son upgrade ou en train, et les mêmes questions pour la spectroscopie se posent. Enfin, même avec l'upgrade tel qu'envisagé aujourd'hui, SOLEIL gardera toujours l'avantage crucial d'être voisin du laboratoire, ce qui facilite énormément la préparation des expériences et les collaborations avec les scientifiques de lignes, qui sont deux facteurs-clés pour la réussite des expériences.

Ces différents projets, qu'ils soient plus scientifique ou méthodologique, ne se réaliseront pas en étant seule. Ils sont envisageables parce que je suis dans une équipe, que des doctorant(e)s, postdoctorant(e)s, d'autres permanent(e)s (soyons fous!) la rejoindront, et que c'est ce travail d'équipe qui nous permettra de mettre en place ces expériences et ces calculs. Ils sont imaginables aussi parce qu'en tant qu'équipe, nous avons un réseau solide de collègues chimistes et spectroscopistes avec qui des collaborations et des développements (ou la (ré)acquisition) de compétences sont possibles.

Enfin, la recherche comporte une énorme part d'inconnu, que ce soit dans les résultats ou dans les opportunités de collaborations. La réussite des différents projets mentionnés repose donc aussi sur un esprit assez ouvert pour accepter qu'une voie explorée n'apportera pas la réponse et y renoncer, pour mettre de côté temporairement une étude en cours pour plus explorer un résultat innattendu mais prometteur, ou pour collaborer sur un projet très ciblé mais qui enrichira les compétences techniques ou analytiques. Le projet proposé ici repose aussi sur les outils actuels, et je suis consciente que sur les prochaines 27 années, de nouvelles opportunités expérimentales et théoriques verront le jour et ouvriront de nouvelles pistes inenvisageables aujourd'hui.

Conclusion générale

La spectroscopie d'absorption des rayons X (et ses dérivées) est une technique extrêmement puissante pour sonder la matière et déterminer les relations structure-propriétés dans les matériaux. Choisie un peu par hasard au début, elle est devenue indissociable de mon activité de recherche. Elle m'a permis de m'intéresser à différentes thématiques de recherche, de travailler dans une interdisciplinarité constante. Grâce aux apports mutuels de la spectroscopie et de mes composés (minéraux, composés à transition de spin, ABPs), j'ai pu aider à résoudre (ou au moins faire avancer) des questions purement spectroscopiques et des problèmes plus appliqués comme la formation d'un gisement ou des propriétés photomagnétiques. Ce passé et présent de mon activité scientifique à proprement parler permettent de tracer les grandes lignes de son futur.

En plus de raconter l'aspect scientifique, j'ai tenu dans ce manuscrit à discuter aussi de ce que chaque étape de cette vie dans la recherche avait pu m'apporter dans la gestion des projets et les leçons de vie que j'en avais tirées. Pour moi, l'habilitation à diriger des recherches n'est pas qu'un compte-rendu d'activité, mais aussi le passage vers la deuxième moitié de ma vie en recherche et vers plus d'encadrement. C'était donc le lieu pour aller un peu plus loin que le catalogue de résultats que l'on peut rendre au CNRS tous les 2 ans 1/2. Nos tutelles insistent beaucoup sur l'intégrité scientifique dans nos travaux, condition nécessaire pour faire avancer la recherche, mais pour moi non suffisante. L'éthique et le respect de ses valeurs sont aussi importants, et permettront d'aller plus loin, si ce n'est en quantité de résultats au moins en qualité de recherche et d'encadrement. Soutenir sa thèse et obtenir son poste permanent impliquent en effet principalement soi-même, mais obtenir son habilitation à diriger des recherches ouvre la porte vers une responsabilité entière d'encadrement où, pour moi, les résultats scientifiques doivent être accompagnés de valeurs.

Je tiens à mentionner que ce mémoire ne présente bien sûr pas tous les projets dans lesquels j'ai pu être impliquée. J'ai fait le choix de le centrer sur la spectroscopie d'absorption des rayons X et les métaux de transition $3d$, qui sont le fil rouge de mon activité scientifique depuis le début de ma thèse. Je mentionnerai donc ici juste les deux principaux autres projets auxquels j'ai participé. Le premier est l'effet des phonons dans le XANES, pour lequel j'ai participé notamment aux expériences sur la ligne LUCIA pour des seuils légers (Al, Mg) avec Delphine Cabaret, Christian Brouder et leurs étudiants. Le deuxième est mon postdoctorat à l'Institut Néel dans l'équipe de Jean-Louis Hazemann, pendant lequel j'ai étudié l'eau et le CO_2 en phase supercritique par spectroscopie Raman. Ces deux projets, en dehors de leurs résultats scientifiques, ont apporté beaucoup en compétences expérimentales et en richesse humaine.

Pour conclure, j'ai pu rédiger ce manuscrit parce que Christian Brouder et Etienne Balan m'ont fait confiance pour la thèse, que Delphine Cabaret, Amélie Juhin, Philippe Sainctavit et Marie-Anne Arrio ont continué de m'accompagner pendant mes années de postdoctorat, y compris pour répéter (beaucoup) l'audition au CNRS. J'ai pu le rédiger parce qu'Anne Bleuzen leur a fait confiance pour me présenter au CNRS et m'a fait confiance pour travailler avec elle. Tous les responsables et scientifiques de ligne de spectroscopie d'absorption des rayons X sur lesquelles j'ai travaillé (ID26, FAME, FAME-UHD, ODE, LUCIA, DIFFABS, SAMBA, ODE, ROCK, ODE) ont aussi leur part dans cet aboutissement, avec une pensée particulière pour François.

Bibliographie

- [1] R.C. Powell, L. Xi, X. Gang, G.J. Quarles, and J.C. Walling. Spectroscopic properties of alexandrite crystals. *Physical Review B*, 32 :2788–2797, 1985.
- [2] E. Gaudry, Ph. Sainctavit, F. Juillot, F. Bondioli, Ph. Ohresser, and I. Létard. From the green color of eskolaite to the red color or ruby : an x-ray absorption study. *Physics and Chemistry of minerals*, 32 :710–720, 2006.
- [3] J.M. Garcia-Lastra, J.A. Aramburu, M.T. Barriuso, and M. Moreno. Optical properties of Cr^{3+} -doped oxides : Different behaviors of two centers in alexandrite. *Physical Review B*, 74 :115118, 2006.
- [4] E.F. de Oliveira, C. Castenada, S.G. Eeckhout, M.M. Gilmar, R.R. Kwitko, E. de Grave, and N.F. Botelho. Infrared and mössbauer study of Brazilian tourmalines from different geological environments. *American Mineralogist*, 87 :1154–1163, 2002.
- [5] P. Gülich and H.A. Goodwin. Spin crossover - An overall perspective. *Topics in Current Chemistry*, 233 :1–47, 2004.
- [6] S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, and H. Spiering. Light-induced excited spin-state trapping in a transition-metal complex : the hexa-1-propyltetrazole-iron (II), tetrafluoroborate spin-crossover system. *Chemical Physics Letter*, 105 :1–4, 1984.
- [7] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, and P. Gülich. Strong field iron(II) complex converted by light into a long-lived high-spin state. *Angewandte Chemie International Edition*, 39 :3699–3700, 2000.
- [8] P. Glatzel and U. Bergmann. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes — Electronic and structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 :65–95, 2005.
- [9] F.M.F. de Groot, G. Vankó, and P. Glatzel. The 1s core X-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides. *Journal of Physics :Condensed Matter*, 21 :104207, 2009.
- [10] I. Llorens, E. Lahera, W. Delnet, O. Proux, A. Braillard, J-L. Hazemann, A. Prat, D. Testemale, Q. Dermigny, F. Gelebart, M. Morand, A. Shukla, N. Bardou, O. Ulrich, S. Arnaud, J-F. Berar, N. Boudet, B. Caillot, P. Chaurand, J. Rose, E. Doelsch, Ph. Martin, and P.L. Solari. High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline. *Review of Scientific Instruments*, 83 :063104, 2012.
- [11] O. Proux, E. Lahera, W. Del Net, I. Kieffer, M. Rovezzi, D. Testemale, M. Irar, S. Thomas, A. Aguilar-Tapia, E.F. Bazarkina, A. Prat, M. Tella, M. Auffan, J. Rose, and J-L. Hazemann. High-energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy : A powerful new structural tool in environmental biogeochemistry sciences. *Journal of Environmental Quality*, 46 :1146–1157, 2017.
- [12] Y. Joly. X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B*, 63 :125120, 2001.
- [13] Ch Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2 :701–738, 1990.
- [14] P. Gianozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokali, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch. QUANTUM-ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics :Condensed Matter*, 21 :395502, 2009.
- [15] Ch. Gougoussis, M. Calandra, A.P. Seitsonen, Ch. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri. Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K-edge x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 79 :045118, 2009.

- [16] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. FLank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the k edge in diamond and α -quartz. *Physical Review B*, 66 :195107, 2002.
- [17] R. Newnham, R. Santoro, J. Pearson, and C. Jansen. Ordering of Fe and Cr in chrysoberyl. *Mineralogical notes*, 49 :427–430, 1964.
- [18] A. Hauser. Intersystem crossing in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole). *Journal of Chemical Physics*, 94 :2741–2748, 1991.
- [19] A. Hauser. Light-induced spin crossover and the high-spin \rightarrow low-spin relaxation. *Topics in Current Chemistry*, 234 :155–198, 2004.
- [20] A. Hauser, C. Enachescu, M.L. Daku, A. Vargas, and N. Amstutz. Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds : The rule and exception to the rule. *Coordination Chemistry Review*, 250 :1642–1652, 2006.
- [21] W. Gawelda, V.-T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S.L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, Ch. Bressler, and M. Chergui. Structural determination of a short-lived excited iron(II) complex by picosecond x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98 :057401, 2007.
- [22] W. Gawelda, V.-T. Pham, R.M. van der Veen, D. Grolimund, R. Abela, M. Chergui, and Ch. Bressler. Structural analysis of ultrafast extended x-ray absorption fine structure with subpicometer spatial resolution : Application to spin crossover complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 130 :124520, 2009.
- [23] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, Ch. Bressler, and M. Chergui. Ultrafast nonadiabatic dynamics of $[\text{Fe}^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 129 :8199–8206, 2007.
- [24] Ch. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. El Nahlas, R.M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C.N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui. Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, 323 :489–492, 2009.
- [25] A. Cannizzo, C. Milne, C. Consani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. van Mourik, and M. Chergui. Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes : The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies. *Coordination Chemistry Review*, 254 :2677–2686, 2010.
- [26] M. Papaí, G. Vankó, C. de Graaf, and T. Rozgonyi. Theoretical investigation of the electronic structure of Fe(II) complexes at spin-states transitions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9 :509–519, 2013.
- [27] C. Creutz, M. Chou, T.L. Netzel, M. Okumura, and N. Sutin. Lifetimes, spectra and quenching of the excited states of polypyridine complexes of iron(II), ruthenium(II) and osmium(II). *Journal of the American Chemical Society*, 102 :1309–13119, 1980.
- [28] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto. Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide. *Science*, 272 :704–705, 1996.
- [29] J. Brown. Observations and experiments upon the foregoing preparation. *Philosophical Transactions*, 33 :17–24, 1724.
- [30] A. Kraft. On the discovery and history of Prussian Blue. *Bull. Hist. Chem.*, 33 :61–67, 2008.
- [31] J. Bartoll. The early use of prussian blue in paintings. 9th International Conference on NDT of Art 2008, Jerusalem, Israel, 2008.
- [32] L. Samain, F. Grosjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, and D. Strivay. Synthesis and fading of eighteenth-century Prussian blue pigments : a combined study by spectroscopic and diffractive techniques using laboratory and synchrotron radiation sources. *Journal of Synchrotron Radiation*, 20 :460–473, 2013.
- [33] C. Gervais, M.-A. Languille, S. Reguer, M. Gillet, S. Pelletier, C. Garnier, E. P. Vicenzi, and L. Bertrand. Why does prussian blue fade ? understanding the role(s) of the substrate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 :1600–1609, 2013.
- [34] C. Gervais, M.-A. Languille, S. Reguer, C. Garnier, and M. Gillet. Light and anoxia fading of Prussian blue dyed textiles. *Heritage Science*, 2 :26, 2014.
- [35] A. Lüdi and H.U. Güdel. Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. In *Inorganic Chemistry – Structure and bonding (14)*, pages 1–21. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [36] J. F. Keggin and F. D. Miles. Structures and formulae of the Prussian Blues and related compounds. *Nature*, 137 :577–578, 1936.

- [37] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi. The crystal structure of Prussian Blue : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, 16 :2704–2710, 1977.
- [38] A. Lüdi, H.U. Güdel, and Rüegg. Die Sstruktur der Hydrate von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. *Helvetica Chimica Acta*, 51 :2006–2016, 1968.
- [39] A. Lüdi and H.U. Güdel. The structural chemistry of Prussian Blue analogs. A single-crystal study of Manganese(II) hexacyanocobaltate(III), $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, 9 :2224–2227, 1970.
- [40] H. J. Buser, G. Ron, A. Ludi, and P. Engel. Crystal structure of Cadmium hexacyanopalladate(IV). *J. C. S. Dalton*, pages 2473–2474, 1974.
- [41] A. N'Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, E. Rivière, and A. Bleuzen. Interplay between transition metal k -edge XMCD and magnetism in Prussian Blue analogs. *ACS Omega*, 7 :36366–36378, 2022.
- [42] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, Ch. Cartier dit Moulin, and M. Verdagner. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian Blue Analogues $\text{X}_x^I\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{X}^I = \text{alkali cation}$). 1. Conditions to observe the phenomenon. *Journal of the American Chemical Society*, 122 :6648–6652, 2000.
- [43] G. Champion, V. Escax, Ch. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, F. Villain, F. Baudelet, E. Dartyge, and M. Verdagner. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian Blue Analogues $\text{X}_x^I\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{X}^I = \text{alkali cation}$). 4. Characterization of the ferrimagnetism of the photoinduced metastable state $\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ by K edges X-ray Magnetic Circular Dichroism. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :12544–12546, 2001.
- [44] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, Ph. Gütlich, A. Bleuzen, V. Escax, and M. Verdagner. Pressure-induced electron transfer in ferrimagnetic Prussian Blue analogs. *Physical Review B*, 68 :024415, 2003.
- [45] J-D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudelet, P. Dumas, J-P. Itié, and A. Bleuzen. Room-temperature photoinduced electron transfer in a Prussian Blue analogue under hydrostatic pressure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 :9146–9148, 2012.
- [46] Virginie Escax. *Photomagnétisme dans des analogues cobalt-fer du bleu de Prusse : de l'excitation moléculaire à l'aimantation macroscopique*. PhD thesis, Université Paris VI, 2002.
- [47] V. Escax, A. Bleuzen, Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, and M. Verdagner. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian Blue Analogues $\text{X}_x^I\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{X}^I = \text{alkali cation}$). 3. Control of the photo- and thermally induced electron transfer by the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vacancies in cesium derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :12536–12543, 2001.
- [48] A. Bleuzen, V. Escax, J-P. Itié, P. Münsch, and M. Verdagner. Photomagnetism in $\text{C}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue analogues : looking for the maximum photo-efficiency. *C. R. Chimie*, 6 :343–352, 2003.
- [49] V. Escax, Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, G. Champion, J-P. Itié, P. Münsch, M. Verdagner, and A. Bleuzen. Photo-induced electron transfer in ferrimagnetic Prussian-blue analogues $\text{X}_x^I\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{X}^I = \text{alkali cation}$). *Comptes-Rendus de Chimie*, 6 :1165–1173, 2003.
- [50] J-D. Cafun, G. Champio, M-A. Arrio, Ch. Cartier dit Moulin, and A. Bleuzen. Photomagnetic CoFe Prussian Blue analogues : Role of the cyanide ions as active electron transfer bridges modulated by cyanide-alkali metal ion interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132 :11552–11559, 2010.
- [51] A. Bleuzen, C. Lomenech, A. Dolbecq, F. Villain, A. Goujon, O. Roubeau, M. Nogues, F. Varret, F. Baudelet, E. Dartyge, C. Giorgetti, J-J. Gallet, Ch. Cartier dit Moulin, and M. Verdagner. Photoinduced electron transfer and magnetic switching in CoFe cyanides : Study of the metastable state. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 335 :253–262, 1999.
- [52] Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M-A. Arrio, Ph. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J-J. Gallet, and M. Verdagner. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian Blue Analogues $\text{X}_x^I\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{X}^I = \text{alkali cation}$). 2. X-ray Absorption Spectroscopy on the metastable state. *Journal of the American Chemical Society*, 122 :6653–6658, 2000.
- [53] V. Escax, A. Bleuzen, J-P. Itié, P. Münsch, F. Varret, and M. Verdagner. Nature of the long-range structural changes induced by the molecular photoexcitation and by the relaxation in the Prussian-blue analogues $\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. A synchrotron X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. B*, 107 :4763–4767, 2003.
- [54] V. Escax, G. Champion, M-A. Arrio, M. Zacchigna, Ch. Cartier dit Moulin, and A. Bleuzen. The Co ligand field : A key parameter in photomagnetic CoFe Prussian Blue derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :2–5, 2005.

- [55] Ch. Cartier dit Moulin, G. Champion, J-D. Cafun, M-A. Arrio, and A. Bleuzen. Structural rearrangements induced by photoexcitation in a RbCoFe Prussian Blue derivative. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 :1–4, 2007.
- [56] R. Le Bris, J-D. Cafun, C. Mathonière, A. Bleuzen, and J-F. Létard. Optical and magnetic properties of the photo-induced state in the coordination network $\text{NaCo}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *New Journal of Chemistry*, 33 :1255–1261, 2009.
- [57] J-D. Cafun, Ch. Cartier dit Moulin, G. Fornasieri, M-A. Arrio, V. Briois, and A. Bleuzen. A chemical model of intermediate states implied in the switching properties of CoFe Prussian Blue analogues : how a cell parameter lengthening can cause a crystal field parameter increase. *New Journal of Chemistry*, 35 :2074–2080, 2011.
- [58] L. Catala and T. Mallah. Nanoparticles of Prussian Blue analogs and related coordination polymers : From information storage to biomedical applications. *Coordination Chemistry Review*, 346 :32–61, 2017.
- [59] Giulia Fornasieri, Amélie Bordage, and Anne Bleuzen. Magnetism and photomagnetism of Prussian Blue Analogue nanoparticles embedded in porous metal oxide ordered nanostructures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018 :259–271, 2018.
- [60] Gerrit Van der Laan and Adriana I. Figueroa. X-ray magnetic circular dichroism — A versatile tool to study magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, 277–278 :95–129, 2014.
- [61] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray Circular Dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters*, 68 :1943–1946, 1992.
- [62] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray Circular Dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70 :694–697, 1993.
- [63] F.M.F de Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of solids*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [64] S. F. Jafri, E. S. Koumoussi, M-A. Arrio, A. Juhin, D. Mitcov, M. Rouzières, P. Dechambenoit, D. Li, F. Otero, E. Wilhelm, A. Rogalev, L. Joly, J-P. Kappler, Ch. Cartier dit Moulin, C. Mathonière, R. Clérac, and Ph. Sainctavit. Atomic scale evidence of the switching mechanism in a photomagnetic CoFe dinuclear Prussian Blue analogue. *Journal of the American Chemical Society*, 141 :3470–3479, 2019.
- [65] M. L. Baker, Y. Kitagawa, T. Nakamura, K. Tazoe, Y. Narumi, Y. Kotani, F. Iijima, G. N. Newton, M. Okumura, H. Oshio, and H. Nojiri. X-ray magnetic circular dichroism investigation of the electron transfer phenomena responsible for magnetic switching in a cyanide-bridged [CoFe]chain. *Inorganic Chemistry*, 52 :13956–13962, 2013.
- [66] Y. Prado, M-A. Arrio, F. Volatron, E. Otero, Ch. Cartier dit Moulin, Ph. Sainctavit, L. Catala, and T. Mallah. Magnetic anisotropy of cyanide-bridged core and core-shell coordination nanoparticles probed by X-ray Magnetic Circular Dichroism. *Chem. Eur. J.*, 19 :6685–6694, 2013.
- [67] Evangelia S. Koumoussi. *Synthesis and characterization of dinuclear [Fe(μ -CN)Co] complexes exhibiting metal-to-metal electron transfer properties*. PhD thesis, Universitéde Bordeaux, 2015.
- [68] S. F. Jafri, M-A. Arrio, A. Bordage, R. Moulin, A. Juhin, Ch. Cartier dit Moulin, E. Otero, Ph. Ohresser, A. Bleuzen, and Ph. Sainctavit. Weak ferromagnetic interaction at the surface of the ferrimagnetic $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ photoexcited state. *Inorganic Chemistry*, 57 :7610–7619, 2018.
- [69] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized X-rays in iron. *Physical Review Letters*, 58 :737–740, 1987.
- [70] Tobias Funk, Aniruddha Deb, Simon J. George, Hongxin Wang, and Stephen P. Cramer. X-ray magnetic circular dichroism — a high energy probe of magnetic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 :3–30, 2005.
- [71] A. Rogalev and F. Wilhelm. Magnetic circular dichroism in the hard X-ray range. *The Physics of Metals and Metallography*, 116 :1285–1336, 2015.
- [72] A. Rogalev, K. Ollefs, and F. Wilhelm. X-ray magnetic circular dichroism. In Jeroen A. van Bokhoven and Carlo Lamberti, editors, *X-ray Absorption and X-ray Emission spectroscopy — Theory and Applications (Volume II)*, pages 671–694. Wiley, 2016.
- [73] R. Torchio, O. Mathon, and S. Pascarelli. XAS and XMCD spectroscopies to study matter at high pressure : Probing the correlation between structure and magnetism in the 3d metals. *Coordination Chemistry Review*, 277-278 :80–94, 2014.
- [74] F. Baudelet, L. Nataf, and R. Torchio. New scientific opportunities for high-pressure research by energy-dispersive XMCD. *High Pressure Research*, 36 :429–444, 2016.

- [75] H. Ebert, P. Strange, and B.L. Gyorffy. Theory of circularly polarized x-ray absorption by ferromagnetic Fe. *Journal of Applied Physics*, 63 :3055–3057, 1988.
- [76] Ch. Brouder and M. Hikam. Multiple-scattering theory of magnetic circular dichroism. *Physical Review B*, 43 :3809–3820, 1991.
- [77] J.-I. Igarashi and K. Hirai. Magnetic circular dichroism at the K edge of nickel and iron. *Physical Review B*, 50 :17820–17829, 1994.
- [78] G.Y. Guo. Iwhat does the K-edge x-ray magnetic circular dichroism spectrum tell us? *Journal of Physics :Condensed Matter*, 8 :L747–L752, 1996.
- [79] G.Y. Guo. Interpretation of x-ray circular dichroism : Multiple-scattering theory approach. *Physical Review B*, 57 :10295–10298, 1998.
- [80] N. Bouldi, N.J. Vollmers, C. G. Delpy-Laplanche, Y. Joly, A. Juhin, Ph. Saintavit, Ch. Brouder, M. Calandra, L. Paulatto, F. Mauri, and U. Gerstmann. X-ray magnetic and natural circular dichroism from first principles : Calculation of K- and L₁-edge spectra. *Physical Review B*, 96 :085123, 2017.
- [81] N. Bouldi, Ph. Saintavit, A. Juhin, L. Nataf, and F. Baudelet. Electronic and magnetic properties of iron hybride under pressure : An experimental and computational study using x-ray absorption spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge. *Physical Review B*, 98 :064430, 2018.
- [82] T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. H elary, F. L’Hermite, R. Ouah es, J. Vaissermann, M. Verdaguer, and P. Veillet. Hexacyanometallates : Molecular precursors for high-spin molecules and high-T_C molecule-based magnets. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 273 :141–151, 1995.
- [83] Michel Verdaguer, Talal Mallah, C. H elary, F. L’Hermite, Philippe Saintavit, Marie-Anne Arrio, D. Babel, Francois Baudelet, Elisabeth Dartyge, and Alain Fontaine. K-edge X-ray magnetic circular dichroism in molecule-based magnets. *Physica B*, 208–209 :765–767, 1995.
- [84] E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, Ch. Cartier dit Moulin, Ph. Saintavit, F. Baudelet, E. Dartyge, P. Veillet, and M. Verdaguer. Synthesis and magnetization of new room-temperature molecule-based magnets : Effect of stoichiometry on local magnetic structure by X-ray magnetic circular dichroism. *Journal of the American Chemical Society*, 120 :11347–11352, 1998.
- [85] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, and F. Villain. Molecules to build solids : High T_C molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 190–192 :1023–1047, 1999.
- [86] J. M. Herrera, A. Bachschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer, and M. Verdaguer. Mixed valency and magnetism in cyanometallates and Prussian blue analogs. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 366 :127–138, 2008.
- [87] J.-D. Cafun, J. Lejeune, J.-P. Iti e, F. Baudelet, and A. Bleuzen. XMCD at the transition metal K-edges as a probe of small pressure-induced structural distortions in Prussian Blue analogs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 :19645–19655, 2013.
- [88] Adama N’Diaye. *XMCD au seuil K des métaux de transition et Analogues du Bleu de Prusse : une nouvelle approche pour la compréhension des signaux*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022.
- [89] A. N’Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, T. Moreno, and A. Bleuzen. A cookbook for the investigation of coordination polymers by transition metal k-edge XMCD. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 :1127–1136, 2021.
- [90] A. Kumar, S.M. Yusuf, and L. Keller. Structural and magnetic properties of Fe[Fe(CN₆)₄·4H₂O]. *Physical Review B*, 71 :054414, 2005.
- [91] M. Atanasov, P. Comba, C.A. Daul, and A. Hauser. DFT-based studies of the Jahn-Teller effect in 3d hexacyanometalates with orbitally degenerate ground states. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 :9145–9163, 2007.
- [92] I.B. Bersuker. Jahn-Teller and psedo-Jahn-Teller effects : From particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. *Chemical Review*, 121 :1463–1512, 2021.
- [93] Giulia Fornasieri, Merwen Aouadi, Pierrick Durand, Eric Rivier e, and Anne Bleuzen. Fully controlled precipitation of photomagnetic CoFe Prussian blue analogue nanoparticles within the ordered mesoporosity of silica monoliths. *Chem. Comm.*, 46 :8061–8063, 2010.
- [94] Pierrick Durand, Giulia Fornasieri, Cédric Baumier, Patricia Beaunier, Dominique Durand, Eric Rivier e, and Anne Bleuzen. Control of stoichiometry, size and morphology of inorganic polymers by template assisted coordination chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 20 :9348–9354, 2010.

- [95] Giulia Fornasieri, Merwen Aouadi, Emilie Delahaye, Patricia Beaunier, Dominique Durand, Eric Rivière, P-A. Albouy, F. Brisset, and Anne Bleuzen. Elaboration of Prussian blue analogue/silica nanocomposites : Towards tailor-made nano-scale electronic devices. *Materials*, 5 :385–403, 2012.
- [96] Emilie Delahaye, Robinson Moulin, Merwen Aouadi, Virgile Trannoy, Patricia Beaunier, Giulia Fornasieri, and Anne Bleuzen. Co²⁺-mesoporous silica monoliths : Tailor-made nanoreactors for confined soft chemistry. *Chemistry - A European Journal*, 21 :16906–16916, 2015.
- [97] Robinson Moulin, Emilie Delahaye, Amélie Bordage, Emiliano Fonda, Jean-Pierre Baltaze, Patricia Beaunier, Eric Rivière, Giulia Fornasieri, and Anne Bleuzen. Ordered mesoporous silica monolith as a versatile platform for the study of magnetic and photomagnetic Prussian Blue Analogues nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017 :1303–1313, 2017.
- [98] Robinson Moulin. *Matrices de silice mésoporeuses pour le développement de nanomatériaux multifonctionnels*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2016.
- [99] V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, and F. Villain. SAMBA : The 4-40keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL. *UVX 2010 EDP Sciences*, pages 41–47, 2011.
- [100] J. Lejeune, J-D. Cafun, G. Fornasieri, J-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, and A. Bleuzen. Microscopic origin for multistability in a photomagnetic CoFe Prussian Blue analogue. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012 :3980–3983, 2012.
- [101] J. Lejeune, J-B. Brubach, P. Roy, and A. Bleuzen. Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian Blue analogues. *Comptes Rendus Chimie*, 17 :534–540, 2014.
- [102] S-I. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, K. Chiba, R. Fujiwara, and H. Tokoro. Cesium ion detection by terahertz light. *Scientific Reports*, 7 :8088, 2017.
- [103] H. Tokoro, A. Namai, M. Yoshikiyo, R. Fujiwara, K. Chiba, and S-I. Ohkoshi. Theoretical prediction of a charge-transfer phase transition. *Scientific Reports*, 8 :63, 2018.
- [104] Virgile Trannoy. *Vers l'élaboration de pistes magnétiques enregistrables : de la molécule au matériau*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2015.
- [105] Virgile Trannoy, Emilie Delahaye, Giulia Fornasieri, Patricia Beaunier, and Anne Bleuzen. Using Prussian blue analogue nanoparticles confined into ordered mesoporous silica monoliths as precursors of oxides. *Comptes Rendus Chimie*, 17 :512–520, 2014.
- [106] Laura Altenchmidt. *Assemblies of magnetic nanoparticles for the development of materials with new properties*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2021.
- [107] P. Glatzel, M. Sikora, and d Fernández-García Smolentsev, G. a. Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy. *Catalysis Today*, 145 :294–299, 2009.
- [108] M.M. Grush, G. Christou, K. Hämmäläinen, and S.P. Cramer. Site-selective XANES and EXAFS : A demonstration with manganese mixtures and mixed-valence compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 117 :5895–5896, 1995.
- [109] P. Glatzel, L. Jacquamet, U. Bergmann, F.M.F. de Groot, and S. P. Cramer. Site-selective EXAFS in mixed-valence compounds using high-resolution fluorescence detection : A study of iron in Prussian Blue. *Inorganic Chemistry*, 41 :3121–3127, 2002.
- [110] T-J. Kühn, W. Caliebe, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, and J. Hormes. Site-selective X-ray absorption spectroscopy of cobalt nanoparticles. *Applied Organometallic Chemistry*, 25 :577–584, 2011.
- [111] N. Leidel, P. Chernev, K.G.V. Havelius, S. Ezzaher, S. Ott, and M. Haumann. Site-selective X-ray spectroscopy on an asymmetric model complex of the [FeFe] hydrogenase active site. *Inorganic Chemistry*, 51 :4546–4559, 2012.
- [112] C. Lambertz, P. Chernev, K. Klingan, N. Leidel, K.G.V. Sigfridsson, T. Happe, and M. Haumann. Electronic and molecular structures of the active-site H-cluster in [FeFe] hydrogenase determined by site-selective X-ray spectroscopy and quantum chemical calculations. *Chemical Science*, 5 :1187–1203, 2014.
- [113] T-J. Kühn and J. Hormes. Site-selective high-resolution X-ray absorption spectroscopy and high-resolution X-ray emission spectroscopy of cobalt nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 53 :8367–8375, 2014.
- [114] V. Trannoy, M. Faustini, D. Grosso, F. Brisset, P. Beaunier, E. Rivière, M. Putero, and A. Bleuzen. Spatially controlled positioning of coordination polymer nanoparticles onto heterogeneous nanostructured surfaces. *Nanoscale*, 9 :5234–5243, 2017.

- [115] J-P. Sutter, V. Béreau, V. Jubault, K. Bretosh, C. Pichon, and C. Duhayon. Magnetic anisotropy of transition metal and lanthanide ions in pentagonal bipyramidal geometry. *Chem. Soc. Rev.*, 51 :3280–3313, 2022.
- [116] S-I. Ohkoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto. Tuning the superexchange couplings in a molecule-based ferromagnet : $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. *Inorganic Chemistry*, 36 :268–269, 1997.
- [117] S-I. Ohkoshi, S. Yorozu, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto. Photoinduced magnetic pole inversion in a ferro-ferrimagnet : $(\text{Fe}_{0.40}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.60}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. *Applied Physics Letters*, 70 :1040–1042, 1997.
- [118] S-I. Ohkoshi and K. Hashimoto. Theoretical treatment of the mixed ferro-ferrimagnets composed of ternary-metal Prussian blue analogs in a paramagnetic region. *Physical Review B*, 60 :12820–12825, 1999.
- [119] S-I. Ohkoshi and K. Hashimoto. Design of a novel magnet exhibiting photoinduced magnetic pole inversion based on molecular field theory. *Journal of the American Chemical Society*, 121 :10591–10597, 1999.
- [120] L. Egan, K. Kamenev, D. Papanikolaou, Y. Takabayashi, and S. Margadonna. Pressure-induced sequential magnetic pole inversion and antiferromagnetic-ferromagnetic crossover in a trimetallic Prussian Blue analogue. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :6034–6035, 2006.
- [121] D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, D. R. Talham, and M. W. Meisel. Tuning the sign of photoinduced changes in magnetization : Spin transitions in the ternary metal Prussian Blue analogue $\text{Na}_\alpha\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_\beta \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the American Chemical Society*, 131 :12927–12936, 2009.
- [122] D. M. Pajerowski, T. Yamamoto, and Y. Einage. Photomagnetic $\text{K}_{0.25}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.25}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.75y}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.75(1-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue analogue solid solutions. *Inorganic Chemistry*, 51 :3648–3655, 2012.
- [123] M. Giorgetti, M. Berrettoni, A. Filipponi, P. J. Kulesza, and R. Marassi. Evidence of four-body contributions in the EXAFS spectrum of $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Chemical Physics Letters*, 275 :108–112, 1997.
- [124] M. Giorgetti and M. Berrettoni. Structure of Fe/Co/Ni hexacyanoferrate as probed by multi edge X-ray absorption spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 47 :6001–6008, 2008.
- [125] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans. Reverse Monte Carlo modeling of thermal disorder in crystalline materials from EXAFS spectra. *Computer Physics Communications*, 183 :1237–1245, 2012.
- [126] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans. An efficient implementation of the reverse Monte Carlo method for EXAFS analysis in crystalline materials. *Journal of Physics : Conference Series*, 430 :012012, 2012.
- [127] J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, and A. Kuzmin. Analysis of extended x-ray absorption structure data from copper tungstate by the reverse Monte Carlo method. *Physica Scripta*, 89 :044006, 2014.
- [128] A. Kuzmin, J. Timoshenko, A. Kalinko, I. Jonane, and A. Anspoks. Treatment of disorder effects in X-ray absorption spectra beyond the conventional approach. *Radiation Physics and Chemistry*, 175 :108112, 2020.
- [129] A. Di Cicco and F. Iesari. Advances in modelling X-ray absorption spectroscopy data using reverse Monte Carlo. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24 :6988–7000, 2022.
- [130] Nadejda Bouldi. *Theory of X-ray circular dichroism and application to materials under pressure*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2017.
- [131] R. Georgiou, C. J. Sahle, D. Sokaras, S. Bernard, U. Bergmann, J-P. Rueff, and L. Bertrand. X-ray Raman Scattering : A hard X-ray probe of complex organic systems. *Chemical Reviews*, 122 :12977–13005, 2022.
- [132] P. Gueriau, J-P. Rueff, S. Bernard, J. A. Kaddissy, S. Goler, C. J. Sahle, D. Sokaras, R. A. Wogelius, P. L. Manning, U. Bergmann, and L. Bertrand. Non-invasive synchrotron-based X-ray Raman Scattering discriminates carbocaceous compounds in ancient and historical materials. *Analytical Chemistry*, 89 :10819–10826, 2017.
- [133] L. J. R. Higgins, C. J. Sahle, M. Balasubramanian, and B. Mishra. X-ray Raman scattering for bulk chemical and structural insight into green carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22 :18435–18446, 2020.
- [134] J. M. Ablett, D. Prieur, D. Céolin, B. Lassalle-Kaiser, B. Lebert, M. Sauvage, Th. Moreno, S. Bac, V. Balédent, A. Ovono, M. Morand, F. Gélebart, A. Shukla, and J-P. Rueff. The GALAXIES inelastic hard x-ray scattering end-station at Synchrotron SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 26 :263–271, 2019.
- [135] S. Huotari, C. J. Sahle, Ch. Henriquet, A. Al-Zein, K. Martel, L. Simonelli, R. Verbeni, H. Gonzalez, M-C. Lagier, C. Ponchut, M. Moretti Sala, M. Krisch, and G. Monaco. A large-solid-angle X-ray Raman scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 24 :521–530, 2017.

Annexes

Amélie BORDAGE

ICMMO, Equipe de Chimie Inorganique

Université Paris Saclay, Bât. Henri Moissan,
17 avenue des sciences, 91400 Orsay

amelie.bordage@universite-paris-saclay.fr
06 67 93 12 89

<https://www.icmmo.universite-paris-saclay.fr/fr/perso/amelie-bordage/>

Née le 22 mars 1984 ; Française ; Mariée, 2 enfants (nés en 2019 et 2021)

Docteur en Science des Matériaux

**Chargée de Recherche (CNRS
Section 14)**

Associée à la ligne ODE (SOLEIL)

Temps partiel (80%) depuis Oct. 2022

Formation initiale

- 2006 – 2009 Doctorat en Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie – Thèse soutenue le 1^{er} décembre 2009
- 2004 – 2006 Master de Science et Technologie, mention "Physique et applications", spécialité "Science des matériaux et Nanoobjets" - Université Pierre et Marie Curie (Paris).
- 2003 – 2004 Licence de Physique fondamentale, Université Pierre et Marie Curie (Paris)
- 2001 – 2003 DEUG Sciences de la Matière, Université du Littoral Côte d'Opale (Calais)
- 2001 Bac scientifique spécialité Physique-Chimie

Expérience en recherche

- Depuis Janv. 2014 **CRCN** à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR CNRS 8182 — Université Paris-Saclay, Orsay, France)
Equipe : Chimie Inorganique (Groupe du Prof. Anne Bleuzen)
- 2013 Postdoctorat à l'Institut Néel (UPR CNRS 2940, Grenoble, France)
 Superviseurs : Jean-Louis Hazemann, Denis Testemale
 Financement : ANR SOUMET (2011)
« Compréhension des mécanismes moléculaires de solubilisation et précipitation dans les fluides supercritiques hydrothermaux par spectroscopie vibrationnelle »
- 2011 – 2012 **Postdoctorat** au Wigner Research Centre for Physics of the Hungarian Academy of Sciences (Budapest, Hongrie)
 Superviseur : György Vankó
 Financement : ERC starting grant (Projet no. 295709)
« Etude par spectroscopie des rayons X (à haute-résolution et/ou résolues en temps) de complexes moléculaires à transition de spin et d'oxydes de métaux de transition – Caractérisation théorique et expérimentale »
- 2010 **Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche** puis vacataire à l'Université Paris-Est Marne la Vallée, au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (Marne la Vallée)
 Superviseuse : Stéphanie Rossano
« Etude des sites d'incorporation d'impuretés de Fe et de Cr dans des gemmes du Minois Gerais (Brésil) par spectroscopie d'absorption des rayons X (Approches expérimentale et théorique) »
- 2006 – 2009 **Thèse de doctorat** en Physique et Chimie des Matériaux, à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (UMR 7590, Paris)
 Directeurs : Christian Brouder, Etienne Balan
« Structure électronique et propriétés spectroscopiques du vanadium dans des matériaux complexes: implications géologiques et technologiques »

Stage de recherche de 2 mois (Janv-Fév. 2008) au Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Université de Pretoria (Afrique du Sud) : « Synthèses de magnétite vanadifère en conditions contrôlées en oxygène »

Bibliométrie

Facteur h : 17

Publications : 40 (dont 2 acceptées et une non-référencée dans *Web of Science*) ; 1 proceeding

Communications (1^{er} auteur) : 8 invitées ; 17 oraux ; 19 posters ; 14 séminaires

Formation continue

2022 Impact de votre encadrement sur le projet de thèse et la relation doctorale (AdocMetis)

2017 Encadrement d'un projet doctoral (AdocMetis)

Prix, ANR, Contrats

- 2021 **Allocation postdoctorale DIM RESPORE**
Size effects and surface properties of photomagnetic PBA nanoparticles unraveled by in-situ synchrotron IR spectroscopy
Projet collaborative avec la ligne AILES (SOLEIL)
Financement RESPORE : 80 000€ ; Durée : 18 mois (Début le 01/07/2021) ; Prolongation de 12 mois financée par SOLEIL
- 2017 **ANR JCJC « MagDiDi »** (no. ANR-17-CE29-0011)
Photomagnétisme et distorsions structurales — Le mystère levé grâce au XMCD dans la gamme des rayons X durs
Financement : 212 427 € ; Durée initiale : 4 ans (Début le 01/01/2018), prolongation de 16 mois (2 congés maternité, crise sanitaire)
- 2010 **Prix de thèse Haüy-Lacroix**, décerné par la Société Française de Minéralogie et Cristallographie (SFMC)

Encadrement et mentorat

- 2020 – 2021 **Mentore** dans le cadre du programme de mentorat « Femmes et Sciences » de l'Université Paris-Saclay
- 2018 – 2022 **Co-encadrante de la thèse de A. N'Diaye** (soutenance prévue en janvier 2022)
Directrice : Prof. Anne Bleuzen
Sujet : De nouveaux développements en spectroscopie d'absorption des rayons X au service de l'innovation : Cas des mémoires moléculaires pour le stockage haute-densité de l'information
Financement : ANR JCJC MagDiDi
- 2014 – Encadrement ponctuel/ciblés des doctorants du groupe
- 2014 – **Encadrement de stagiaires** (3^{ème}, DUT, L3, Magistère 1^{ère} année, M2)

Responsabilités collectives

- 2024 Organisatrice d'un petit déjeuner-débat « Catalyzing diversity in Science » dans le cadre du Global Women Breakfast 2024 (IUPAC)
Subvention obtenue auprès de la SCF Ile de France
- 2015 – **Membre élue du conseil d'unité** de l'ICMMO
Coordinatrice de 3 groupes de travail
2021 – 2023 : Membre du bureau du conseil
2015 – 2021 : Membre de la commission du personnel
- 2018 – Responsable du site web de l'Equipe de Chimie Inorganique
- 2008 – 2009 Représentante élue des doctorants au conseil de l'école doctorale 397 (Physique et Chimie de Matériaux)
- 2006 – 2008 Représentante élue des doctorants au conseil de laboratoire de l'IMPMC

Adhésion et implication dans des sociétés savantes

- 2021 – **S2UO** (Synchrotron SOLEIL Users Organization, anciennement ORGUES)
2023 – *auj.* : Présidente
2021 – 2023 : Vice-présidente
- 2015 – **AFURS** (Association Française des Utilisateurs de Rayonnement Synchrotron)
2023 – *auj.* : Membre du bureau du CA en tant que présidente de S2UO
2016 – *auj.* : Membre du CA
- 2008 – 2023 **SFMC** (Société Française de Minéralogie et Cristallographie)
2016 – 2018 : Membre du CA (*Conseillère scientifique pour les grands instruments*)
2014 – 2015 : Membre du CA (*Trésorière adjointe*)
2016, 2017, 2018 : Présidente du jury des prix de thèse Haüy-Lacroix
- 2018 – IXAS (International X-ray Absorption Society)
- 2015 – 2021 SCF (Société Chimique de France)

Activités d'enseignement

- 2014 – **Membre de jurys de stages** à l'Université Paris-Saclay
- Mai 2014 Cours/TP « Multiplets » à l'école FAME-PLUS (Grenoble)
- 2009 – 2010 Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée (96h)
Mécanique terrestre et céleste (L1, TD), Electromagnétisme (L2, TP), Mécanique des fluides (L2, TP), Cristallographie (L3, TD), Electricité générale (L3, Cours), Structure des matériaux (L3, Cours), Physique du solide (M1, TD)
- 2006 – 2008 Monitorat à l'Université Pierre et Marie Curie (100h)
Mécanique du point (L1, TD et TP)

Annexe 2 : Liste complète des publications scientifiques liées à la thèse et aux postdocs

Ch. Brouder, A. Juhin, A. Bordage, M-A. Arrio. *Site symmetry and crystal symmetry : a spherical tensor analysis*. Journal of Physics : Condensed Matter, 20 :455205 (2008)

A. Juhin, Ch. Brouder, M-A. Arrio, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, E. Balan, A. Bordage, A.P. Seitsonen, G. Calas, S.G. Eeckhout, P. Glatzel. *X-ray linear dichroism in cubic compounds : The case of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$* . Physical Review B, 78 :195103 (2008)

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*. Physical Chemistry and Chemical Physics, 12 :5619-5633 (2010)

A. Bordage, Ch. Brouder, E. Balan, D. Cabaret, A. Juhin, M-A. Arrio, Ph. Sainctavit, G. Calas, P. Glatzel. *Electronic structure and local environment of substitutional V^{3+} in grossular-garnet $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$: K-edge X-ray Absorption Spectroscopy and first-principles modelling*. American Mineralogist, 95 :1161-1171 (2010).

A. Bordage, E. Balan, J.P.R. de Villiers, R. Cromarty, A. Juhin, C. Carvallo, G. Calas, P.V. Sunder Raju, P. Glatzel. *V oxidation state in Fe-Ti oxides by high-energy resolution fluorescence-detected x-ray absorption spectroscopy*. Physics and Chemistry of Minerals, 38 :449-458 (2011)

A. Bordage, S. Rossano, A.H. Horn, Y. Fuchs. *Site partitioning of Cr^{3+} in the trichroic alexandrite $BeAl_2O_4 : Cr^{3+}$ crystal : Contribution from x-ray spectroscopy*. Journal of Physics :Condensed Matter, 24 :225401 (2012)

D. Manuel, D. Cabaret, Ch. Brouder, Ph. Sainctavit, A. Bordage, N. Trcera. *Experimental evidence of thermal fluctuations on the x-ray absorption near-edge structure at the aluminum K edge*. Physical Review B, 85 :224108 (2012)

K. Haldrup, G. Vankó, W. Gawelda, A. Galler, G. Doumy, A.M. March, E.P. Kanter, A. Bordage, A. Dohn, T.B. van Driel, K.S. Kjær, H.T. Lemke, S.E. Canton, J. Uhlig, V. Sundström, L. Young, S.H. Southworth, M.M. Nielsen, Ch. Bressler. *Guest-host interactions investigated by time-resolved x-ray spectroscopies and scattering at MHz rates : Solvation dynamics and photoinduced spin transition in aqueous $Fe(bipy)_3^{2+}$* . Journal of Physical Chemistry A, 116 :9878-9887 (2012)

S. Canton, X. Zhang, J. Zhang, T.B. van Driel, K.S. Kjær, K. Haldrup, P. Chabera, T. Harlang, K. Suarez-Alcantara, Y. Liu, J. Pérez, A. Bordage, M. Pápai, G. Vankó, G. Jennings, C.A. Kurtz, M. Rovezzi, P. Glatzel, G. Smolentsev, J. Uhlig, A.O. Dohn, M. Christensen, A. Galler, W. Gawelda, Ch. Bressler, H.T. Lemke, K.B. Møller, M.M. Nielsen, R. Lomoth, K. Wärnmark, V. Sundström. *Towards highlighting the ultrafast electron transfer dynamics at the optically dark sites of photocatalysts*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4 :1972-1976 (2013)

G. Vankó, A. Bordage, P. Glatzel, E. Gallo, M. Rovezzi, W. Gawelda, A. Galler, Ch. Bressler, G. Doumy, A.M. March, E.P. Kanter, L. Young, S.H. Southworth, S.E. Canton, J. Uhlig, G. Smolentsev, V. Sundström, K. Haldrup, T.B. van Driel, M.M. Nielsen, K.S. Kjær, H.T. Lemke. *Spin-state studies with XES and RIXS : From static to ultrafast*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 188 :166-171 (2013)

A. Bordage, M. Pápai, N. Sas, J. Szlachetko, M. Nachtegaal, G. Vankó. *On the sensitivity of hard X-ray spectroscopies to the chemical state of Br*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15 :11088-11098 (2013)

S.E. Canton, X. Zhang, Y. Liu, J. Zhang, M. Pápai, A. Corani, A.L. Smeigh, G. Smolentsev, K. Attenkoffer, G. Jennings, C.A. Kurtz, F. Li, T. Harlang, D. Vithanage, P. Chabera, A. Bordage, L. Sun, S. Ott, K. Wärnmark, V. Sundström. *Watching the dynamics of electrons and atoms at work in solar energy conversion*. Faraday Discussions, 185 :51-68 (2015)

S.E. Canton, K.S. Kjær, G. Vankó, T.B. van Driel, S. Adachi, A. Bordage, Ch. Bressler, P. Chabera, M. Christensen, A.O. Dohn, A. Galler, W. Gawelda, D. Gosztola, K. Haldrup, T. Harlang, Y. Liu, K.B. Møller, Z. Németh, S. Nozawa, M. Pápai, To. Sato, Ta. Sato, K. Suarez-Alcantara, T. Togashi, K. Tono, J. Uhlig, D.A. Vithanage, K. Wärnmark, M. Yabashi, J. Zhang, V. Sundström, M.M. Nielsen. *Visualizing the non-equilibrium dynamics of photoinduced intramolecular electron transfer with femtosecond X-ray pulses*. Nature Communications, 6 :6359 (2015)

G. Vankó, A. Bordage, M. Pápai, K. Haldrup, P. Glatzel, A.M. March, G. Doumy, A. Britz, A. Galler, T. ASsefa, D. Cabaret, A. Juhin, T.B. van Driel, K.S. Kjær, A.O. Dohn, K.B. Møller, H.T. Lemke, E. Gallo, M.

- Rovezzi, Z. Németh, E. Rozsályi, T. Rozgonyi, J. Uhlig, V. Sundström, M.M. Nielsen, L. Young, S.H. Southworth, Ch. Bressler, W. Gawelda. *Detailed characterization of a nanosecond-lived excited state : X-ray and theoretical investigation of the quintet state in photoexcited $[Fe(terpy)_2]^{2+}$* . The Journal of Physical Chemistry C, 119 :5888-5902 (2015)
- M. Louvel, A. Bordage, D. Testemale, L. Zhou, J. Mavrogenes. *Hydrothermal controls on the genesis of REE deposits : Insights from an in situ XAS study of Yb solubility and speciation in high temperature fluids ($T < 400^\circ C$)*. Chemical Geology, 417 :228-237 (2015)
- M. Louvel, A. Bordage, C. Da Silva-Cadoux, D. Testemale, E. Lahera, W. Del Net, O. Geaymond, J. Dubessy, R. Argoud, J-L. Hazemann. *A high-pressure high-temperature setup for in situ Raman spectroscopy of supercritical fluids*. Journal of Molecular Liquids, 205 :54-60 (2015)
- R. Nemausat, D. Cabaret, C. Gervais, Ch. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, I. Errea, F. Mauri. *Phonon effects on x-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies*. Physical Review B, 92 :144310 (2015)
- K. Haldrup, W. Gawelda, R. Abela, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, A. Bordage, M. Cammarata, S.E. Canton, A.O. Dohn, T.B. van Driel, D.M. Fritz, A. Galler, P. Glatzel, T. Harlang, K.S. Kjær, H.T. Lemke, K.B. Møller, Z. Németh ; M. Pápai, N. Sas, J. Uhlig, D. Zhu, G. Vankó, V. Sundström, M.M. Nielsen, Ch. Bressler. *Observing solvation dynamics with simultaneous femtosecond X-ray emission spectroscopy and X-ray scattering*. Journal of Physical Chemistry B, 120 :1158-1168 (2016)
- M. Louvel, A. Bordage, B. Tripoli, D. Testemale, J-L. Hazemann, J. Mavrogenes. *Effect of S on the aqueous and gaseous transport of Cu in porphyry and epithermal systems : Constraints from in situ XAS measurements up to $600^\circ C$ and 300 bars*. Chemical Geology, 466 : 500-511 (2017)
- M. Basire, F. Mouhaut, G. Fraux, A. Bordage, J-L. Hazemann, M. Louvel, R. Spezia, S. Bonella, R. Vuilleumier. *Fermi resonance in CO_2 : Mode assignment and quantum nuclear effects from first principles molecular dynamics*. The Journal of Chemical Physics, 146 :134102 (2017)
- R. Nemausat, C. Gervais, Ch. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, C. Coelho-Diogo, P. Florian, A. Rakhmatullin, I. Errea, L. Paulatto, M. Lazzeri, D. Cabaret. *Temperature dependence of X-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies : probing quantum vibrations of light elements in oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 19 : 6246-6256 (2017)

Annexe 3 : Liste des publications scientifiques du poste CNRS

- A. Bordage, V. Trannoy, O. Proux, H. Vitoux, R. Moulin, A. Bleuzen. *In situ site-selective transition metal K-edge XAS : a powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds*. Physical Chemistry Chemical Physics, 17 :17260-17265 (2015)
- A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, A. Bleuzen. *Investigation of Prussian Blue analogues by XMCD at the K-edge of transition metals*. Journal of Physics : Conference series, 712 : 012109 (2016)
- R. Moulin, E. Delahaye, A. Bordage, E. Fonda, J-P. Baltaze, P. Beaunier, E. Rivière, G. Fornasieri, A. Bleuzen. *Ordered mesoporous silica monoliths as a versatile platform for the study of magnetic and photomagnetic Prussian Blue analogue nanoparticles*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2017 : 1303-1313 (2017)
- G. Fornasieri, A. Bordage, A. Bleuzen. *Magnetism and photomagnetism of Prussian Blue analogue nanoparticles embedded in porous metal oxide ordered nanostructures*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018 : 259-271 (2018)
- S.F. Jafri, M-A. Arrio, A. Bordage, R. Moulin, A. Juhin, Ch. Cartier dit Moulin, E. Otero, Ph. Ohresser, A. Bleuzen, Ph. Sainctavit. *Weak ferromagnetic interaction at the surface of the ferrimagnetic $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ photoexcited state*. Inorganic Chemistry, 57 : 761-7619 (2018)
- V. Trannoy, L. Altenschmidt, G. Fornasieri, A. Bordage, E. Rivière, P. Beaunier, A. Bleuzen. *Transforming a diamagnetic ordered mesoporous silica monolith into a light permanent magnet at room temperature through multi-scale control of the magnetic properties*. ChemNanoMat, 4 : 1254-1261 (2018)
- A. Bordage, R. Moulin, E. Fonda, G. Fornasieri, E. Rivière, A. Bleuzen. *Evidence of the core-shell structure of (photo)magnetic CoFe Prussian Blue Analogue nanoparticles and peculiar behavior of the surface species*. Journal of the American Chemical Society, 140 : 10332-10343 (2018)

V. Trannoy, A. Bordage, J. Dezalay, R. Saint Martin, E. Rivière, P. Beaunier, C. Baumier, C. La Fontaine, G. Fornasieri, A. Bleuzen. *Towards the synthesis of mixed oxides with controlled stoichiometry from Prussian Blue analogues*. CrystEngComm, 21 : 3634-3643 (2019)

A. Bordage, A. Bleuzen. *Influence of the number of alkali cation on the photo-induced $Co^{III}Fe^{II} - Co^{II}Fe^{III}$ charge transfer in Cs_xCoFe PBAs — A Co K-edge XANES study*. Radiation Physics and Chemistry, 175 : 108143 (2020)

A. Bleuzen, M. Goncalves, L. Altenschmidt, G. Fornasieri, A. Bordage, E. Rivière. *(Photo)magnetism in 5 nm nanocrystals of the alkali cation free-CoFe Prussian blue analogue embedded in a silica matrix*. Chem2, 2020 : 1-4 (2020)

A. N'Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, T. Moreno, A. Bleuzen. *A cookbook for the investigation of coordination polymers by transition metal K-edge XMCD*. Journal of Synchrotron Radiation, 28 : 1127-1136 (2021)

A. N'Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, E. Rivière, A. Bleuzen. *Towards quantitative magnetic information from transition metal K-edge XMCD of Prussian Blue analogs*. Inorganic Chemistry, 61 : 6326-6336 (2022)

A. Bordage, A. N'Diaye, A. Bleuzen. *Prussian Blue analogs and transition metal K-edge XMCD : A longstanding friendship*. Comptes Rendus Chimie, 25 : 281-288(2022)

A. N'Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, E. Rivière, A. Bleuzen. *Interplay between transition metal K-edge XMCD and magnetism in Prussian Blue analogs*. ACS Omega, 7 : 36366-36378 (2022)

L. Altenschmidt, P. Beaunier, E. Rivière, G. Fornasieri, A. Bordage, A. Bleuzen. *Co, Fe and CoFe oxide nanoparticle assemblies within an ordered silica matrix : effects of the metal ions and synthesis pathway on the microstructure and magnetic properties*. The European Physical Journal Special Topics, 231 : 4233-4244 (2022)

L. Altenschmidt, P. Beaunier, A. Bordage, E. Rivière, G. Fornasieri, A. Bleuzen. *Simple fabrication of ε - Fe_2O_3 nanoparticles-containing silica monoliths with enhanced coercivity*. ChemNanoMat, 9 : e202200469 (2023)

G. Balthazar, A. Bordage, G. Fornasieri, L. Altenschmidt, A. Zitolo, A. Bleuzen. *A peculiar photo-induced transformation exalted in nanometric size CoFe Prussian Blue analogs*. ChemPhotoChem e202300102 (2023)

A. N'Diaye, A. Bordage, L. Nataf, F. Baudelet, E. Rivière, A. Bleuzen. *Interplays between transition metal K-edge XMCD, slight structural distortions and magnetism in a series of trimetallic $(Co_xNi_{1-x})_4[Fe(CN)_6]_{3/8}$ Prussian Blue analogs*. Physical Chemistry Chemical Physics (Accepted)

M. Dronova, L. Altenschmidt, A. Bordage, J-B. Brubach, M. Verseils, G. Balthazar, P. Roy, A. Bleuzen. *Interactions between alkali cations and cyanide-bridged network in $A_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}$ Prussian blue analogues revealed by far-infrared spectroscopy*. Materials Advances (Accepted)

Annexe 4 : Travaux annexes (mais qui impactent...)

