



HAL
open science

XMCD au seuil K des métaux de transition et Analogues du Bleu de Prusse : une nouvelle approche pour la compréhension des signaux

Adama N'Diaye

► **To cite this version:**

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. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF008 . tel-03666953

HAL Id: tel-03666953

<https://theses.hal.science/tel-03666953v1>

Submitted on 13 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

XMCD au seuil K des métaux de transition et Analogues du Bleu de Prusse : une nouvelle approche pour la compréhension des signaux

*XMCD at the K-edge of transition metals and Prussian Blue Analogs: a
new approach for the understanding of the signals*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et
Biosystème (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **ICMMO (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction d'**Anne BLEUZEN**, professeure et le co-encadrement d'**Amélie BORDAGE**, chargée de Recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 11 Février 2022, par

Adama N'DIAYE

Composition du Jury

Valérie BRIOIS Directrice de recherche CNRS, Synchrotron SOLEIL	Présidente
Amélie JUHIN Directrice de recherche CNRS, Sorbonne Université	Rapporteuse & Examinatrice
Christophe Cartier dit MOULIN Directeur de recherche CNRS, Sorbonne Université	Rapporteur & Examineur
Céline PICHON Chargée de recherche CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination	Examinatrice
Jean-Louis HAZEMANN Directeur de recherche CNRS, Université Grenoble Alpes	Examineur
Anne BLEUZEN Professeure, Université Paris-Saclay	Directrice de thèse

Titre : XMCD au seuil K des métaux de transition et Analogues du Bleu de Prusse : une nouvelle approche pour la compréhension des signaux

Mots clés : XMCD au seuil K des métaux de transition ; Analogues du Bleu de Prusse, Caractérisations macroscopiques et locales ; Approche expérimentale ; Rayonnement synchrotron

Résumé : Les informations contenues dans les signaux de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) au seuil K des métaux de transition ne sont pas bien comprises. L'objectif de la thèse consiste donc à identifier et démêler les effets physiques contenus dans ces signaux grâce à une approche expérimentale originale basée sur l'utilisation des analogues du Bleu de Prusse (ABP) comme composés-modèles. Deux séries, où on a fait varier la nature de l'ion divalent A^{2+} ($A = \text{Mn, Fe, Ni, Co, Cu}$) et la nature de l'entité $[\text{B}(\text{CN})_6]$ ($\text{B} = \text{Cr ou Fe}$), sont étudiées dans cette thèse. Le changement des ions A^{2+} et B^{3+} permet de varier le nombre d'électrons tout en gardant une même structure. Un couplage entre des techniques de caractérisation au laboratoire et sur synchrotron a permis de caractériser les propriétés structurales (à l'échelle macroscopique et locale), électroniques et magnétiques de chaque ABP modèle. Les signaux XMCD ont été enregistrés pour chaque ABP au seuil K de A et B sur la ligne ODE (Synchrotron SOLEIL).

Une première étape de l'étude a consisté à (i) optimiser le procédé de normalisation des signaux et à (ii) définir les conditions de mesures des signaux XMCD (température, champ magnétique...) en étudiant l'impact des paramètres externes sur les signaux. Ensuite, pour chaque signal XMCD mesuré, la forme, le

signe et l'intensité de la contribution principale ont été analysés. Cela a permis d'établir pour la première fois des expressions reliant l'intensité ou l'aire du signal aux paramètres magnétiques macroscopiques, notamment les nombres quantiques de spin des deux métaux de transition. Les résultats confirment aussi que le signe des signaux est relié à la direction des moments magnétiques (alignés par le champ magnétique externe). La forme dépend, elle, du remplissage des orbitales 3d.

L'ensemble de l'étude confirme que les ABPs sont particulièrement bien adaptés pour comprendre les informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition. Elle apporte aussi une meilleure compréhension de cette spectroscopie qui, pour les ABPs, donne des informations fines sur la structure locale des deux métaux de transition et leurs propriétés. Ces résultats vont maintenant permettre de mettre au point une nouvelle méthodologie basée sur le XMCD au seuil K des métaux de transition pour quantifier de faibles distorsions structurales, outil qui ouvrira de nouvelles perspectives pour toutes les communautés étudiant la relation entre propriétés magnétiques et structure fine des matériaux.

Title : XMCD at the K-edge of transition metals and Prussian Blue Analogs : a new approach for the understanding of the signals

Keywords : Transition metal K-edge XMCD ; Prussian Blue Analogues ; Macroscopic and local characterizations ; Experimental approach ; Synchrotron radiation

Abstract : The information contained in transition metals K-edge X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) signal is not well understood. The objective of the thesis is to identify and disentangle the physical effects contained in these signals thanks to an original experimental approach based on the use of Prussian Blue Analogs (PBA) as model compounds. Two series, where we varied the nature of the A^{2+} divalent ion ($A = \text{Mn, Fe, Ni, Co, Cu}$) and the nature of the $[B(\text{CN})_6]$ entity ($B = \text{Cr ou Fe}$), are studied in this thesis. Changing the A^{2+} and B^{3+} ions makes it possible to vary the number of electrons while keeping the same structure. The coupling of laboratory and synchrotron characterization techniques made it possible to characterize the structural (at macroscopic and local scale), electronic and magnetic properties of each model PBA. The XMCD signals were recorded for each PBA at the A and B K-edges on the ODE beamline (Synchrotron SOLEIL).

A first stage of the study consisted in (i) optimizing the process of the signal normalization and (ii) defining the measurements conditions of the XMCD signals (temperature, magnetic field, etc...) by studying the impact of external parameters on the signals. Then, for

each recorded XMCD signal, the shape, sign and intensity of the main contribution were analyzed. This made it possible, for the first time, to establish expressions relating the intensity or area of the signals to macroscopic magnetic parameters, especially the quantum spin numbers of the two transition metals. The results also confirm that the sign of the signals is related to the direction of the magnetic moments (aligned by the external magnetic field). The shape depends on the filling of $3d$ orbitals.

This entire study confirms that PBA are particularly well suited for understanding the information contained in the XMCD signals at the transition metals K-edges. It also provides a better understanding of this spectroscopy which, for PBA, gives detailed information on the local structure of the two transition metals and on their properties. The results will now allow the development of a new methodology based on the transition metals K-edge XMCD to quantify small distortions, a tool that will open up new perspectives for all communities studying the relationship between the magnetic properties and the fine structure of materials.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de chimie Moléculaire et de Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'université Paris-Saclay, sous la direction de Anne Bleuzen et Amélie Bordage. Je les remercie très chaleureusement pour m'avoir accueilli et avoir travaillé ensemble dans la bonne organisation de mes travaux de thèse. Merci pour les conseils, les idées précises et les encouragements. J'en profite pour remercier David Aitken pour m'avoir offert l'hospitalité au sein de l'ICMMO, et merci à Talal Mallah puis Ally Aukauloo pour m'avoir accueilli dans l'Equipe de Chimie Inorganique.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger et de porter intérêt à ce travail. Je tiens à remercier Amélie Juhin et Christophe Cartier dit Moulin d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie à nouveau Amélie Juhin pour avoir accepté de suivre l'évolution de cette thèse à chaque fin d'année, ainsi que pour les conseils avisés et pertinents qu'elle m'a donnés dans le cadre de comité de suivi de thèse.

Je ne manque pas de remercier le projet ANR MagDIDi pour les moyens matériels et financiers de cette thèse.

Une pensée toute particulière à François Baudalet, à qui je rends un vibrant hommage et dont je salue la mémoire, et à Lucie Nataf pour les discussions scientifiques sur le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X et aussi les différentes aventures passionnantes dans la réalisation des expériences. Sans oublier Jean Coquet pour sa disponibilité dans la préparation des expériences.

Il est également évident de remercier les nombreux collaborateurs extérieurs des lignes synchrotron, Aline Ramos et Mauro Rovezzi de FAME-UHD à l'ESRF et Emiliano Fonda de SAMBA à SOLEIL, avec qui j'ai partagé de nombreuses heures de faisceau.

Je remercie l'ensemble des personnes de l'ICMMO pour l'atmosphère de travail agréable, en particulier Éric Rivière pour les mesures SQUID, Romuald Saint-Martin pour la diffraction des rayons X sur poudre et bien évidemment François Brisset pour les mesures EDX. Et à toi Laura Altenschmidt pour la synthèse des ABPs et les échanges tout au long de cette thèse.

Je voudrais remercier tous les membres du laboratoire et tous les stagiaires qui sont passés par le groupe pendant mon séjour à l'ECI.

Enfin, je remercie ma famille : mes parents et mon cousin Mamadou N'Diaye, mon oncle, ma tante pour leur soutien et leur attention perpétuelle.

Table des matières

Table des matières

Introduction.....	15
I Chapitre I.....	17
I.1 Les Analogues du Bleu de Prusse.....	19
I.1.1 Présentation générale.....	19
I.1.2 Structure.....	19
I.1.3 Propriétés photomagnétiques.....	21
I.1.4 Questions en suspens pour comprendre et contrôler ces propriétés photomagnétiques.....	24
I.2 Le XMCD au seuil K des métaux de transition.....	26
I.2.1 Principe et apport de cette spectroscopie.....	26
I.2.2 Etude des ABPs par XMCD dans la littérature.....	28
I.1 Objectifs de la thèse et approche choisie.....	31
I Chapitre II.....	33
II.1 Synthèse et caractérisations macroscopiques d'Analogues du Bleu de Prusse.....	35
II.1.1 Synthèse des ABPs.....	35
II.1.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre.....	38
II.1.3 Caractérisation magnétiques par magnétométrie SQUID.....	41
II.1.4 Autres caractérisations.....	43
II.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K des métaux de transition.....	45
II.2.1 Principe général.....	45
II.2.2 Description d'un spectre.....	46
II.2.3 Interprétation générale du spectre XANES d'un ABP au seuil K du	

métal de transition.....	48
II.2.4 Mesures en transmission sur la ligne SAMBA.....	49
II.2.4 Mesures de spectres HERDF-XANES sur la ligne FAME-UHD.....	50
II.3 Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K des métaux transition.....	53
II.3.1 Dispositif expérimental de la ligne ODE pour l'enregistrement des signaux XMCD	54
II.3.2 Normalisation des signaux XMCD.....	57
II.3.3 Effets des paramètres extérieurs sur le signal XMCD.....	59
II.3.4 Conditions de mesures et protocole expérimental retenus.....	63
III Chapitre III.....	65
III.1 Caractérisation macroscopique de la série AFe.....	67
III.1.1 Composition chimique.....	67
III.1.2 Structure.....	67
III.1.3 Propriétés vibrationnelles de la liaison A—NC—Fe.....	69
III.1.4 Propriétés magnétiques.....	71
III.2 Caractérisation locale de la série AFe par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	76
III.2.1 Spéciation du fer.....	76
III.2.2 Spéciation de A.....	79
III.3 Caractérisation macroscopique de la série ACr.....	80
III.3.1 Composition chimique.....	80
III.3.2 Structure.....	81
III.3.3 Propriétés vibrationnelles de la liaison A—NC—Cr.....	82
III.3.4 Propriétés magnétiques.....	84

III.4	Caractérisation locale de la série ACr par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	89
III.4.1	Spéciation du chrome.....	89
III.4.2	Spéciation de A.....	89
III.3	Conclusion.....	92
IV	Chapitre IV	95
IV.1	Signaux XMCD au seuil de A : Résultats.....	97
IV.1.1	Description générale des signaux.....	97
IV.1.2	Attribution et description détaillée de la contribution principale (pic δ)	98
IV.1.3	Attribution et description détaillée des deux contributions à basse énergie (pics α et β).....	99
IV.2	Informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K de A	100
IV.2.1	Forme des signaux XMCD.....	100
IV.2.2	Signe des signaux XMCD.....	102
IV.2.3	Intensité des signaux XMCD.....	103
IV.2.4	Aire sous le pic des signaux XMCD.....	105
IV.2.5	Informations magnétiques tirées des signaux XMCD.....	107
IV.2.6	Le cas particulier de MnFe.....	108
IV.3	Signaux XMCD au seuil de Fe et Cr : Résultats.....	109
IV.3.1	Description générale des signaux.....	109
IV.3.2	Attribution des contributions.....	110
IV.3.2	Description détaillée des contributions.....	111
IV.4	Informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K de Fe et Cr...	113
IV.4.1	Forme de la contribution principale.....	113

IV.4.1	Intensité de la contribution principale.....	113
IV.5	Discussion.....	115
IV.5.1	Expression de l'intensité de la contribution principale du signal XMCD dans les ABPs.....	115
IV.5.2	Discussion sur les termes décrivant l'intensité de la contribution principale.....	116
IV.5.3	Signaux XMCD dans le pré-seuil et distorsions structurales.....	117
IV.6	Conclusion.....	119
V	Conclusion générale et perspectives.....	121
	Références.....	125
	Annexes.....	133
Annexe 1	ABPs trimétalliques NiCoFe et NiCrFe.....	135
A1.1	Synthèse des ABPs trimétalliques.....	135
A1.2	Diffraction des rayons X.....	135
Annexe 2	Série Cs_xCuFe.....	137
A2.1	Protocole expérimental.....	137
A2.2	Diffraction des rayons X sur poudre.....	137
A2.3	Magnétométrie SQUID pour les ABPs Cs _x CuFe.....	139
A2.4	XAS aux seuil K du Fe et du Cu.....	139
Annexe 3	Aire sous le pic des signaux XMCD au seuil de A.....	141
Annexe 4	Valeur des intensités et aires des signaux pour les séries AFe et ACr au seuil de A et de B.....	141
Annexe 5	Publication.....	142

Introduction

Introduction

Les demandes en terme de stockage de données sont en augmentation depuis maintenant plus de 60 ans. Les bandes magnétiques sont des outils satisfaisants en termes de durée de conservation des données. Les disques durs permettent, eux, une écriture et une lecture toujours magnétiques beaucoup plus rapides. La réduction de la taille des particules a permis de repousser de plus en plus la capacité de stockage. Toutefois, la réduction en taille des particules magnétiques se heurte à l'effet « super- paramagnétique¹ ». Pour s'affranchir de ce problème, une mutation technologique est nécessaire et le stockage de l'information à l'échelle moléculaire est une voie pertinente à explorer.

Ainsi, plusieurs études ont été menées au cours des dernières décennies pour une utilisation de systèmes moléculaires tels que les analogues du bleu de Prusse (ABPs) comme matériau pour ce stockage haute densité de l'information. Les ABPs sont des polymères de coordination formés d'enchaînements A—NC—B, où A et B sont des métaux de transition. Grâce à leur composition chimique modulable, ils possèdent une grande versatilité chimique et présentent donc de multiples propriétés. La plus pertinente pour le stockage de l'information a été observée par l'équipe d'Hashimoto, qui a mis en évidence un effet photomagnétique dans l'ABP $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ [1]. La lumière apparaît ici comme un stimulus prometteur pour contrôler des propriétés physiques bistables à l'échelle moléculaire avec des temps d'adressage très courts. Cependant, la gamme de températures sur laquelle l'état métastable peut être piégé n'est pas assez élevée ($T < 150$ K) dans le cas des ABPs pour envisager leur utilisation dans un dispositif de stockage de l'information à température ambiante [2].

Un prérequis pour transformer les ABPs en matériau est donc de transférer à température ambiante la température à laquelle ces propriétés photomagnétiques sont observées. Il s'avère que l'un des paramètres clés pour ajuster ces propriétés photomagnétiques dans les ABPs est une distorsion structurale de l'enchaînement A—NC—B. Étant donné que cette distorsion est faible et difficilement quantifiable par des techniques de caractérisation structurale classiques, l'objectif de cette thèse est de développer une nouvelle sonde et/ou une nouvelle méthodologie fondée sur une technique déjà existante pour les quantifier.

Les travaux antérieurs de notre équipe de recherche ont montré que le dichroïsme

¹ C'est un comportement dans les matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de taille nanométrique. Une agitation thermique suffit à renverser l'aimantation de façon spontanée lorsqu'une taille critique est atteinte.

magnétique circulaire des rayons X (XMCD) au seuil K des métaux de transition est une technique sensible à de faibles distorsions structurales. En effet, cette technique sonde les états vides $4p$ via les transitions $1s \rightarrow 4p$. Le caractère délocalisé des orbitales $4p$ sondées rend le XMCD au seuil K potentiellement sensible à l'environnement de l'atome absorbeur. Une étude sous pression menée sur les ABPs de la série $Y_xNi_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$ (avec $x=0,1,2$ pour $Y=Cs$ et $x=2$ pour $Y=Rb$) [3] a ainsi montré une variation importante de l'intensité du pic principal du signal XMCD aux seuils K du Ni et du Fe en fonction de la pression appliquée, cette pression ayant permis d'induire de faibles distorsions structurales. Néanmoins, les informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition ne sont pas complètement comprises.

Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse était d'utiliser les ABPs comme composés modèles pour mieux comprendre les informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition, dans le but d'utiliser ensuite cette technique pour quantifier de faibles distorsions structurales et de mieux comprendre les propriétés photomagnétiques présentées par certains ABPs.

Ce manuscrit comporte 4 chapitres.

Le chapitre I présente une bibliographie succincte sur la problématique de cette thèse. Après une présentation des ABPs et de leurs propriétés photomagnétiques, le principe du XMCD au seuil K des métaux de transition et les principaux résultats obtenus sur les ABPs grâce au XMCD est présenté.

Le chapitre II présente les méthodes expérimentales utilisées, c'est-à-dire la synthèse des ABPs bimétalliques utilisés comme composés-modèles et les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre au laboratoire et sur synchrotron. L'optimisation des conditions de mesures des signaux XMCD sur ODE est présentée en détail, à travers l'étude de l'effet des paramètres extérieurs (température, champ magnétique) sur l'intensité des signaux. La procédure de normalisation des signaux mise au point pendant cette thèse est aussi présentée.

Le chapitre III porte sur la caractérisation des ABPs modèles par leur étude couplée au laboratoire et par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K des métaux de transition. Cela nous a permis de confirmer la stœchiométrie et la structure cristallographique des ABPs synthétisés, de déterminer leurs propriétés magnétiques macroscopiques, et d'obtenir des informations à l'échelle locale sur la structure et la symétrie locale des deux métaux de transition.

Le chapitre IV présente l'ensemble de l'étude des ABPs modèles par XMCD au seuil K des métaux de transition. Les signaux sont décrits et des paramètres quantitatifs et qualitatifs en sont extraits (forme, signe, intensité de la contribution principale du signal). Des expressions reliant l'intensité du signal aux paramètres magnétiques macroscopiques sont proposées.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Les Analogues du Bleu de Prusse

Dans ce paragraphe, je présente succinctement les Analogues du Bleu de Prusse (ABP) ainsi que leur structure et leurs propriétés photomagnétiques.

I.1.1 Présentation générale

Le Bleu de Prusse a été découvert en 1704 par Diesbach et il est considéré comme le premier composé de coordination. Le Bleu de Prusse est un pigment bleu foncé obtenu à partir de sang de bœuf chauffé en milieu basique [4]. Diesbach préparait des pigments laqués à partir d'acide carminique, de sulfure de fer et de potasse. Un jour, à court de potasse, il emprunta à son collègue Dippel une potasse contaminée avec de l'hexacyanoferrate, et réalisa à sa grande surprise un précipité d'un nouveau bleu profond. Initialement, ce pigment était connu sous le nom de « bleu de Berlin » mais porta différents noms au fil du temps en fonction de ses applications, et c'est au XIX^{ème} siècle qu'on lui conféra son nom définitif de « Bleu de Prusse ».

Le Bleu de Prusse est synthétisé par addition d'une solution aqueuse d'hexacyanoferrate(II) de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ à une solution aqueuse d'un sel de nitrate de fer(III) $Fe(NO_3)_3$. Il a pour formule chimique $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ($n=14-16$). Il est aujourd'hui le composé-parent de toute une famille de composés de coordination appelé Analogues du Bleu de Prusse (ABP), obtenue en remplaçant dans le processus de synthèse les ions Fe^{II} et Fe^{III} par d'autres cations métalliques appartenant le plus souvent à la première série des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments [2,3]. Le protocole de synthèse des ABPs, qui ont une formule chimique générale $A_p[B(CN)_6]_q \cdot nH_2O$ ($A, B =$ métal de transition), est décrit dans le chapitre suivant. Il est également possible d'insérer dans sa structure des cations alcalins (Y) de nature et quantité variables, et l'ABP a dans ce cas une formule chimique générale $Y_x A_p [B(CN)_6]_{(q+x/p)} \cdot nH_2O$ ($x=0-4$). Les propriétés physiques et chimiques d'un ABP dépendent de sa composition chimique et de sa stœchiométrie, qui peuvent être ajustées grâce à différents paramètres :

- la nature du métal de transition A,
- la nature du métal de transition B,
- le rapport q/p , et
- la nature du cation alcalin Y^+ et sa quantité x .

I.1.2 Structure

Les ABPs sont des polymères de coordination basés sur un enchaînement $A-NC-B$ qui se répète dans les trois directions de l'espace pour former un réseau tridimensionnel. Leur structure a été déterminée par diffraction des rayons X par Lüdi et Güdel [7], qui ont montré que la structure formée est du type cubique avec un mode de réseau à Faces Centrées (CFC),

dans le groupe d'espace Fm-3m. Les cations métalliques A occupent les positions (1/2,1/2,1/2) et les cations métalliques B occupent les positions (0,0,0).

Selon le rapport q/p , le réseau bimétallique peut présenter des lacunes en entités $[B(CN)_6]^{p-}$ afin d'assurer l'électroneutralité du composé [7]. Pour les ABPs dont le rapport q/p vaut 1, comme par exemple l'ABP $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot nH_2O$ (appelé Vert de Berlin), il n'y a pas de lacunes en entités $[B^{III}(CN)_6]^{3-}$ (Figure I.1a). Pour les cas où le rapport q/p est inférieur à 1, la présence de lacunes en entité $[B(CN)_6]^{p-}$ est compensée par la présence de molécules d'eau liées au cation métallique A (Figure I.1b et c). La présence de cations alcalins dans l'ABP entraîne l'insertion d'entités $[B(CN)_6]^{p-}$ supplémentaires et une diminution du nombre de molécules d'eau liées au cation métallique A. La Figure I.1c représente ainsi un ABP avec 2 cations alcalins par maille et donc encore quelques lacunes, et la Figure I.1d un ABP avec 4 cations alcalins par maille sans lacune. Pour les travaux de cette thèse, tous les ABPs possèdent un rapport $q/p = 2/3$ (Figure I.1b).

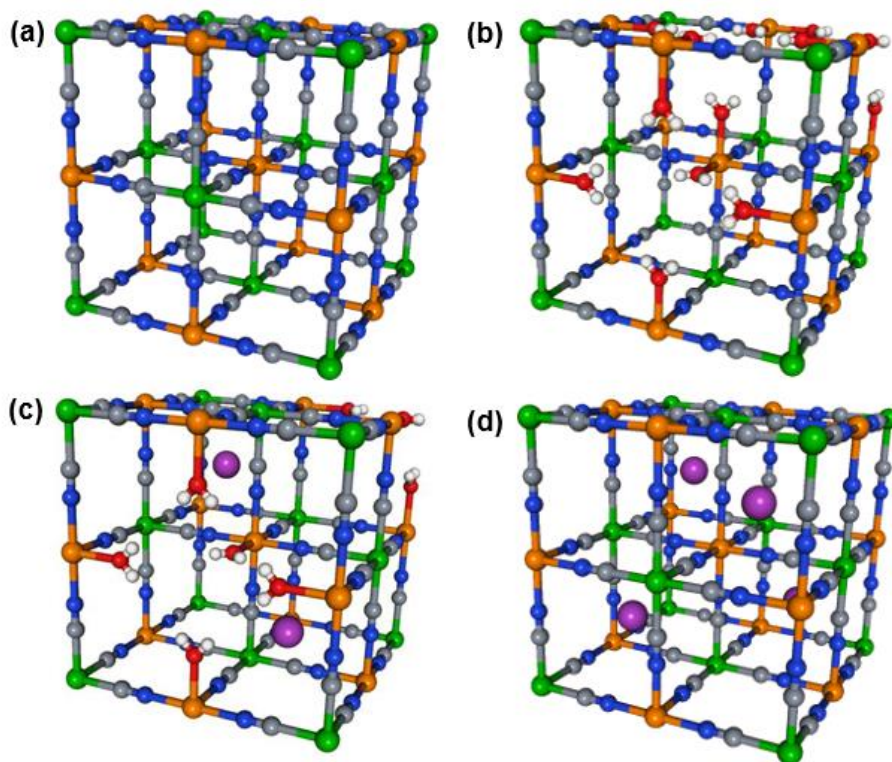


Figure I.1. Représentation de la maille élémentaire d'un ABP **(a)** pour $q/p=1$ (donc sans cation alcalin ni lacune) et **(b,c,d)** $q/p<1$, pour différentes quantités de cations alcalins par maille et donc de molécules d'eau liées au cation métallique A **(b)** : sans cation alcalin, **c** : avec 2 cations alcalins par maille, **d** : avec 4 cations alcalins par maille et aucune lacune). Les boules oranges représentent le métal de transition A, les vertes le métal de transition B, les violettes les cations alcalins Y, les grises les atomes de carbone, les bleues les atomes d'azote, les rouges les atomes d'oxygène et les blanches les atomes d'hydrogène.

Plusieurs types de déformations structurales ont été reportées dans les ABPs. Certaines correspondent à une légère déviation de toute la maille par rapport à celle idéale cubique (CFC) [8] vers une structure quadratique [9], monoclinique ou rhomboédrique [10]. Elles sont « facilement » caractérisables par diffraction des rayons X par exemple, comme la déformation touche tout le solide et le diagramme de diffraction diffère de manière visible de celui de la structure idéale. Parfois, elles correspondent à une rotation du polyèdre de coordination de l'entité $[B(CN)_6]$ autour de sa position cristallographique [11] comme schématisé sur la Figure I.2. Ce type de déformation, en général très faible et possiblement local, est donc difficilement observable et quantifiable par les techniques classiques de caractérisation structurale. Il semble cependant jouer un rôle important dans certaines propriétés, et nous y reviendrons.

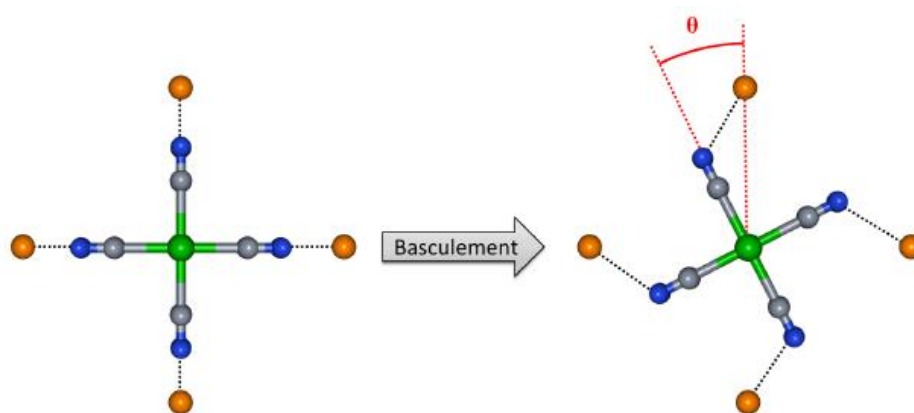


Figure I.2. Représentation schématique (en deux dimensions) de la déformation autour du polyèdre de coordination $[B(CN)_6]$ basculé d'un angle θ autour de sa position cristallographique. (Figure reproduite de la référence [12]).

I.1.3 Propriétés photomagnétiques

La variété de cations métalliques A et B, leurs différentes combinaisons, leur rapport q/p ainsi que la nature et la quantité du cation alcalin Y font des ABPs une famille très versatile chimiquement, et qui offre donc une grande variété de propriétés [9,10,11,12].

Le contrôle de la nature et de la quantité d'espèces présentes dans le milieu de synthèse permet d'ajuster la stœchiométrie finale et donc les propriétés de l'ABP. Par exemple, pour un ABP bimétallique contenant des entités $[Cr(CN)_6]$, la variation de la nature du cation A donne des comportements magnétiques différents : il a été rapporté dans la littérature un comportement ferrimagnétique pour l'ABP $V^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2$ mais un comportement ferromagnétique pour l'ABP $Ni^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2$ [16].

Parmi les propriétés présentées par les ABPs, l'effet photomagnétique a été beaucoup étudié [3,9,14,15,16,17,18]. Il correspond à un transfert de charge photo-induit entre les deux

métaux de transition. Cet effet a été mis en évidence dans les ABPs en 1996 par l'équipe de K. Hashimoto [1], qui a montré l'existence à basse température d'un phénomène photo-induit dans l'ABP $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$. Par la suite, des propriétés similaires ont été observées dans d'autres ABPs, par exemples les ABPs $Rb_{0.91}Mn_{1.05}[Fe(CN)_6] \cdot 0.6H_2O$ [21], $Na_{\alpha}Ni_{1-x}Co_x[Fe(CN)_6]_{\beta} \cdot nH_2O$ [22] ou encore $Co_3[Os(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ [23].

La famille des ABPs $Y_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$ est très étudiée, car elle présente des propriétés photomagnétiques pour de nombreux composés. Quelle que soit la stœchiométrie, l'effet correspond à un transfert d'électron $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$, accompagné d'un changement de spin de l'ion Co (Bas-Spin \rightarrow Haut-Spin) (Figure I.3) et de modulations structurales. Cette famille d'ABPs a été beaucoup étudiée afin de comprendre et contrôler

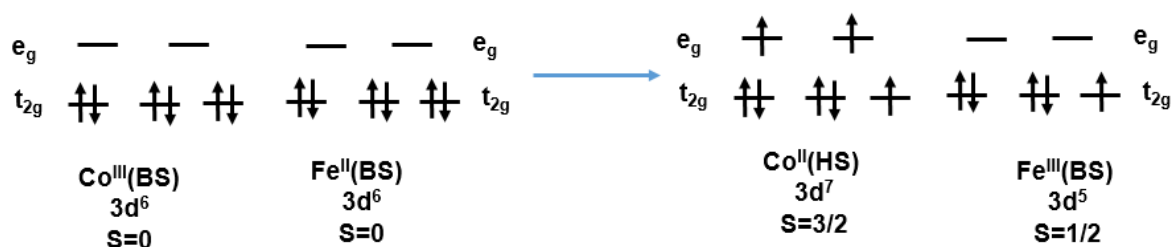


Figure I.3. Représentation schématique du transfert de charge $Co^{III}Fe^{II} \rightarrow Co^{II}Fe^{III}$ dans la famille des ABPs $Y_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$.

ABPs	Comportement magnétique de l'état métastable	Références
$Na_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ (appelé Na_2)	Ferrimagnétique, $T_C = 21$ K ; $T_R = 135 \pm 2$ K	[14,22,23,24]
$Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ (appelé Rb_2)	Ferrimagnétique, $T_C = 21$ K ; $T_R = 110 \pm 2$ K	[15,17,19,23,25,26,27,28]
$Cs_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ (appelé Cs_2)	Ferrimagnétique, $T_C = 21$ K ; $T_R = 95 \pm 2$ K	[3,5,16,18,19,23,26,29]
$Cs_{0.7}Co_4[Fe(CN)_6]_{2.9} \cdot 16H_2O$ (appelé $Cs_{0.7}$)	Ferrimagnétique, $T_C = 18$ K ; $T_R = 160 \pm 5$ K	[3,5,15,26,29]

Tableau I.1. Exemples d'ABPs photomagnétiques (T_C : température d'ordre magnétique, T_R : température de relaxation thermique de l'état photo-induit).

ces propriétés. Le Tableau I.1 regroupe quelques exemples d'ABPs photomagnétiques de la famille $Y_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$.

Je présente ici des explications du phénomène photomagnétique par des exemples sur les ABPs dans la littérature. Par exemple, l'ABP $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ se trouve à l'état fondamental dans l'état $Co^{III}(BS)Fe^{II}$, (BS=Bas Spin) diamagnétique de 300 K à 2 K. Un transfert d'électron photo-induit de l'ion Fe^{II} vers l'ion Co^{III} à travers le pont cyanure se produit à basse température et l'ABP est alors piégé dans son état $Co^{II}Fe^{III}$ métastable. D'un point de vue structural, le paramètre de maille de l'état fondamental vaut 9.96 Å. La transition photo-induite s'accompagne d'une dilatation de la maille élémentaire : le paramètre de la maille augmente jusqu'à 10.26 Å après irradiation [17,26]. Cette variation du paramètre de maille est due à la variation de la distance cobalt-ligand d'un état à l'autre ; on passe d'une distance $d(Co^{III}-N) = 1.91 \text{ \AA}$ à $d(Co^{II}-N) = 2.08 \text{ \AA}$ [17,23]. L'excitation provoque une augmentation de l'aimantation et on observe un comportement magnétique différent entre les deux états avant et après irradiation. La Figure I.4 représente la courbe de l'aimantation en fonction de la température de $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$, avant et après irradiation dans le visible. Cet ABP est quasiment diamagnétique dans son état fondamental et ferrimagnétique dans son état excité avec une température de Curie de 21 K [25,26]. D'après la référence [27], cet effet est attribué à la formation de paire $Co^{II}Fe^{III}$ par un transfert de charge photo-induit accompagné d'une transition de spin de l'ion $Co^{III}(BS)$ à l'ion $Co^{II}(HS)$ comme décrit sur la Figure I.3. Ce processus étant réversible, l'état initial peut être partiellement rétabli par irradiation dans le bleu [1] ou par chauffage thermique au-delà de

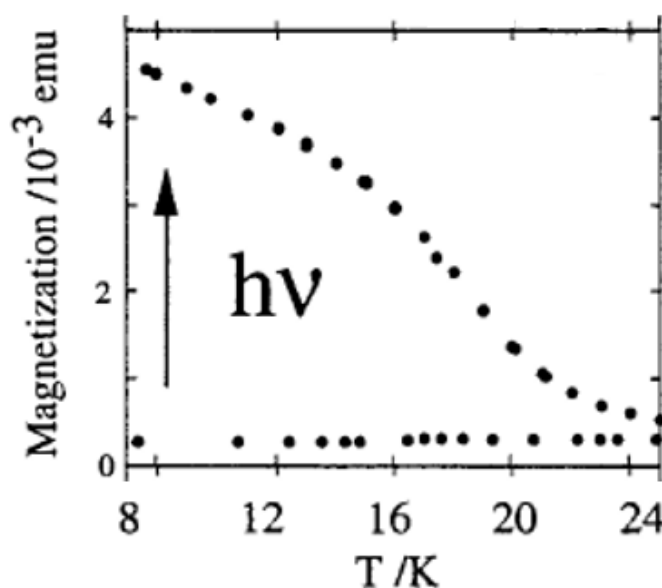


Figure I.4. Courbe de l'aimantation en fonction de la température de l'ABP $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ avant et après irradiation. Figure reproduite de la référence [27].

la température de relaxation thermique qui vaut 110 ± 2 K [23,26]. La durée de vie de l'état métastable produit après irradiation dépend de la température : plus la température est proche de la température de relaxation, plus la durée de vie est courte.

L'ABP $\text{Cs}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ est aussi constitué des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ de 300 K à 2 K. Son paramètre de maille avant irradiation vaut 9.96 Å, avec une distance de 1.91 Å courte entre l'ion Co^{III} et le ligand $-\text{NC}$ [2]. Il présente une faible aimantation mais sous irradiation, une augmentation de cette aimantation est observée. Il est piégé dans un état métastable photo-excité avec une température de Curie de 21 K. Un transfert de charge photo-induit de l'ion Fe^{II} à l'ion Co^{III} se produit à basse température avec une température de relaxation thermique de 95 ± 2 K [5,23].

Contrairement aux deux autres ABPs, $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ est constitué de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à température ambiante et son paramètre de maille à 300 K est de 10.30 Å [2]. Un transfert d'électron thermiquement activé se produit au refroidissement, et à basse température, il est donc majoritairement constitué de paires diamagnétiques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Comme pour les deux autres ABPs, une augmentation de l'aimantation à basse température est observée sous irradiation. Il présente à basse température un effet photomagnétique important avec une température de relaxation thermique de 135 ± 2 K [2]. Cet ABP présente une température de Curie de 21 K dans l'état excité.

Enfin, plusieurs études dans la littérature montrent que la variation de la quantité de cations alcalins insérés dans la structure le long de la série Cs_xCoFe (avec $x = 0.3, 0.7, 1.2, 2.3$ et 3.9) produit d'importantes variations des propriétés de commutation [3,5,15,16,17,18,19,23,24,26,30]. Par exemple, la température de relaxation thermique des états photo-induits métastables diminue lorsque la quantité de cation alcalin par maille augmente [5,16]. On trouve également que dans cette série, lorsque la quantité d'ions Cs^+ augmente, l'aimantation photo-induite devient faible, ce qui rend difficile la détermination de la température de relaxation thermique [6].

Les propriétés photomagnétiques dépendent donc de la quantité et de la nature des cations alcalins insérés dans la structure. Pour un même réseau bimétallique $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}$, elles dépendent de la nature du cation alcalin et donc des interactions entre ces cations et le réseau bimétallique des ions Fe et Co, interactions vraisemblablement responsables de faibles distorsions structurales.

I.1.4 Questions en suspens pour comprendre et contrôler ces propriétés photomagnétiques

Malgré l'observation de ces propriétés photomagnétiques dans plusieurs ABPs et leur étude poussée, les travaux antérieurs n'ont pas permis de comprendre complètement l'effet

photomagnétique. Ils ont cependant permis d'identifier un point-clé à comprendre pour pouvoir contrôler et moduler ces propriétés photomagnétiques, notamment pour transférer la température de fonctionnement à température ambiante.

L'effet photomagnétique et la durée de vie de l'état métastable photo-induit dépendent de l'énergie relative des deux états initial (EI) et final (EF) séparés par la barrière d'énergie ΔE , comme illustré sur la Figure I.5a. La position relative des puits d'énergie potentielle des états EI et EF va déterminer l'état du système et la possibilité d'observer un effet photomagnétique ou pas [6]. Cet écart en énergie des deux états dépend des potentiels électrochimiques des deux couples redox impliqués (Figure I.5b). Cet écart des deux couples redox est lui-même dépendant de la distribution de la densité électronique le long de l'enchaînement A—NC—B. La clé pour moduler l'écart en énergie ΔE entre les deux états impliqués dans l'effet photomagnétique est donc de contrôler cette distribution de densité électronique, via une modulation de la géométrie du pont cyanure par exemple. Cette distorsion structurale va en effet modifier le recouvrement orbitalaire le long de l'enchaînement A—NC—B et donc la distribution de la densité électronique (Figure I.5c).

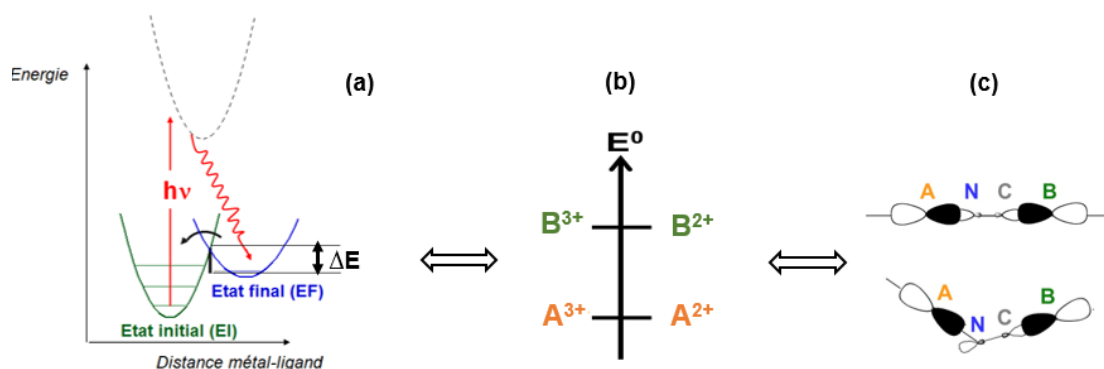


Figure I.5. Résumé schématique des paramètres clés pour observer un effet photomagnétique. **(a)** Schéma des états impliqués (adapté de la référence [32]). **(b)** Positions relatives des couples redox impliqués. **(c)** Recouvrement orbitalaire le long du pont cyanure pour une géométrie linéaire du pont et une distordue.

Ce rôle des distorsions structurales dans les propriétés photomagnétiques est illustré par une étude menée par A. Bleuzen [8] et J-D. Cafun [29] sur l'ABP $K_{0.1}Co^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_{2.7} \cdot 18H_2O$ (noté **CoFe**) sous pression, qui ne présente pas d'effet photomagnétique à pression ambiante. À température et pression ambiantes, il est constitué de paires $Co^{II}(HS)-Fe^{III}(BS)$. Le potentiel redox du couple Co^{3+}/Co^{2+} est supérieur à celui du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} . Néanmoins, lorsqu'on lui applique une pression hydrostatique de 2 GPa, un transfert d'électrons se produit et l'on observe la formation de paires $Co^{III}(LS)-Fe^{II}(BS)$, avec un changement de sa structure de cubique à rhomboédrique [8]. Sous l'effet de la pression, la

donation de densité électronique de l'entité $\text{Fe}(\text{CN})_6$ vers l'ion Co augmente et le potentiel redox du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ diminue jusqu'à être inférieur à celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour une pression de 2 GPA et l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est alors stabilisé. De manière toute aussi intéressante, si **CoFe** est photo-excité à 2 GPA, on observe un transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ comparable à celui observé à basse température pour les ABPs contenant des cations alcalins.

La force des liaisons et les distorsions structurales de l'enchaînement A—NC—B semblent donc être des paramètres possibles pour ajuster les propriétés photomagnétiques présentées par certains ABPs, ce qui passe nécessairement par leur quantification et l'identification d'un moyen de les moduler. Ce besoin de quantification marque l'origine de ce travail de thèse. Ces distorsions sont cependant trop faibles pour être quantifiées par les techniques classiques de caractérisation structurale comme la diffraction des rayons X. Le développement d'une nouvelle sonde et/ou d'une nouvelle méthodologie pour une technique déjà existante s'est donc avéré nécessaire. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, avec l'objectif à long terme de mettre au point une nouvelle méthodologie basée sur le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) au seuil K des métaux de transition pour notamment sonder des faibles distorsions structurales.

1.2 Le XMCD au seuil K des métaux de transition

1.2.1 Principe et apport de cette spectroscopie

Le Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (XMCD) est très utilisé depuis les années 80 pour étudier le magnétisme des matériaux. C'est une technique dérivée de la spectroscopie d'absorption des rayons X et elle présente donc les mêmes avantages de sélectivités chimique et orbitale. La sélectivité chimique permet d'accéder dans les systèmes contenant plusieurs éléments chimiques (comme les ABPs) aux propriétés individuelles de chacun de ses éléments en ajustant l'énergie des photons au seuil d'absorption de l'élément choisi. La sélectivité orbitale est due au fait que les électrons de cœur ont des énergies de liaison différentes les uns des autres, et donc la sélection du domaine d'énergie des photons permet aussi de sélectionner l'orbitale de l'électron de cœur. C'est ainsi que l'on trouve par exemple que le seuil K du nickel est à 8330 eV alors que les seuils $L_{2,3}$ du nickel sont à plus basse énergie (850-870 eV). Concrètement, les seuils K des métaux de transition sondent les orbitales $4p$ délocalisées via les transitions $1s \rightarrow 4p$. Par contre la polarisation magnétique est induite par les électrons dans les orbitales $3d$, tandis qu'aux seuils L des métaux transition, ce sont directement les orbitales d via les transitions $2p \rightarrow 3d$ qui sont sondées. Cependant, dans les deux cas de figure, le XMCD est une technique capable de sonder les propriétés magnétiques de la matière à l'échelle microscopique. Seul le seuil K fait l'objet des travaux dans cette thèse et toutes les mesures XMCD ont été réalisées sur la ligne ODE à SOLEIL. Le principe de l'expérience est illustré sur la Figure I.6.

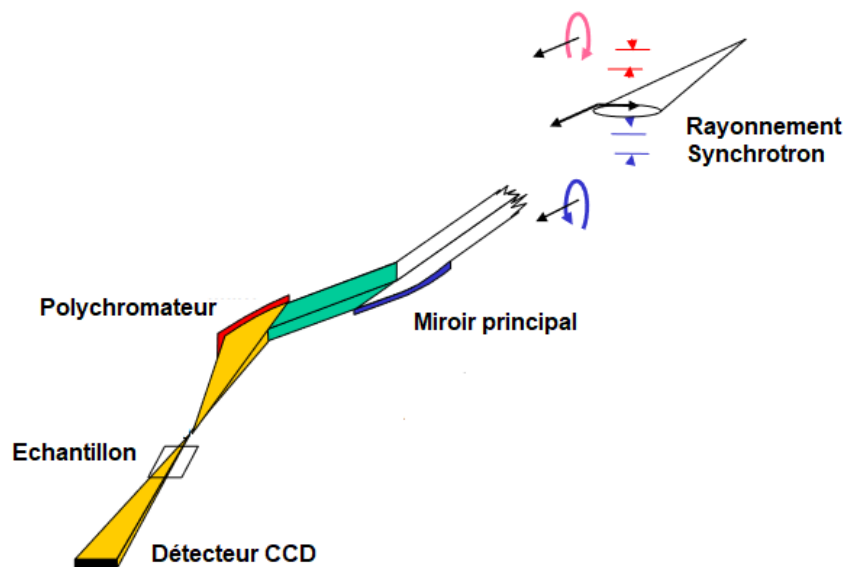


Figure I.6. Représentation schématique du principe de mesure XMCD sur ODE (Figure adapté de la référence [33]).

Ce schéma du dispositif expérimental combine une optique dispersive reflétant un faisceau de rayon X par un polychromateur focalisé sur l'échantillon, et une caméra CCD numérique pour l'enregistrement du signal. Son grand intérêt est que dans un spectromètre dispersif, toute la bande passante à l'acquisition d'un spectre d'absorption est focalisée sur l'échantillon par un cristal courbé (polychromateur) et par la suite dispersée sur un détecteur passant par un miroir secondaire. On peut jouer progressivement sur l'angle de Bragg le long de l'axe du cristal courbé, de cette façon les spectres complets peuvent être collectés en très peu de temps, généralement quelque ms. Il y a aussi très peu de mouvements mécaniques des différents éléments optiques de la ligne.

La Figure I.7 illustre le principe d'enregistrement du signal XMCD au seuil K du Fe pour l'exemple d'une feuille métallique de fer. Les mesures XMCD sont réalisées, en plaçant la feuille métallique entre les pôles d'un électroaimant, et en variant alternativement la direction du champ magnétique appliqué parallèle et antiparallèle au vecteur de propagation des rayons X [34], ce qui est équivalent à changer la polarisation circulaire de la lumière de droite (courbe en rouge) à gauche (courbe en vert). La différence des courbes rouge et verte donne la courbe du signal dichroïque (courbe en noir). L'amplitude du signal dichroïque est liée au moment magnétique porté par l'atome de fer. Donc de manière générale, toutes variations du signal XMCD sont liées à des variations du moment magnétique local.

Cependant, les signaux XMCD dans le domaine des rayons X durs (seuil K des métaux de transition) reste mal compris, contrairement aux seuils $L_{2,3}$ pour lesquels un formalisme est déjà bien établi [34,35,36]. Et pourtant les mesures XMCD au seuil K présentent plusieurs avantages : (i) le caractère délocalisé des orbitales sondées les rend très sensibles à

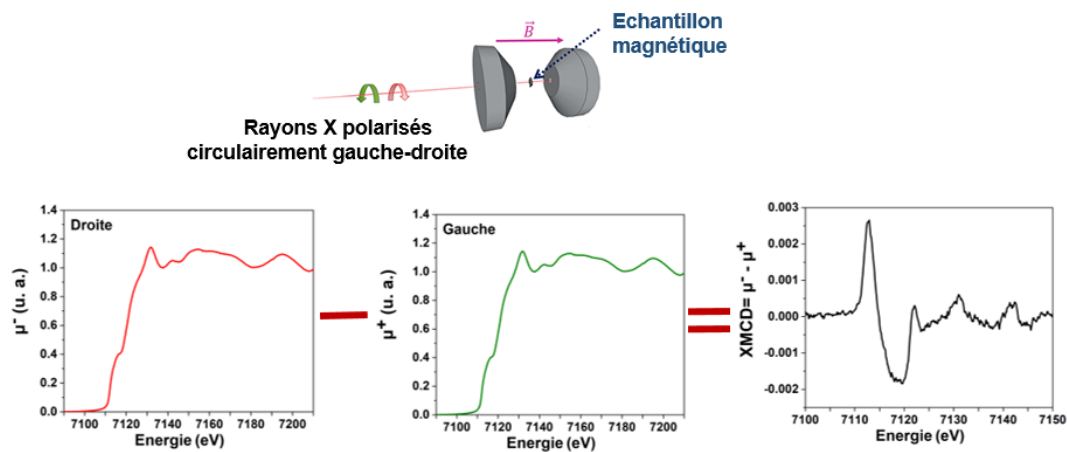


Figure 1.7. Principe des mesures de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) pour une feuille métallique de fer au seuil K du Fe. L'absorption des rayons X polarisés circulairement à droite (courbe en rouge) ou à gauche (courbe en vert) est mesurée, la différence de ces deux absorptions est le signal XMCD de la feuille de fer métallique. La feuille est positionnée dans le champ magnétique dirigé le long de la direction du faisceau de lumière X. (Figure adaptée de la référence [35]).

l'environnement ionique tel que des subtils changements de champ cristallin ou des effets d'interface jouant un rôle important dans l'anisotropie magnétique, (ii) la capacité élevée de pénétration des rayons X est compatible avec une large gamme d'environnements d'échantillons exigeants, y compris les cellules enclume diamant pour des mesures sous pression, (iii) la plupart du temps, le mode de détection en transmission est utilisé et les mesures sont donc adaptées aux échantillons massifs [37,38,39].

1.2.2 Etude des ABPs par XMCD dans la littérature

La grande flexibilité des ABPs rend leur étude intéressante par XMCD au seuil K des métaux de transition. On peut par exemple avoir accès à la nature du couplage magnétique entre les métaux magnétiques présents.

Les ABPs peuvent aussi être étudiés sous pression, placés dans une cellule à enclume diamant (DAC), pour exercer une pression hydrostatique induisant des distorsions de la structure et des enchaînements A—NC—B [3]. L'effet de la pression sur l'intensité des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition est conséquent.

1.2.2.1 Les premières études : Signe de l'interaction d'échange

Il faut noter que les principales informations bien appréhendées du XMCD au seuil K des métaux de transition sont généralement limitées à l'orientation des moments magnétiques [41]. Le signe du signal XMCD a été relié à l'orientation des moments magnétiques des cations métalliques dans le champ magnétique appliqué. Il est alors possible à partir des signaux XMCD de déterminer la nature du couplage magnétique entre deux centres. Un même signe des signaux XMCD des deux métaux indique un couplage ferromagnétique et

un signe opposé un couplage antiferromagnétique.

Le signe du signal XMCD au seuil K a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature [13,40,41,43]. Verdagner et collaborateurs ont mis en évidence la nature de l'interaction magnétique dans les ABPs $V_3[Cr(CN)_6]_2$ et $Cs_{3.3}V_4[Cr(CN)_6]_{3.8}$ à partir des signaux XMCD au seuil K du V et du Cr [16]. Ils ont caractérisé l'orientation relative des moments magnétiques locaux des ions métalliques et ont proposé le comportement magnétique de chaque ABP. Ces signaux normalisés sont représentés sur la Figure I.8. Pour l'ABP $V_3[Cr(CN)_6]_2$, le moment magnétique le plus important, porté par le sous-réseau des ions V^{2+} (d^3 , HS, $S= 3/2$) s'oriente dans le sens du champ magnétique, le signal XMCD correspondant est positif ; le moment magnétique porté par l'ion Cr^{3+} (d^3 , $S= 3/2$) s'oriente dans le sens opposé du champ comme l'indique le signal XMCD correspondant négatif. Donc l'interaction d'échange est antiferromagnétique entre les ions V et Cr dans $V_3[Cr(CN)_6]_2$. Dans l'ABP $Cs_{3.3}V_4[Cr(CN)_6]_{3.8}$, c'est le moment magnétique le plus important, porté par le sous-réseau des ions Cr^{3+} (d^3 , $S= 3/2$) qui s'oriente dans le sens du champ magnétique, le signal XMCD au seuil K du Cr est positif ; le moment magnétique porté par l'ion V^{2+} (d^3 , HS, $S= 3/2$) s'oriente dans le sens opposé du champ comme l'indique le signal XMCD négatif au seuil K du V. Donc l'interaction d'échange est aussi antiferromagnétique entre les ions V^{2+} et Cr^{3+} dans $Cs_{3.3}V_4[Cr(CN)_6]_{3.8}$.

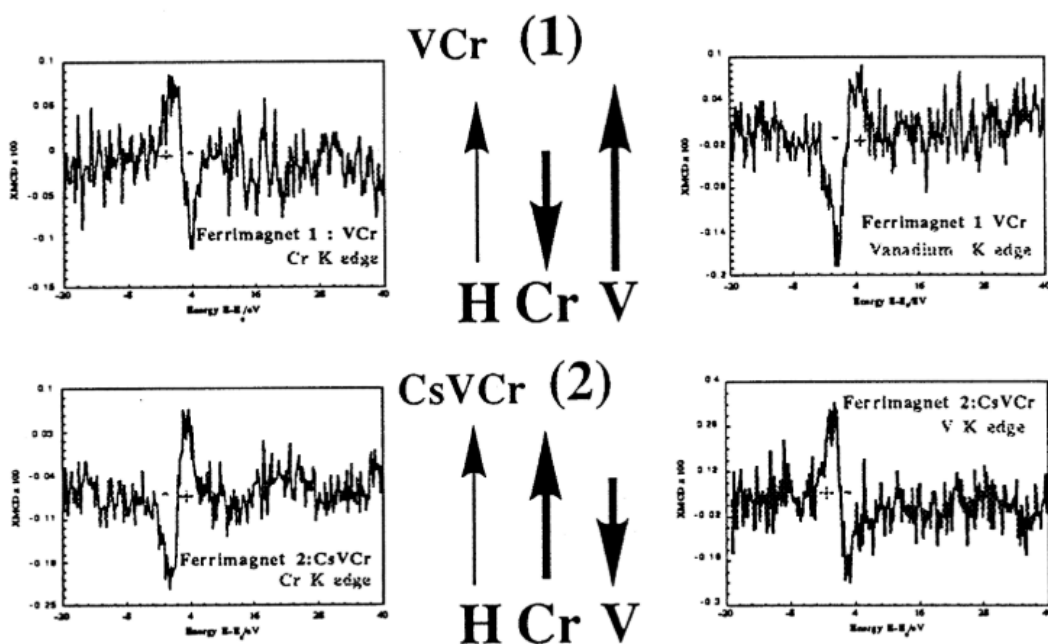


Figure I.8. Spectres XMCD au seuil K du Cr et du V : **(1)** pour l'ABP $V_3[Cr(CN)_6]_2$, **(2)** pour l'ABP $Cs_{3.3}V_4[Cr(CN)_6]_{3.8}$. (Figure reproduite de la référence [16]).

Une étude similaire met en évidence un couplage ferromagnétique dans l'ABP $CsNi[Cr(CN)_6]$; les spectres XANES et XMCD au seuil K du Cr et du Ni sont représentés sur la Figure I.9. Le moment magnétique le plus important, porté par l'ion Cr^{3+} (d^3 , $S= 3/2$), s'oriente dans le sens du champ magnétique et le signal XMCD au seuil K du Cr est positif. Au seuil K

du Ni, le signal XMCD est aussi positif donc le moment magnétique porté par l'ion Ni^{2+} (d^8 , $S=1$), plus petit, s'oriente dans le même sens que le champ. Par conséquent, la nature de l'interaction d'échange entre le Cr et le Ni est ferromagnétique.

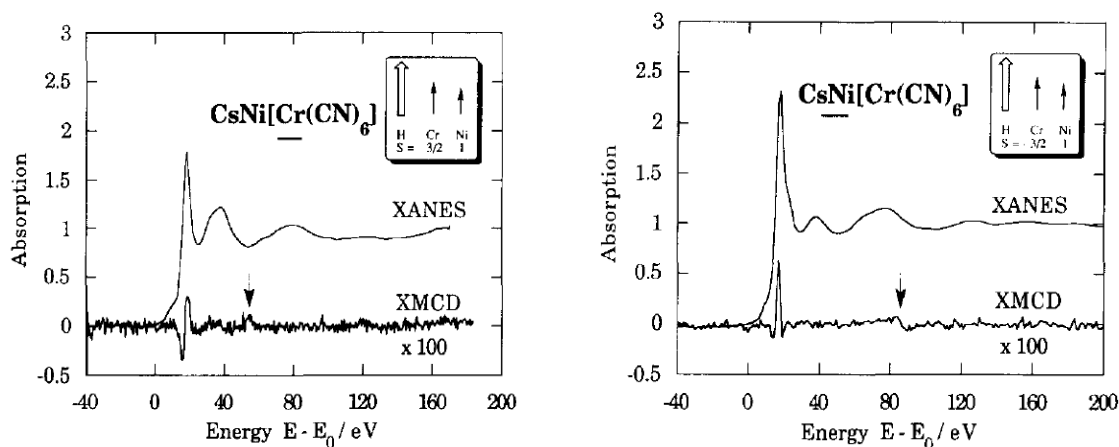


Figure I.9. Spectres XMCD et XANES au seuil K du Cr et du Ni de l'ABP $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. (Figure reproduite de la référence [43]).

Le signe des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition permet donc de remonter à la nature du couplage magnétique à l'échelle locale. Cela reste en parfaite conformité avec les résultats sur la nature de l'interaction d'échange entre les métaux obtenus par les mesures d'aimantation classique par le magnétomètre SQUID à l'échelle macroscopique.

I.2.2.2 Apport du XMCD pour l'étude des distorsions structurales : l'étude à l'origine de ce travail de thèse

La famille des ABPs $\text{Y}_x\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $x=0,1,2$ pour $\text{Y} = \text{Cs}$ et $x=2$ pour $\text{Y} = \text{Rb}$) a été la première étudiée par XMCD au seuil K des métaux de transition, dans le but de comprendre l'impact d'une déformation structurale sur les signaux XMCD. Ils ont été choisis car ils ne présentent pas de transfert de charge induit par la pression entre les ions Ni^{II} et Fe^{III} [14]. L'ABP **NiFe** illustre un exemple de mesure des signaux XMCD sous pression.

Les signaux XMCD au seuil K du Ni et du Fe de l'ABP **NiFe** sous pression variable de 0 à 7 GPa sont présentés sur la Figure I.10. Les signes semblables du pic principal aux deux seuils indiquent une interaction de nature ferromagnétique entre les moments portés par les ions Ni et Fe, ce qui est en accord avec les données magnétiques. Quelle que soit la pression, la forme et le signe des signaux ne changent pas. En revanche, l'intensité de la contribution principale du signal XMCD varie fortement en fonction de la pression aux deux seuils. Pour une pression plus élevée, le signal disparaît. Le pic disparaît pour une petite pression de 1.6 GPa au seuil K du Ni alors qu'il est encore présent à cette valeur de pression au seuil K du Fe, où on ne le voit disparaître qu'à 7 GPa. Cela suggère qu'il faut appliquer une pression plus importante pour induire une distorsion des sites des atomes de Fe par rapport aux sites

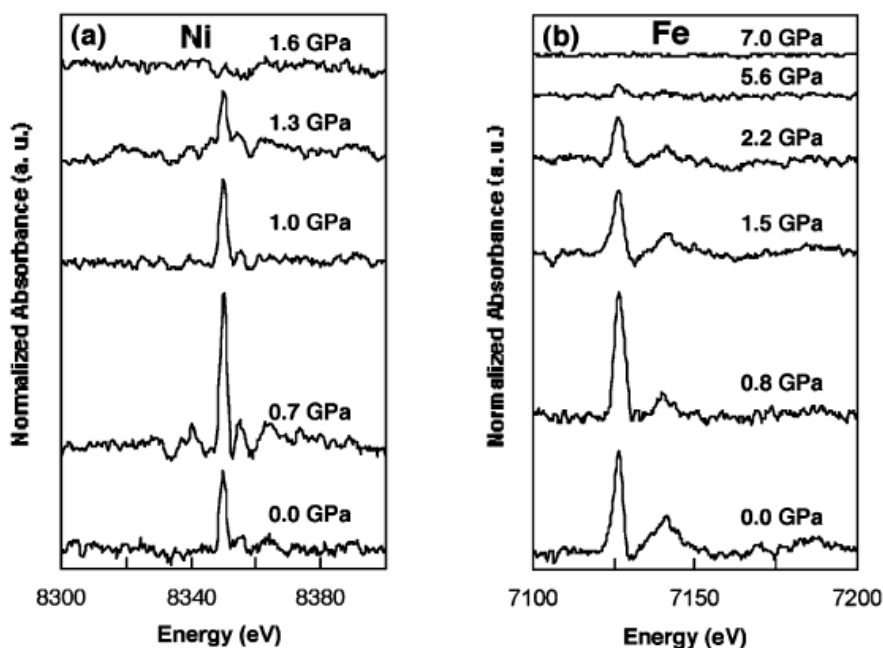


Figure I.10. Signaux XMCD sous pression variable de NiFe enregistrés à 10 K aux seuils K du Ni (a) et du Fe (b). (Figure reproduite de la référence [3]).

des atomes de Ni.

Ces résultats montrent la sensibilité de la technique à de faibles distorsions structurales induites sous pression dans les ABPs, d'où le travail principal de ma thèse : utiliser le XMCD au seuil K des métaux de transition pour comprendre et quantifier les effets permettant de moduler les propriétés de commutation des ABPs.

1.3 Objectifs de la thèse et approche choisie

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les ABPs et en particulier les ABPs CoFe photomagnétiques dont les propriétés électroniques peuvent être ajustées par application d'un stimulus extérieur [23,26]. Ils présentent un transfert d'électron $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ photo-induit accompagné d'un changement de spin de l'ion Co. Cette propriété est intéressante pour une application comme le stockage de l'information mais elle est généralement observée à basse température.

Le but ultime de cette thèse vise à résoudre ce problème de température de fonctionnement tout en cherchant à mieux comprendre les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition.

Dans ce contexte, les objectifs de mon travail se divisent en deux grandes étapes. La première étape consiste (i) à synthétiser des ABPs modèles en faisant varier le nombre

d'électrons dans les orbitales $3d$, en jouant sur la nature des deux métaux de transition (le précurseur $[B(CN)_6]^{3-}$ est soit $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ou soit $[Cr(CN)_6]^{3-}$; le précurseur divalent $A = Mn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+}) et (ii) à caractériser pleinement ces ABPs modèles à l'échelle macroscopique par les techniques de caractérisation classique au laboratoire. La deuxième étape vise (i) à caractériser chaque ABP par le XMCD au seuil K des métaux de transition, puis (ii) à identifier et démêler les effets à l'origine du XMCD au seuil K des métaux de transition. Le but ultime est d'établir une relation entre les variations du signal XMCD et de faibles distorsions structurales pour établir un lien quantitatif entre les signaux XMCD et les distorsions structurales de l'enchaînement $A-NC-B$ envisagées pour moduler les propriétés de photocommutation. Ces différentes étapes permettront de mettre au point un nouvel outil spectroscopique qui sera utilisé par d'autres scientifiques étudiant des propriétés magnétiques en relation ou non avec de faibles distorsions structurales.

Mon approche, purement expérimentale, combine synthèses, caractérisation en laboratoire et expérience synchrotron. C'est ainsi que les ABPs sont choisis pour faire varier indépendamment les paramètres électroniques et structuraux pouvant influencer sur le signal XMCD. Dans ces investigations nous avons aussi couplé des expériences sur trois lignes de lumière au synchrotron (FAME-UHD à ESRF, SAMBA et ODE à SOLEIL) pour chercher également des informations sur la structure et l'environnement local autour de chaque métal de transition présent dans l'ABP.

Chapitre II : Synthèse et techniques expérimentales

II.1 Synthèse et caractérisations macroscopiques d'Analogues du Bleu de Prusse

II.1.1 Synthèse des ABPs

II.1.1.1 Principe général

Le Bleu de Prusse, de formule chimique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14-16$), est considéré comme le premier pigment synthétique moderne, découvert accidentellement par le peintre Diesbach dans le laboratoire de Dippel à Berlin, probablement au début du XVIIIème siècle [44]. Après cette découverte fortuite, le Bleu de Prusse a eu des applications variées à travers le monde. Un grand nombre de scientifiques se sont intéressés à sa composition, sa stœchiométrie et sa structure. Louis Joseph Gay-Lussac en détermine la composition en 1811 [45] et sa structure cristalline fut publiée la première fois en 1936 par Keggin et Miles [46]. Ce Bleu de Prusse est obtenu par addition d'une solution aqueuse d'hexacyanoferrate de potassium sur une solution aqueuse d'un sel de nitrate de fer; il cristallise dans un système cubique avec un mode de réseau à Faces Centrées (CFC). La découverte du Bleu de Prusse a donné naissance aux Analogues du Bleu de Prusse (ABP), obtenus en remplaçant le fer par d'autres métaux de transition.

Les ABPs sont obtenus par précipitation en solution aqueuse de deux précurseurs, un cation hydraté $[\text{A}(\text{OH}_2)_6]^{q+}$ et un hexacyanométallate $[\text{B}(\text{CN})_6]^{p-}$, où A et B sont deux métaux de transition. La réaction est décrite par l'équation II.1.

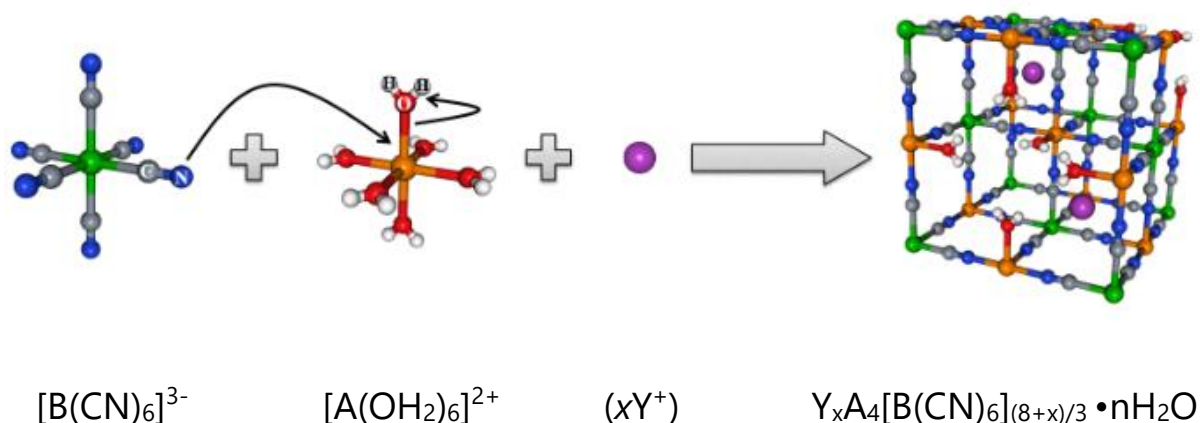
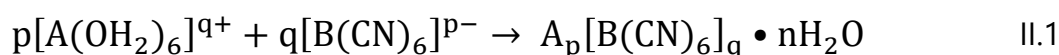
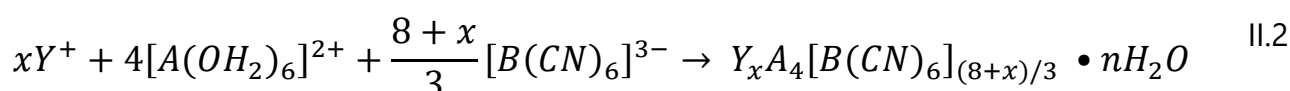


Figure II.1. Réaction de formation et schéma d'une maille élémentaire d'un ABP ($x=0-4$).

La stœchiométrie de l'ABP dépend du rapport q/p. Dans cette thèse, tous les métaux de transition appartiennent à la 1^{ère} série et le rapport q/p est fixé à 2/3, avec l'ion A au degré d'oxydation +II et l'ion B au degré d'oxydation +III. La Figure II.1 illustre le mécanisme de formation des ABPs : les molécules d'eau du précurseur $[A(OH_2)_6]^{2+}$ sont substituées par les ligands isocyanure du complexe $[B(CN)_6]^{3-}$. Il est aussi possible d'insérer des cations alcalins (Y^+) en quantité variable au moment de la synthèse ; selon la quantité et la nature du cation alcalin et pour certains métaux de transition, il peut y avoir un transfert de charge $A^{2+}B^{3+} \rightarrow A^{3+}B^{2+}$ pendant la synthèse [20].

L'équation générale décrivant la formation de ces ABPs est donc :



où $x=0-4$, avec une formule chimique générale des ABPs $Y_xA_4[B(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$. Par la suite, la nomenclature adoptée pour nommer les ABPs est **AB** pour ceux sans cation alcalin, et **Y_xAB** pour ceux avec cation alcalin.

Au cours de cette thèse, j'ai synthétisé des ABPs sans cation alcalin, dont le protocole est maintenant décrit. J'ai aussi synthétisé des ABPs avec cation alcalin, et leur synthèse est donnée en Annexe 2.

II.1.1.2 Protocole expérimental pour les ABPs sans cation alcalin

Le protocole de synthèse est illustré sur la Figure II.2. On ajoute goutte-à-goutte une solution aqueuse de 400 mL d'hexacyanométallate (III) de potassium $K_3[B(CN)_6]$ ($c = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à une solution aqueuse de 100 mL du sel de nitrate du métal divalent $A(NO_3)_2$ ($c = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). La solution résultante est ensuite centrifugée 3 fois à $1000 \text{ tours.min}^{-1}$ pendant 20 minutes, avec un lavage à l'eau distillée entre chaque centrifugation. Après séchage pendant 48h à température ambiante, l'ABP est obtenu sous forme de poudre.

Deux séries ont ainsi été synthétisées, et les paramètres de leurs synthèses sont résumées dans les Tableau II.1 pour la série **AF_xe**, et Tableau II.2 pour la série **ACr**.

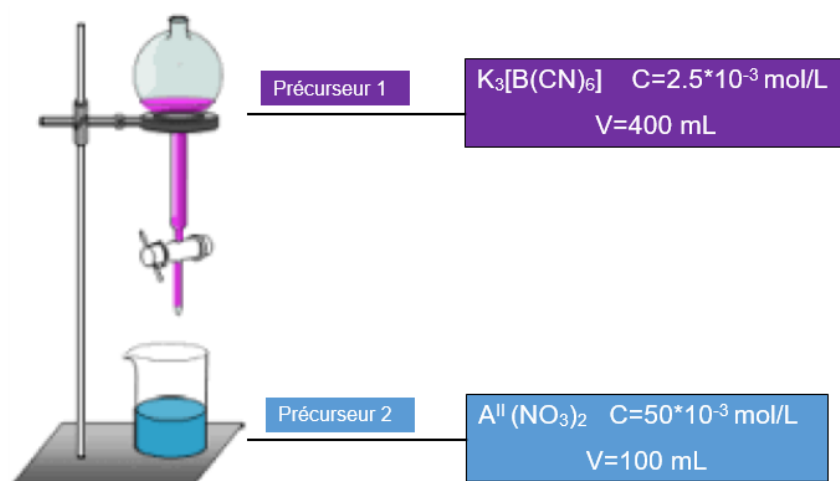


Figure II.2. Schéma du mode opératoire pour la synthèse des ABPs sans cation alcalin.

Nom	Ion A	Formule attendue	Masse du précurseur 2 $A(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (mg)	Couleur de la poudre
MnFe	Mn	$Mn_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$	895	Marron
CoFe	Co	$Co_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$	1461	Jaune-marron
NiFe	Ni	$Ni_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$	1453	Jaune
CuFe	Cu	$Cu_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$	1208	Vert

Tableau II.1. Récapitulatif pour la synthèse de la série **AFe**, indiquant la formule attendue, la masse de sel de nitrate utilisée et la couleur de la poudre obtenue. La masse du précurseur 1 ($K_3[Fe(CN)_6]$) est la même pour les 4 échantillons ($m = 329$ mg). Le nombre de molécule d'eau $n = 6$ pour le cobalt et le nickel, 3 pour le cuivre, pas de nombre pour le manganèse car il s'hydrate très vite.

Nom	Ion A	Formule attendue	Masse du précurseur 2 $A(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (mg)	Couleur de la poudre
MnCr	Mn	$Mn_4[Cr(CN)_6]_{2.7}$	895	Gris
FeCr	Fe	$Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.7}$	997	Rouge
CoCr	Co	$Co_4[Cr(CN)_6]_{2.7}$	1461	Rose pâle
NiCr	Ni	$Ni_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$	1460	Vert clair

Tableau II.2. Récapitulatif pour la synthèse de la série **ACr**, indiquant la formule attendue, la masse de sel de nitrate utilisée et la couleur de la poudre obtenue. La masse du précurseur 1 ($K_3[Cr(CN)_6]$) est la même pour les 4 échantillons ($m = 325$ mg). Le nombre de molécule d'eau $n = 6$ pour le cobalt et le nickel, 4 pour le fer.

II.1.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre

II.1.2.1 Principe, mise en œuvre expérimentale et analyse

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre permet de déterminer la structure cristallographique des composés étudiés (groupe d'espace, paramètres et volume de maille, positions et taux d'occupation des atomes dans la maille cristalline). Elle permet aussi de calculer les quantités relatives des phases en présence.

La loi fondamentale en DRX est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{II.3}$$

où λ est la longueur d'onde utilisée, d_{hkl} la distance entre deux plans interréticulaires (hkl), 2θ l'angle de diffraction et n l'ordre de diffraction. Chaque réflexion (hkl) se traduit par la présence d'une raie de Bragg à l'angle 2θ sur le diffractogramme. L'intensité des pics dépend principalement de la position et de la nature des atomes dans la maille.

L'appareil utilisé pour toutes les mesures réalisées pendant cette thèse est un diffractomètre X'Pert PW1820 Phillips à axe vertical et à géométrie de type Bragg θ - 2θ (Figure II.3). La source de rayons X est constituée d'un tube cathodique de cuivre (Cu $K\alpha_1$: $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés de $10^\circ(2\theta)$ à $70^\circ(2\theta)$, par pas de $0.01^\circ(2\theta)$ et une durée d'acquisition de 2h par diffractogramme. Un porte-échantillon en aluminium a été utilisé pour tous les ABPs. Un filtre de nickel a été placé après l'échantillon afin de filtrer la

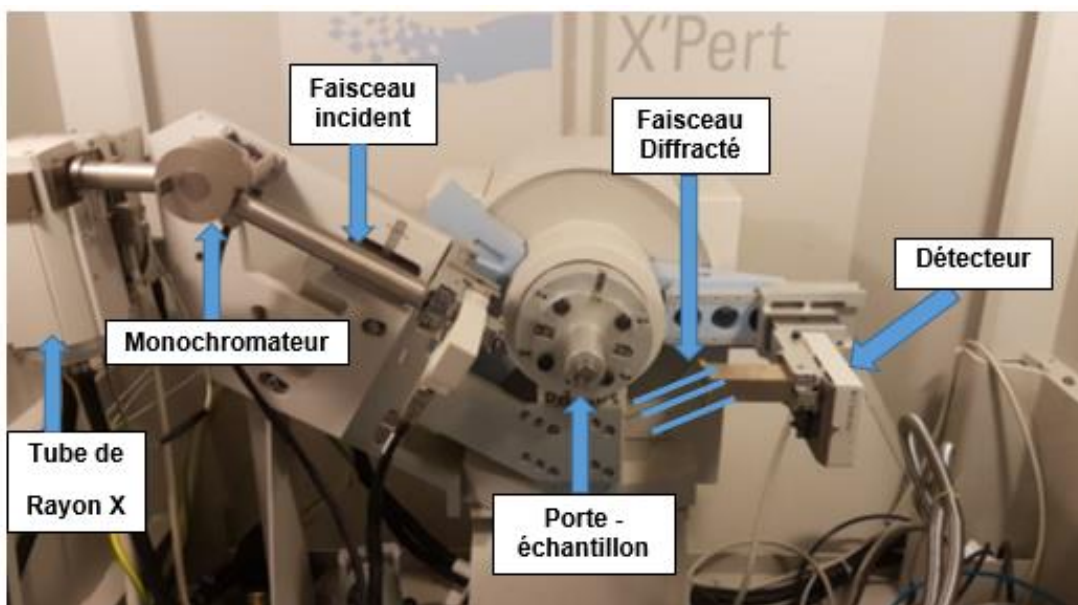


Figure II.3. Diffractomètre de la plate-forme instrumentale de l'ICMMO (Modèle Philips PW1820) utilisé pour enregistrer tous les diffractogrammes de DRX des échantillons de cette thèse.

fluorescence des éléments Z-1 et Z-2 par rapport au cuivre, donc le nickel et le cobalt, éléments présents dans une majorité de nos ABPs.

La Figure II.4 présente un diffractogramme indexé caractéristique d'un ABP, avec l'exemple de **CuFe**.

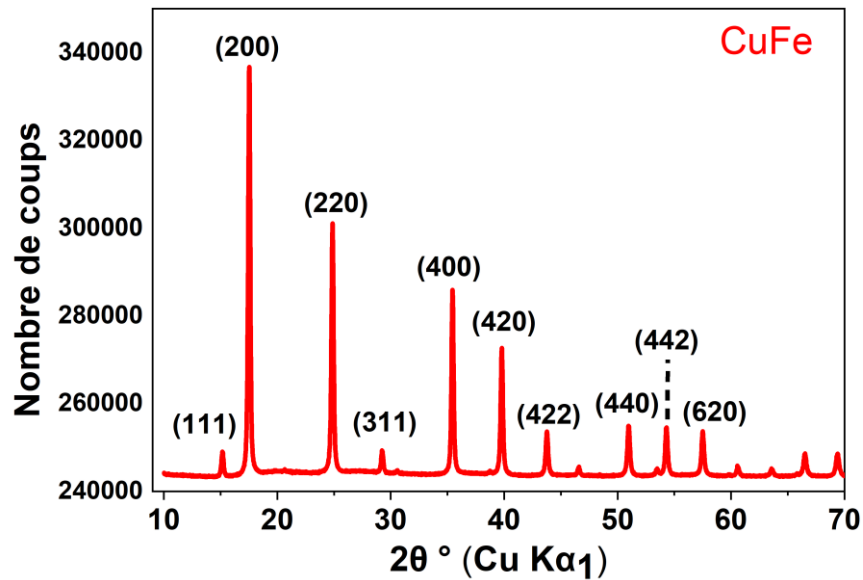


Figure II.4. Diffractogramme caractéristique d'un ABP (Exemple de **CuFe**).

La majorité des ABPs cristallisent dans une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrée (CFC) (voir schéma d'une maille sur la Figure II.1). On a une relation entre le paramètre de maille a de cette structure et la distance interréticulaire d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad \text{II.4}$$

En remplaçant d_{hkl} par son expression dans la loi de Bragg, on obtient le paramètre de maille en fonction de l'angle de diffraction :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \sin(\theta)} \quad \text{II.5}$$

Sachant que l'angle lu sur le diffractogramme correspond au double de l'angle utilisé dans la formule précédente comme le diffractomètre est en géométrie θ - 2θ , on doit remplacer

θ par $\frac{\theta_{1u}}{2}$. La formule générale pour calculer le paramètre de maille de l'ABP à partir de la position des pics lues sur le diffractogramme expérimental est donc :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \sin\left(\frac{\theta_{1u}}{2}\right)} \quad \text{II.6}$$

Cette approche de lecture directe de la position des pics permet donc une première estimation du paramètre de maille. J'ai travaillé sur les raies plus intenses et les mieux résolues (200, 220, 400, 420) pour avoir cette première estimation du paramètre de maille.

II.1.2.2 Affinement de structure par la méthode de Rietveld

Afin d'obtenir des informations structurales plus fines, y compris le paramètre de maille, le diffractogramme peut être modélisé en utilisant l'affinement par la méthode de Rietveld, développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld [47]. C'est la méthode la plus précise pour déterminer le(s) paramètre(s) de maille et les paramètres structuraux fins d'un solide. Elle consiste à simuler le diffractogramme expérimental à partir d'un modèle cristallographique connu, puis à affiner ce modèle structural pour l'échantillon étudié par la technique des moindres carrés (on vise à minimiser l'écart entre le diffractogramme simulé et celui expérimental ; équation II.7).

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i [(y_{\text{exp}})_i - (y_{\text{calc}})_i]^2 \quad \text{II.7}$$

où $(y_{\text{exp}})_i$ est l'intensité expérimentale, $(y_{\text{calc}})_i$ l'intensité calculée au point i et ω_i la pondération assignée à chaque intensité. Tout le diffractogramme est pris en compte dans l'affinement (bruit de fond; forme, position et intensité des raies; paramètres instrumentaux; etc...).

Il existe plusieurs critères d'ajustement pour valider l'affinement et donc la structure réelle de nos ABPs. Le facteur de fiabilité pondérée R_{WP} (en anglais : Weighted reliability factor) est l'écart type du nombre de coups cumulé à chaque point ; il doit être le plus bas que possible, et est significatif quand le rapport des intensités pic/fond est faible. Le facteur de profil attendu, noté R_{exp} , est proportionnel à la variance de l'observable y_i et doit être aussi le plus bas possible ; il est un meilleur indicateur cristallographique car le plus sensible aux paramètres structuraux, en particulier aux positions atomiques. Enfin, le paramètre $\chi^2 = R_{\text{WP}}/R_{\text{exp}}$ est le rapport du facteur de fiabilité pondérée par rapport au facteur de profil attendu ; plus la simulation est bonne, plus χ^2 doit tendre vers 1.

La procédure d'affinement est la suivante. On définit un modèle structural initial, et un premier diffractogramme théorique est calculé. Par itérations successives, on cherche à minimiser le facteur de fiabilité R_{WP} en jouant successivement sur le facteur d'échelle, le bruit

de fond, le(s) paramètre(s) de maille, les profils de raie, les positions atomiques puis les facteurs d'agitation thermique des atomes ; le jeu de paramètres retenu pour l'étape suivante est celui qui donne la plus faible valeur du facteur de fiabilité. L'affinement est considéré comme convergé lorsque l'on n'arrive plus à diminuer le facteur de fiabilité. Pour les ABPs bimétalliques, j'ai utilisé une version simplifiée de l'affinement de Rietveld, connu sous le nom de l'affinement de Le Bail où seuls le groupe d'espace, le paramètre maille et la largeur des raies sont affinés.

La Figure II.5 présente pour **CuFe** le résultat de cette procédure d'affinement de Le Bail, avec le diffractogramme expérimental en noir et celui simulé en rouge. Le très bon accord ($\chi^2 = 5$) confirme une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées, avec le groupe d'espace (Fm-3m) et un paramètre de maille a de $10.134 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

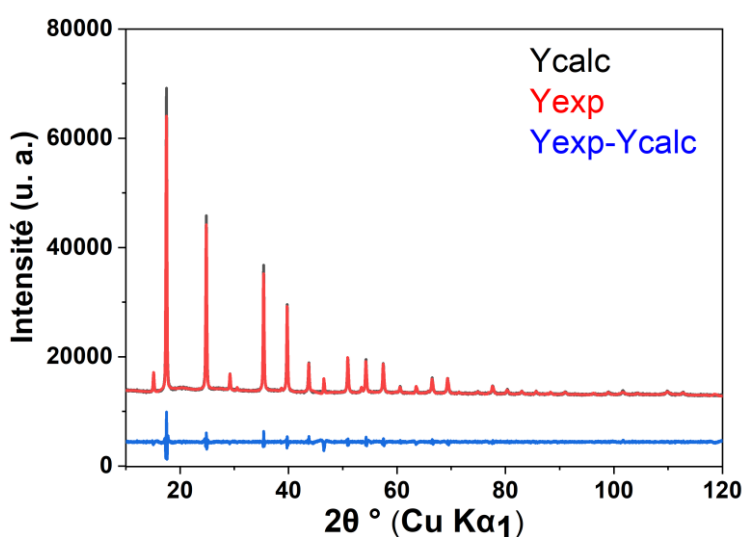


Figure II.5. Diffractogramme expérimental et théorique de **CuFe**.

II.1.3 Caractérisations magnétiques par magnétométrie SQUID

II.1.3.1 Principe et dispositif expérimental

La magnétométrie SQUID (en anglais : Superconducting QUantum Interference Device) est une technique d'analyse des propriétés magnétiques qui permet d'accéder entre autres au moment magnétique total d'un composé, à la température d'ordre magnétique, au champ coercitif, à l'aimantation à saturation, à la température de Weiss, à la constante de Curie, Dans le magnétomètre SQUID, le moment magnétique d'un échantillon en mouvement induit un courant électrique dans une bobine réceptrice. Le principe de la mesure est donc le suivant : on déplace l'échantillon dans des circuits de détection à une température et dans un champ magnétique donnés, et on mesure la variation de flux du champ magnétique dans

les circuits de détection pendant le déplacement de l'échantillon, variation directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Les propriétés magnétiques de nos ABPs ont été étudiées à l'aide du magnétomètre Quantum Device XL-7 SQUID de la plate-forme instrumentale de l'ICMMO. Cet appareil permet de mesurer le moment magnétique d'un composé pour une température ou un champ magnétique appliqué variable. La préparation de l'échantillon consiste à placer 5.6 mg de poudre de l'ABP dans une gélule en gélatine et d'ajouter 17 mg d'eicosane pour assurer que les particules ne s'orientent pas lors de l'application du champ magnétique.

II.1.3.2 Types de mesures et analyses

Trois types de mesures ont été réalisées pour chaque ABP. Les courbes correspondantes et leur analyse sont illustrées à travers l'exemple de **NiFe** (Figure II.6).

Les mesures FC-ZFC (en anglais : Field Cooled-Zero Field Cooled ; Figure II.6a) ont été réalisées sur une gamme de température de 2 K à 100 K sous un champ magnétique de 30 Oe². Pour obtenir ces courbes, je place l'échantillon dans l'appareil à 100K, puis je centre l'échantillon avec un champ magnétique de 5000 Oe. Une fois l'échantillon centré, j'annule le champ dans la bobine puis je lance les mesures ZFC/FC. La courbe ZFC représente l'aimantation en fonction de la température du composé refroidi en champ nul, et la courbe FC représente la dépendance de l'aimantation en température du composé refroidi sous champ (30 Oe ici). Ces courbes permettent d'obtenir notamment la température d'ordre magnétique. Pour déterminer la température d'ordre magnétique, nous avons choisi de tracer la dérivée de la courbe FC en fonction de la température (Figure II.6b). Dans l'exemple de **NiFe**, on obtient ainsi sa température de Curie $T_C = 21$ K.

Afin de déterminer la constante de Curie et la température de Weiss (θ), la susceptibilité magnétique a été mesurée en fonction de la température jusqu'à 300 K sous un champ magnétique de 5000 Oe (Figure II.6c). On peut alors représenter l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, et cette courbe expérimentale est alors ajustée à l'aide de la loi de Curie-Weiss (entre 100 K et 300 K pour nos ABPs) :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{II.8}$$

² 1 T = 10000 Oe

où C est la constante de Curie et θ la température de Weiss. La constante C est donc définie comme l'inverse de la pente de la droite d'ajustement, et la température de Weiss se lit à l'intersection entre cette droite et l'axe des abscisses (équation II.9).

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad \text{II.9}$$

Enfin, l'aimantation a été enregistrée à 4 K pour un champ magnétique variant de -40000 Oe (-4 T) à 40000 Oe (4 T) (Figure II.6d). Cette courbe permet de mettre en évidence l'existence d'un cycle d'hystérèse, le champ coercitif H_c (point sur l'axe des abscisses où l'aimantation est nulle), l'aimantation rémanente (valeur de l'aimantation pour un champ magnétique nul) et l'aimantation à saturation M_{sat} .

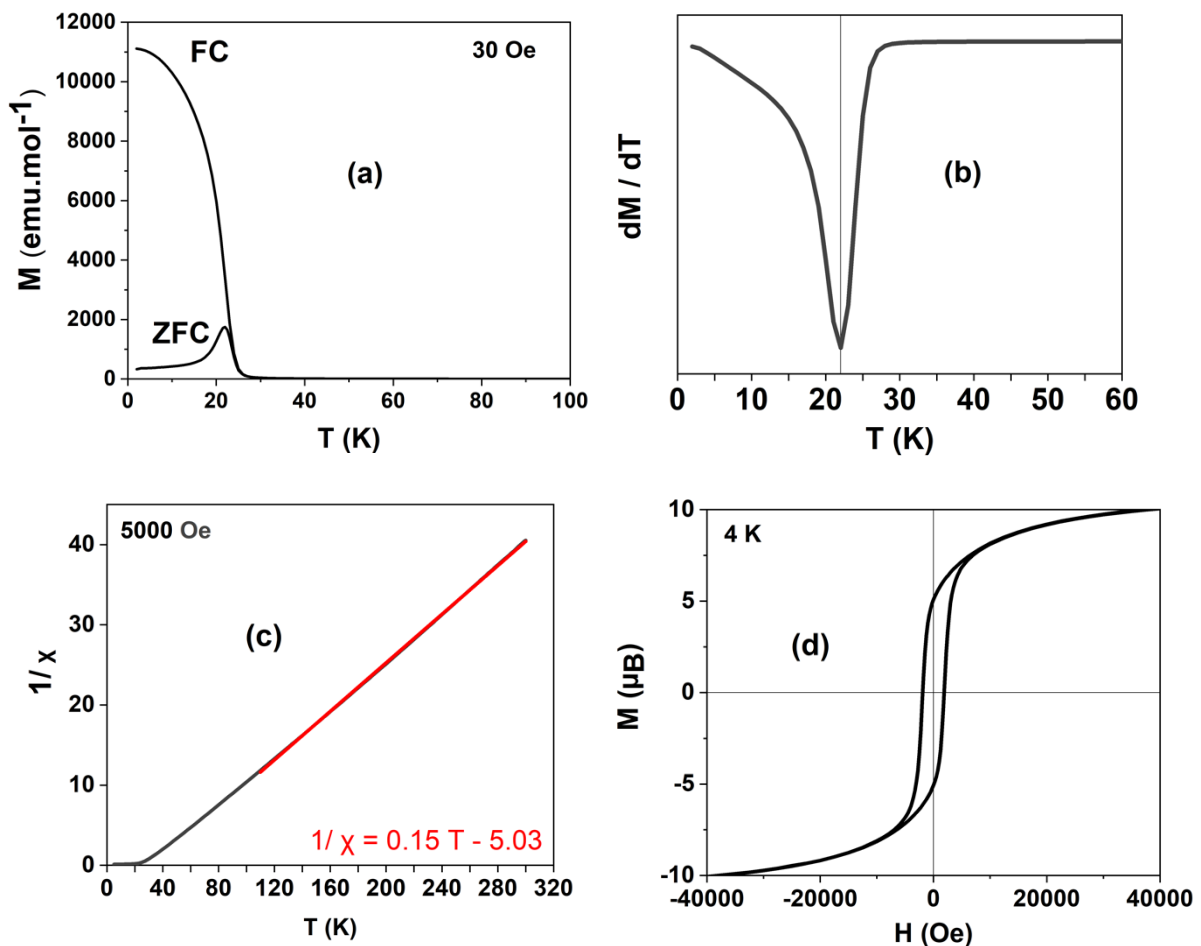


Figure II.6. Mesures magnétiques effectuées sur les ABPs pour l'exemple de **NiFe**. **(a)** Courbe FC/ZFC représentant l'aimantation en fonction de la température. **(b)** Dérivée de l'aimantation FC en fonction de la température. **(c)** Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. **(d)** Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.

II.1.4 Autres caractérisations

II.1.4.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie IR est une spectroscopie vibrationnelle qui renseigne sur la nature des liaisons chimiques et physiques dans un composé. Pour les ABPs, on peut ainsi obtenir une première indication du degré d'oxydation des métaux de transition dans l'enchaînement A—NC—B, et ainsi une confirmation du succès de la synthèse. Je n'ai pas utilisé la spectroscopie IR de manière plus poussée au cours de la thèse.

Pour réaliser les mesures, les analyses ont été réalisées avec le spectromètre Perkin Elmer (modèle Spectrum 100). Les échantillons n'ont pas été préparés sous forme de pastille, car l'application d'une pression peut induire pour certains ABPs un transfert de charge métal-métal. Les ABPs ont donc été dispersés dans du Nujol (huile paraffinique lourde). Ce mélange est placé entre deux fenêtres de CaF_2 . Les spectres ont été enregistrés en transmission à température ambiante, avec un rayonnement incident continu sur la gamme $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (résolution de 4 cm^{-1}).

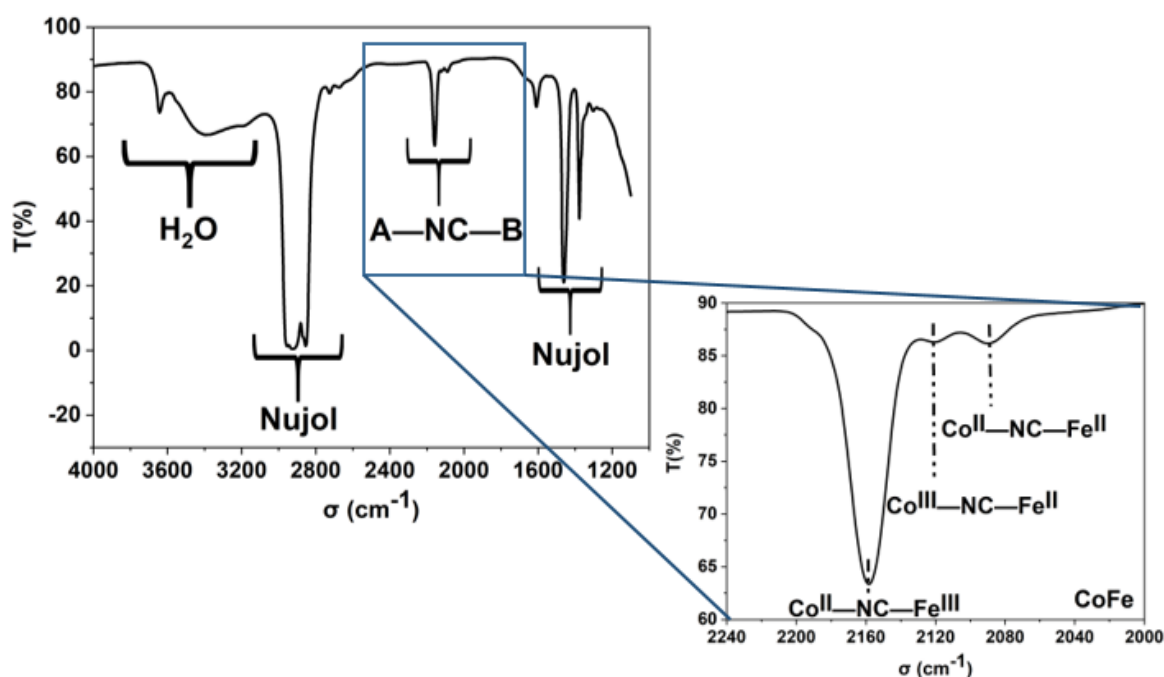


Figure II.7. Spectre infrarouge de **CoFe** enregistré en transmission entre 4000 et 1000 cm^{-1} , avec un zoom sur la région $2240\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ où se situent les bandes caractéristiques des enchaînements A—NC—B des ABPs.

L'évolution de la transmittance de l'échantillon (la fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente en pourcentage) est représentée en fonction du nombre d'onde ; la Figure II.7 donne l'exemple du spectre IR de **CoFe**. On observe que le spectre

présente des bandes situées autour des nombres d'onde caractéristiques des modes de vibration des liaisons chimiques. On retrouve tout d'abord les deux zones d'absorption du nujol, la première entre 3100 et 2600 cm^{-1} et la seconde entre 1500 et 1300 cm^{-1} . Les bandes entre 2220 et 2040 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison A—NC—B des ABPs et correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons CN (zoom de la Figure II.7). Leur position dépend du degré d'oxydation des deux métaux de transition. Pour l'exemple de **CoFe**, la bande à 2160 cm^{-1} est la signature d'un enchaînement $\text{Co}^{\text{II}}—\text{NC}—\text{Fe}^{\text{III}}$. Dans la suite de ce mémoire, les régions du spectre caractéristiques du nujol et des molécules d'eau ne seront ni représentées, ni discutées.

II.1.4.2 Quantification par spectroscopie EDX

Un écart pourrait exister entre la formule chimique théorique attendue et celle de l'ABP effectivement synthétisé. Nos ABPs ont donc été analysés par la spectroscopie EDX (en anglais : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pour quantifier les métaux de transition, ainsi que le cation alcalin pour la série **Cs_xCuFe**. Cette spectroscopie quantitative est couplée à de l'imagerie, puisqu'elle se réalise grâce à un microscope électronique à balayage. La réalisation des mesures (images et quantification) a été faite par F. Brisset (Plate-Forme Instrumentale, ICMMO), en utilisant le spectromètre EDS installé sur le microscope ZEISS Sigma HD ; le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel d'analyse IDFix EDS. L'exploitation des spectres EDX permet donc de déterminer le rapport expérimental réel A/B et ainsi de remonter à la formule chimique réelle de l'ABP.

II.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K des métaux de transition

Une technique d'analyse centrale de ma thèse est la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K des métaux de transition. Elle utilise en général le rayonnement synchrotron ; le principe de fonctionnement d'un synchrotron est présenté dans la référence [48] et ne sera pas détaillé ici. Toutes les mesures présentées dans cette thèse ont été réalisées soit à SOLEIL (Gif-sur-Yvette), soit à l'ESRF (Grenoble).

J'introduis ici les principaux concepts du XAS utiles à la compréhension de mes travaux, ainsi que les lignes où les expériences ont été réalisées.

II.2.1 Principe général

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'excitation d'un électron du niveau de cœur par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (Figure II.8a) ; l'électron de cœur excité est appelé photoélectron. Son principe est de suivre l'évolution du coefficient d'absorption μ d'un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement incident (Figure II.8b), comme décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 * \exp(-\mu(E). x)$$

II.10

où I est l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, μ le coefficient d'absorption de l'élément sondé et x l'épaisseur de l'échantillon.

Le XAS est une technique chimiquement sélective : l'énergie du seuil d'absorption est bien définie pour chaque élément, ce qui permet d'avoir des informations individuelles sur chaque type d'éléments présents dans l'échantillon. Cette sélectivité chimique est particulièrement intéressante pour les ABPs car elle va permettre d'étudier indépendamment chaque côté du pont cyanure.

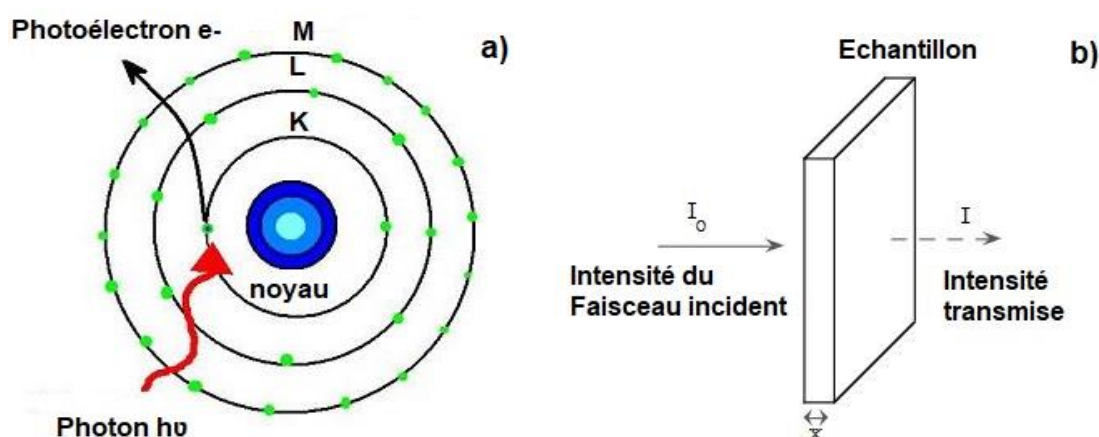


Figure II.8. Excitation des électrons de cœur par le photon incident (a) et l'absorption du photon par l'échantillon d'épaisseur x (b). (Adaptée de la référence [49]).

II.2.2 Description d'un spectre

La Figure II.9 représente un spectre d'absorption typique d'un analogue du Bleu de Prusse au seuil K d'un des métaux de transition ; l'exemple présenté ici est celui du spectre au seuil K de Co pour l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}$ (appelé **Rb₂CoFe**). Selon l'énergie des rayons X incidents, on distingue deux régions principales : le XANES (pour X-ray Absorption Near Edge Structure), qui s'étend jusque 50-100 eV après le seuil d'absorption, puis l'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure). Chacune de ces régions du spectre traduit des processus physiques différents et apporte des informations complémentaires sur l'atome absorbeur.

Expérimentalement, on augmente de façon progressive l'énergie des rayons X incidents, et on enregistre le signal correspondant. Avant le début du XANES, l'énergie du photon est

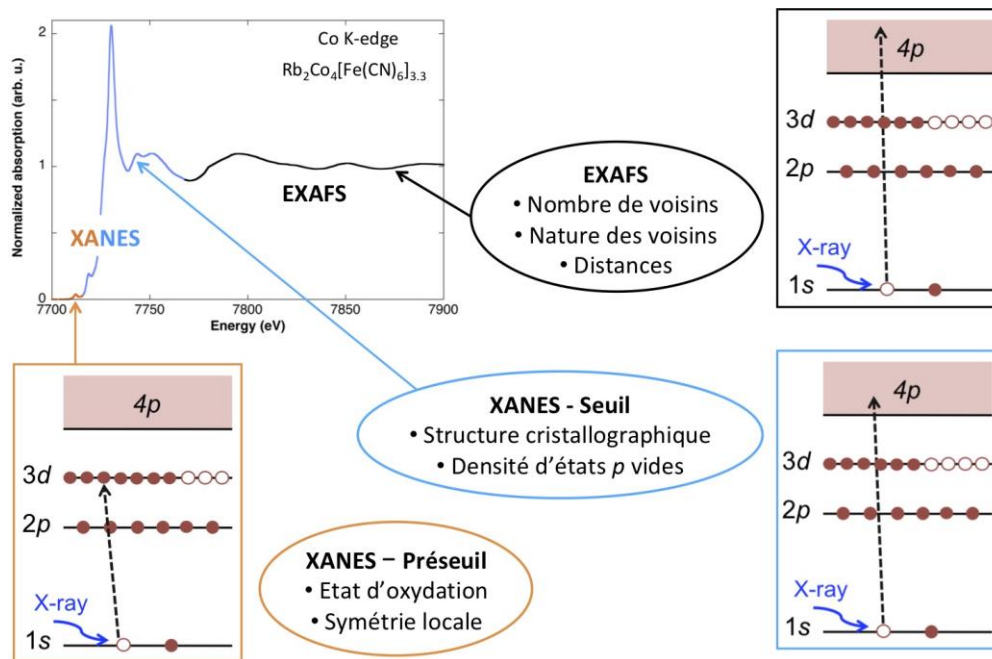


Figure II.9. Spectre d'absorption X au seuil K de Co de l'ABP Rb_2CoFe .

trop faible pour exciter un électron de cœur. Un fond continu est donc enregistré, lié à la présence d'autres éléments avec un seuil d'absorption plus bas que celui de l'élément sondé. Ce fond continu constitue la ligne de base du spectre.

Lorsque l'énergie des photons incidents atteint celle de l'ionisation d'un l'électron 1s, on entre dans le XANES. Le photoélectron est d'abord éjecté vers les premiers états vides, qui sont les orbitales 3d dans le cas des métaux de transition. Ces transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$ constituent le pré-seuil, qui apporte des informations sur la symétrie locale et l'état d'oxydation de l'atome absorbeur. Le pré-seuil peut aussi contenir une contribution dipolaire électrique (transitions $1s \rightarrow p$) si le site de l'atome absorbeur n'est pas centrosymétrique (hybridation intrasite $p-d$), si des vibrations thermiquement activées annulent ce centre d'inversion, ou si le composé est très concentré en atome absorbeur (hybridation intersite $p-d$) [50]. Cela se traduit par une augmentation de son intensité (qui est autrement très faible dans le cas de transitions quadrupolaires électriques). Si nous continuons à augmenter l'énergie des rayons X incidents, l'électron 1s peut maintenant être éjecté dans les états p vides (les orbitales 4p anti-liantes pour les ABPs) ; ces transitions dipolaires électriques correspondent au seuil du XANES. Le seuil apporte des informations qualitatives sur la structure cristallographique autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Dans la région du XANES, l'énergie cinétique du photoélectron est faible et le libre parcours moyen (la distance couverte sans perte d'énergie) importante. L'interprétation du spectre XANES peut se faire de deux manières. La première approche est dite *fingerpint*, et consiste à comparer le spectre enregistré avec celui de références ; elle

permet aussi d'interpréter l'évolution du signal en fonction d'un paramètre externe (photoirradiation, pression, etc...). La deuxième approche consiste à simuler le spectre expérimental et à comparer l'expérience à la théorie pour obtenir des informations fines sur l'atome absorbeur ; plusieurs théories et codes de calculs permettent la mise en œuvre de cette approche [51]. Cette thèse est uniquement expérimentale, et donc seule l'approche *fingerprint* a été utilisée.

Enfin, pour une énergie encore plus élevée des rayons X, on accède à la partie EXAFS du spectre. Dans cette partie du spectre, l'énergie cinétique du photoélectron est élevée et donc le libre parcours moyen faible, ce qui fait que le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les voisins de l'atome absorbeur. L'EXAFS peut ainsi apporter des informations quantitatives sur l'environnement de l'atome absorbeur, comme la nature et le nombre de voisins ou encore la distance avec ces voisins. Un formalisme bien établi [52] permet d'extraire ces informations, en affinant un modèle structural à partir de la comparaison entre le signal expérimental et celui simulé à partir de ce modèle structural. Dans le cadre de cette thèse, les signaux EXAFS ont été enregistrés mais n'ont pas été analysés.

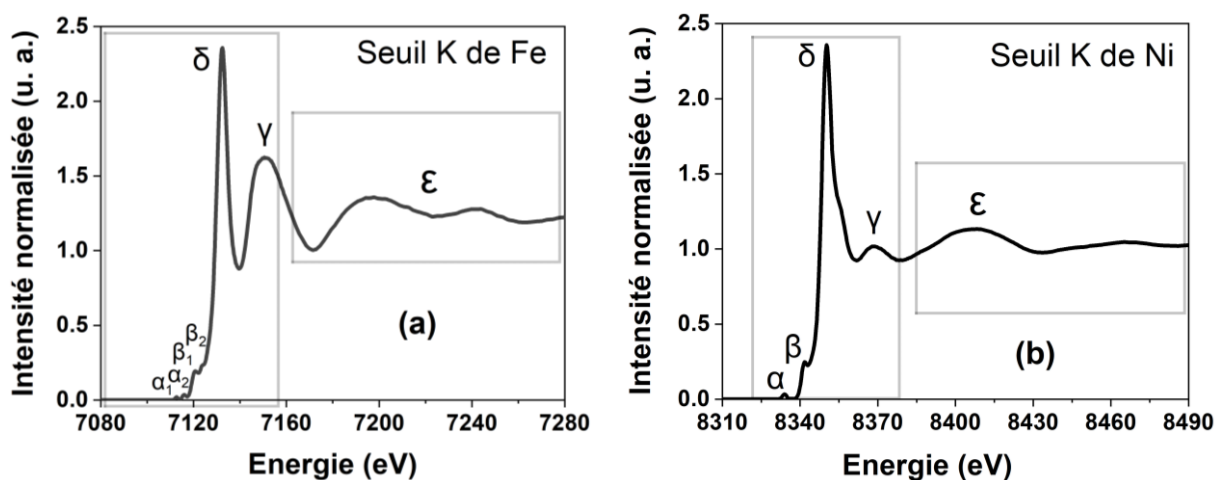


Figure II.10. Spectres XAS normalisés de **NiFe** enregistrés aux seuils de K du Fe **(a)** et du Ni **(b)**.

II.2.3 Interprétation générale du spectre XANES d'un ABP au seuil K du métal de transition

Nous allons présenter cette interprétation générale à travers l'exemple de **NiFe** au seuil K du Fe et du Ni (Figure II.10). La spécificité et l'interprétation détaillées pour chaque ABP sont données dans le chapitre III.

Quel que soit le seuil, les spectres présentent des pics caractéristiques. Le pic (α) correspond au pré-seuil. Le pic (β) est attribué aux transitions vers les orbitales π^* des ligands. Le pic (δ) est la raie blanche ; elle consiste généralement pour les ABPs en un pic principal très intense et parfois à un épaulement à une énergie légèrement plus haute ou basse. Le pic (γ) correspond à la diffusion multiple ; sa caractéristique la plus remarquable est le changement d'intensité entre les 2 seuils. Au seuil K du Fe, donc côté Fe—CN du pont cyanure, la liaison est très rigide et linéaire, et l'intensité de ce pic très intense à cause d'un phénomène de résonance. Au seuil K du Ni, donc côté Ni—NC du pont cyanure, la liaison est moins linéaire, ce phénomène de résonance n'est pas présent et l'intensité est donc beaucoup plus faible. Cette variation d'intensité du pic γ entre les deux seuils permet ainsi de vérifier qu'au cours de la synthèse, il n'y a pas eu de retournement du pont cyanure. Enfin, à partir de l'oscillation ϵ , on est dans la région EXAFS.

II.2.4 Mesures en transmission sur la ligne SAMBA

Un spectre XAS peut être enregistré soit en transmission, soit en fluorescence (Figure II.11). Le choix du mode de détection se fait principalement selon la nature de l'échantillon et la concentration de l'atome absorbeur. Le mode de fluorescence est choisi généralement pour les échantillons dilués et/ou pour les échantillons qui ne peuvent pas être préparés sous forme de pastille.

Pour nos ABPs, tous les spectres ont été enregistrés à chaque seuil (A et B) en transmission. La Figure II.12 représente le montage du dispositif expérimental en transmission. Nous avons utilisé le monochromateur Si(220) (résolution ~ 1 eV) afin de pouvoir enregistrer les spectres en mode continu. Les mesures ont été faites à température ambiante. Comme pour la spectroscopie IR, les échantillons n'ont pas été préparés strictement sous forme de pastille afin d'éviter un transfert de charge piezzo-induit, mais placés entre deux scotchs de kapton

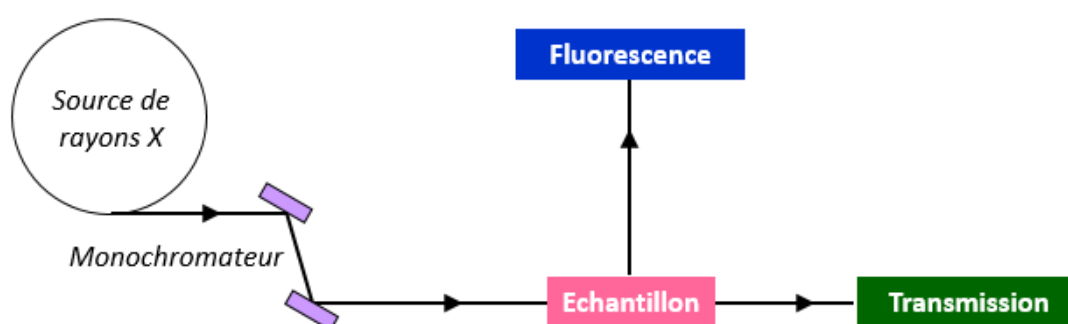


Figure II.11. Schéma simplifié des modes de détection d'un spectre XAS.

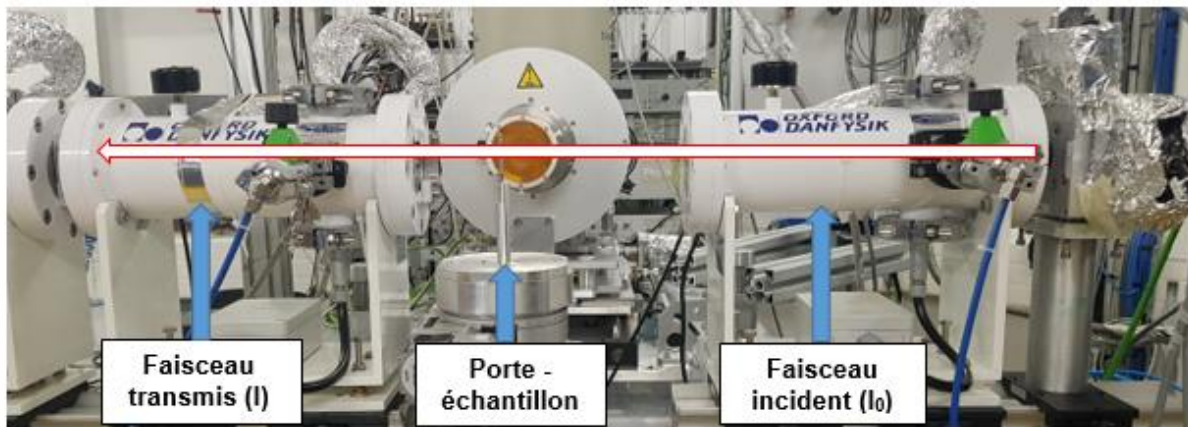


Figure II.12. Photo du montage expérimental en transmission sur SAMBA.

afin de se rapprocher de la géométrie d'une pastille. Pour éviter les phénomènes de photodégradation, le faisceau était défocalisé et une feuille d'aluminium placée avant l'échantillon. Une feuille métallique de référence a été systématiquement mesurée pour chaque seuil afin de calibrer les spectres en énergie. Les spectres ont été normalisés en utilisant le logiciel Athena [53].

II.2.5 Mesures de spectres HERFD-XANES sur la ligne FAME-UHD

Afin d'obtenir des spectres XANES avec une meilleure résolution, en particulier dans la région du pré-seuil, des spectres HERFD (High Energy-Resolution Fluorescence-Detected)-XANES ont été enregistrés sur la ligne FAME-UHD [54] à l'ESRF pour la série **AFe**. Cette spectroscopie *photon-in-photon-out* [55] consiste à enregistrer les spectres XANES grâce à un spectromètre à cristaux analyseurs (Figure II.13), dont l'énergie est fixée à celle d'une raie de fluorescence de l'atome absorbeur (ici la $K\alpha_1$).

La Figure II.14 illustre cette meilleure résolution dans la région du XANES en utilisant le spectromètre sur FAME-UHD par rapport au spectre enregistré en transmission sur SAMBA.

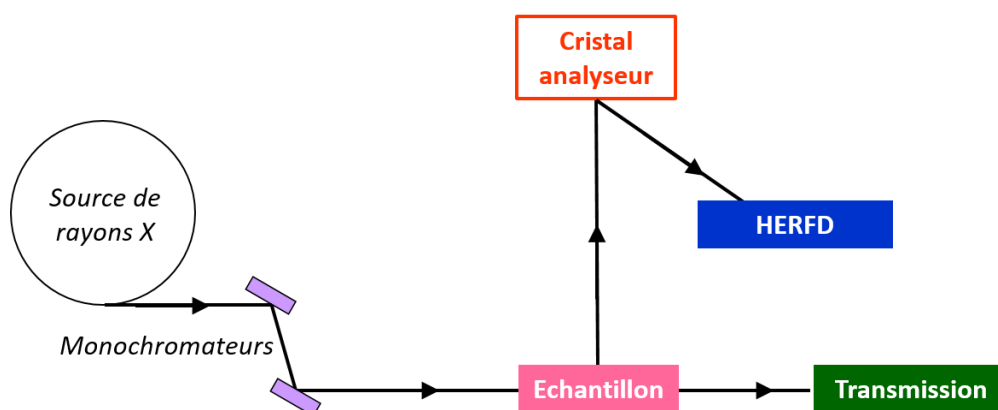


Figure II.13. Schéma simplifié du mode de détection HERFD d'un spectre XANES.

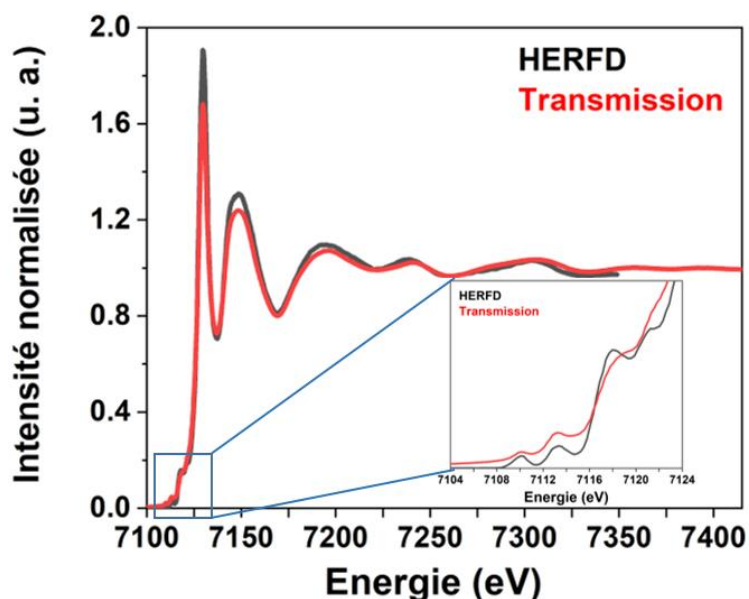


Figure II.14. Comparaison entre les spectres HERFD-XANES mesuré sur FAME-UHD (noir) et celui en transmission mesuré sur SAMBA (rouge) pour le seuil K du fer de **CuFe**, avec un zoom sur le pré-seuil et les transitions vers les π^* (inset).

Un deuxième avantage est que la fluorescence des autres éléments est filtrée, et donc le signal avant-seuil est nul et aucun redressement du spectre n'est nécessaire. Le HERFD présente cependant deux inconvénients. Le premier est qu'un signal EXAFS long ne peut pas être enregistré, les mesures sont limitées à la région du XANES. Le second est lié au fait qu'on ne mesure pas la fluorescence directement émise par l'échantillon. Des artefacts (nombre de pics différent, variation de l'intensité relative des pics) peuvent donc apparaître dans le pré-seuil ; ils sont liés au fait de sélectionner une raie de fluorescence particulière. Deux manières sont possibles pour vérifier que le spectre HERFD-XANES est identique en nombre de structure à un spectre en fluorescence totale : comparer au spectre enregistré en fluorescence totale (ou en transmission), ou enregistrer le plan RIXS (Figure II.15) et vérifier que toutes les structures sont sur une seule ligne [56]. C'est cette deuxième solution que nous avons utilisée ; les spectres RIXS n'ont pas été mesurés pour tous les ABPs mais pour quelques composés pris comme références. Pour tous, les structures du pré-seuil s'alignent bien, sans structures secondaires ; les spectres HERFD-XANES peuvent donc être directement comparés aux spectres enregistrés sur SAMBA ou ODE en transmission.

Tous les spectres HERFD-XANES de cette thèse ont été enregistrés avec un spectromètre de type Johann (Figure II.16a), constitué de 14 cristaux analyseurs à géométrie sphérique (rayon de courbure = 1m) répartis en deux rangées de 7 cristaux. Afin de minimiser l'absorption du

faisceau par l'air, le spectromètre est entièrement intégrée dans une enceinte sous gaz d'hélium (Figure II.16b).

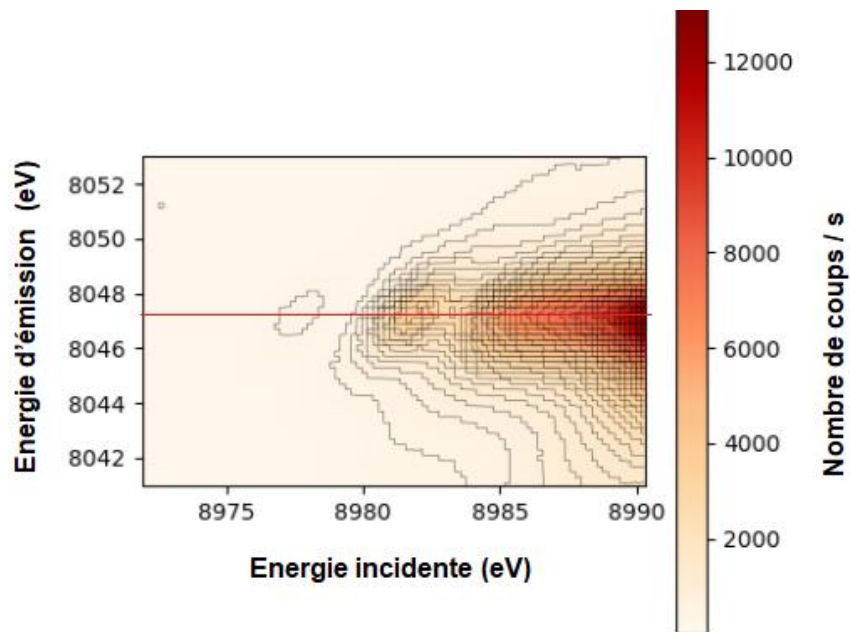


Figure II.15. Plan RIXS- $1s2p$ de **CuFe** au seuil K du Cu montrant la présence de structures sur une seule ligne.

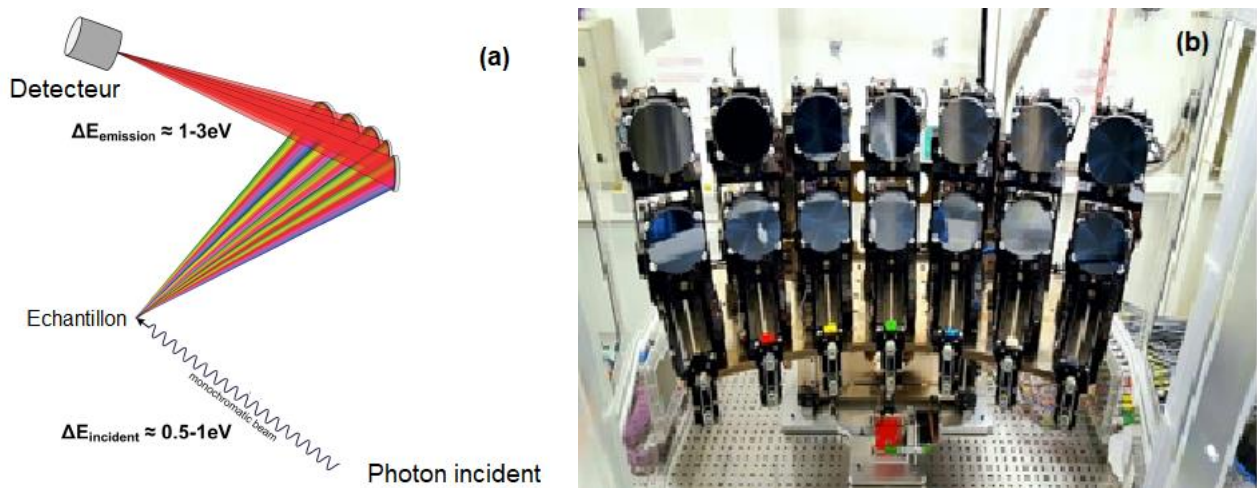


Figure II.16. (a) Schéma du principe du spectromètre à cristaux analyseurs et (b) photo du spectromètre installé sur FAME-UHD avec les 14 cristaux analyseurs (Reproduites de la réf. 9).

Le Tableau II.3 présente les cristaux utilisés pour nos mesures; pour chaque seuil, 3 cristaux ont été utilisés afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit. L'énergie du rayonnement incident est sélectionnée en utilisant un monochromateur à double cristaux Si(220). La taille du faisceau sur l'échantillon était d'environ $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$. Un détecteur hybride à pixels (imXpaf S70) est utilisé. Les échantillons sont dilués dans la cellulose pour éviter l'effet d'auto-absorption, et la poudre a été placée simplement entre 2 scotchs de kapton.

Pour la normalisation, le HERFD présente l'avantage d'un avant-seuil nul. La seule opération de normalisation consiste donc à normaliser le saut au seuil à 1.

Atome absorbeur	Energie du seuil K (keV)	Energie de la raie $K\alpha_1$ (keV)	Cristal	Angle de Bragg
Cr	5.989	5.414	Ge (422)	82.50°
Mn	6.539	5.8987	Ge (333)	74.87°
Fe	7.112	6.403	Ge (440)	75.47°
Co	7.709	6.930	Si (531)	77.02°
Ni	8.333	7.478	Si (620)	74.89°
Cu	8.979	8.047	Ge (444)	70.62°

Tableau II.3. Liste des cristaux analyseurs utilisés pendant nos expériences, avec la réflexion et l'angle de Bragg correspondant.

II.3 Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X au seuil K des métaux de transition

La deuxième technique d'analyse centrale de ma thèse est le Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (XMCD) au seuil K des métaux de transition. C'est une technique dérivée de la spectroscopie d'absorption des rayons X. Elle utilise donc aussi le rayonnement synchrotron et en présente les mêmes avantages de sélectivités chimique et orbitale. Toutes les mesures présentées dans cette thèse ont été réalisées sur la ligne ODE à SOLEIL et uniquement pour des seuils K de métaux de transition. Dans la suite, sauf mention contraire, les résultats et la discussion ne concerne donc exclusivement que ces seuils.

Les principes fondamentaux du XMCD ont été présentés dans le chapitre I. J'introduis ici le dispositif expérimental de la ligne ODE, la procédure de normalisation que j'ai dû mettre au point, et les premiers résultats sur l'effet de la température et du champ magnétique sur les signaux. La publication correspondant à cette section de la thèse est donnée en Annexe 4.

II.3.1 Dispositif expérimental de la ligne ODE pour l'enregistrement des signaux XMCD

La ligne de lumière ODE [57] est basée sur une optique dispersive. Cela signifie que le faisceau de rayons X incidents n'est pas monochromatique comme sur SAMBA ou FAME-UHD, mais que toutes les énergies sont envoyées sur l'échantillon via un polychromateur. Les avantages, les inconvénients et la description détaillée d'une optique dispersive se trouvent dans la littérature [16,17,19,20,21].

Toutes les mesures sont effectuées en transmission (Figure II.17). La ligne possède deux polychromateurs, Si(311) et Si(111). Pour cette thèse, nous avons choisi le polychromateur Si(311), car son utilisation permet une résolution améliorée d'un facteur de 2 par rapport au Si(111), malgré une gamme d'énergie au-dessus du seuil réduite d'un facteur 2 [58]. Le but étant de démêler les effets physiques du XMCD, nous avons donc privilégié une meilleure résolution.

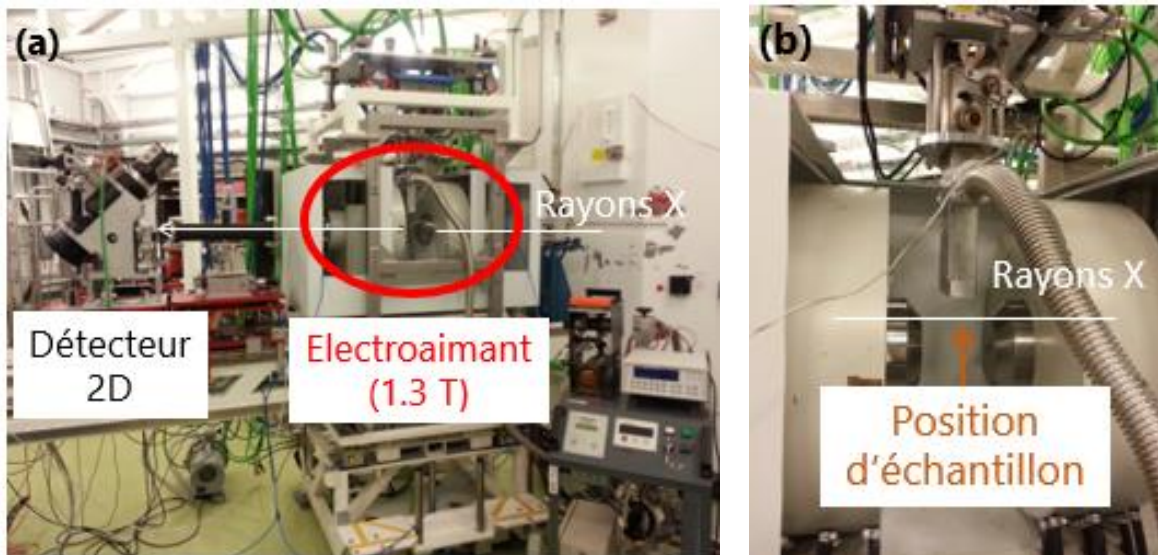


Figure II.17. (a) Photo du montage expérimental en transmission sur ODE et (b) zoom sur la position de l'échantillon entre les deux pôles de l'électroaimant.

Pour les ABPs, la température d'ordre magnétique est basse (< 50 K), et les mesures doivent donc être réalisées à froid dans un cryostat adapté aux mesures de XMCD. Celui disponible sur ODE a été conçu pour les cellules à enclumes en diamant, cellules qui sont en matériaux amagnétiques et optimisées pour les mesures XMCD à basses températures. Elles peuvent être utilisées comme porte-échantillon pour des expériences à pression ambiante, à condition qu'aucun milieu transmetteur de pression ne soit utilisé. Le principal avantage des cellules à enclumes diamant pour nos expériences sur les ABPs est que les surfaces parallèles des diamants permettent une meilleure homogénéité de l'échantillon, et donc un meilleur rapport signal-sur-bruit pour le XMCD. Un inconvénient de cette cellule est que, dans la gamme des seuils K des métaux de transition, les diamants peuvent absorber fortement les

photons incidents; par conséquent, une cellule a été adaptée en remplaçant les deux diamants par des plaques de plexiglas (Figure II.18). La préparation de l'échantillon consiste alors à déposer la poudre entre ces deux lames de plexiglas, puis à appliquer de la graisse à vide autour des deux lames. L'étude en fonction du champ et de la température ainsi que les mesures sur la série **AFe** ont été réalisées en utilisant des cellules avec diamants, et toutes les autres mesures en utilisant des cellules avec lames de plexiglas.



Figure II.18. Photo de la préparation d'un échantillon dans la cellule adaptée avec des lames de plexiglas.

Sur ODE, les mesures XMCD sont réalisées pour une polarisation circulaire donnée du faisceau incident et en inversant la direction du champ magnétique appliqué, parallèle ou antiparallèle à la direction de propagation du faisceau ; cela est obtenu en changeant le sens du courant dans les bobines de l'électroaimant. Le spectre XANES est dérivé de l'intensité transmise enregistrée pour une orientation du champ magnétique. Le signal XMCD étant une différence du spectre XANES pour les deux directions opposées du champ magnétique, il est directement dérivé des intensités transmises mesurées pour chaque orientation du champ magnétique I^+ et I^- , et est défini comme :

$$\text{XMCD} = \mu^- - \mu^+ = \log\left(\frac{I^+}{I^-}\right) \quad \text{II.11}$$

Afin de travailler exclusivement à partir des intensités transmises et de s'affranchir d'une éventuelle dérive linéaire due aux instabilités du faisceau, la séquence de mesures définie sur ODE est :

$$I_0^+, I_1^-, I_1^+, I_2^-, I_2^+, \dots, I_N^-, I_N^+,$$

où N est le nombre d'itérations, une itération correspondant à une mesure pour chaque orientation du champ magnétique (I_0 est ici la toute première mesure et ne doit pas être confondue avec l'intensité incidente des rayons X). Le signal XMCD est alors défini comme :

$$\text{XMCD}_N = \frac{1}{2N} \log \left(\frac{I_0^+ (I_1^+)^2 \dots (I_{N-1}^+)^2 I_N^+}{(I_1^-)^2 \dots (I_N^-)^2} \right) \quad \text{II.12}$$

Cette intensité du signal XMCD est étroitement liée au taux de polarisation circulaire du faisceau de rayon X. Etant donné que la ligne ODE est installée sur un aimant de courbure, la polarisation circulaire est obtenue en sélectionnant l'émission hors-orbite de l'aimant de courbure grâce à des fentes [58], dont la position et la taille définissent le taux de polarisation circulaire. Celui-ci n'est pas mesuré expérimentalement sur ODE, mais une ouverture fixe des fentes pendant la même campagne de mesure permet de fixer le taux de polarisation circulaire. Cette contrainte instrumentale implique de mesurer une série d'échantillon à tous les seuils pertinents pendant la même campagne de mesures, de sorte que les réglages optiques de la ligne et par conséquent le taux de polarisation circulaire soient fixes. Il est important de noter que, pour une ouverture donnée des fentes, le taux de polarisation circulaire est constant sur la gamme d'énergie des seuils K des métaux de transition ; des calculs optiques par T. Moreno (Groupe Optique, SOLEIL) ont en effet indiqué une variation de 1% pour le polychromateur Si(111) et de 2% pour le Si(311) entre 7 et 9 keV. Ces mêmes calculs ont montré que le polychromateur Si(311) offre une plus grande stabilité sur la divergence verticale du faisceau par rapport au polychromateur Si(111); une légère modification de l'ouverture des fentes modifiera donc très peu le taux de polarisation circulaire et donc l'intensité des signaux XMCD. Ces calculs sont présentés dans l'article en Annexe 4. Néanmoins, pour pouvoir comparer des signaux XMCD mesurés pendant différentes campagnes ou avec des données enregistrées sur d'autres lignes, un élément important est d'enregistrer le signal XMCD de la feuille métallique de chaque seuil étudié pour renormaliser ensuite l'intensité des signaux XMCD. Ces mesures de la feuille métallique ont été mise en place au cours de la thèse, pour les expériences sur les séries **NiCoFe** et **Cs_xCuFe** (Annexes 1 et 2).

Les spectres XANES et les signaux XMCD ont été enregistrés pour chaque ABP au seuil K de chacun des métaux de transition. Pour toutes les mesures, des atténuateurs en plexiglas d'épaisseur appropriée (entre 1.8 mm et 6.2 mm) ont été placés avant l'échantillon afin d'éviter la photodégradation des échantillons. La calibration en énergie est faite grâce à un spectre XANES de la feuille métallique du seuil étudié. Cette étape est cruciale sur ODE : l'optique dispersive nécessite d'utiliser comme détecteur une caméra CCD couplée à un scintillateur. Le spectre est donc initialement obtenu en fonction d'un nombre de pixels et

pas directement en fonction de l'énergie. Le spectre XANES de la feuille métallique enregistré en fonction des pixels est donc comparé à un spectre classique enregistré en fonction de l'énergie, ce qui permet d'établir pour le réglage la conversion pixel-énergie. Cette conversion doit être appliquée à chaque spectre mesuré à ce seuil. Comme elle dépend des réglages, cette conversion doit être définie après chaque réglage à un seuil.

II.3.2 Normalisation des signaux XMCD

Une étape critique est la normalisation des signaux, ce qui nécessite la mise en place d'une procédure robuste. La normalisation du XMCD dépend en effet de manière critique de la normalisation des spectres XANES, car la valeur du saut au seuil utilisée pour normaliser le spectre XANES à 1 est également utilisée pour normaliser l'intensité du signal XMCD correspondant. Nos spectres XANES enregistrés avec le polychromateur Si(311) s'étendent sur une gamme d'énergie de 60-200 eV au-dessus du seuil selon l'élément étudié. Par exemple, au seuil du Mn dont l'énergie de 6.539 keV s'approche de la limite basse énergie de ODE, le XANES ne s'étend que sur 67 eV après le seuil d'absorption. Cet inconvénient d'une courte gamme au-dessus du seuil impacte directement le processus de normalisation des spectres XANES, car une normalisation classique du spectre XANES à l'aide du logiciel ATHENA (ou équivalent) n'est pas toujours possible, cette gamme d'énergie trop courte au-dessus du seuil ne permettant pas au logiciel de définir la ligne de base pour le signal EXAFS. Dans le cas où le logiciel parvient mathématiquement à normaliser le spectre XANES, nous avons cependant aussi observé que des normalisations répétées du spectre XANES peuvent toutes conduire à une normalisation raisonnable, mais avec des valeurs du saut au seuil légèrement différentes. Cela a généralement un effet négligeable si l'on considère uniquement les spectres XANES, mais étant donnée la très faible intensité des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition des ABPs, cela peut conduire à un artefact relativement important dans l'intensité normalisée du XMCD.

Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, j'ai dû mettre en place une procédure manuelle de traitement des données XANES et XMCD, basée sur l'utilisation d'un spectre XAS enregistré sur une grande gamme en énergie (500-1000 eV au-dessus du seuil), mesuré en transmission sur la ligne SAMBA (Section II.4.4) et normalisé de manière conventionnelle à l'aide du logiciel Athena (Figure II.19a). Cette procédure a permis d'éviter tout artefact de normalisation dans l'intensité du XMCD, et ainsi de comparer en toute confiance les signaux des ABPs au sein d'une même série.

La première étape de cette procédure de normalisation consiste donc à avoir un spectre long de référence normalisé pour chaque ABP et chaque seuil mesuré sur ODE. La normalisation du spectre XANES enregistré sur ODE se fait alors en 3 étapes ; la Figure II.19 illustre cette procédure manuelle pour l'exemple de **CoFe** au seuil K du Fe. La région du pré-seuil est d'abord mise à zéro par une simple translation (Figure II.19b). Ensuite, une ligne de

base est soustraite à l'ensemble du spectre de ODE, de manière à ce que la région au-delà du seuil soit parallèle à celle du spectre long de référence (Figure II.19c). Enfin, le spectre de ODE est multiplié par un facteur normalisant le saut au seuil à 1. La normalisation du spectre de ODE est validée en le comparant à celui de la référence (Figure II.19d) : les deux doivent se superposer. Il est important de noter que parfois, une distorsion est observée pour le spectre de ODE et qu'elle ne peut pas toujours être suffisamment corrigée pour que les 2 spectres se superposent sur toute la gamme d'énergie au-delà du seuil. Dans ce cas, je me suis concentré sur la zone autour de la raie blanche et la structure de la diffusion multiple, car les principales caractéristiques spectrales des signaux XMCD sont liées à ces structures du XANES.

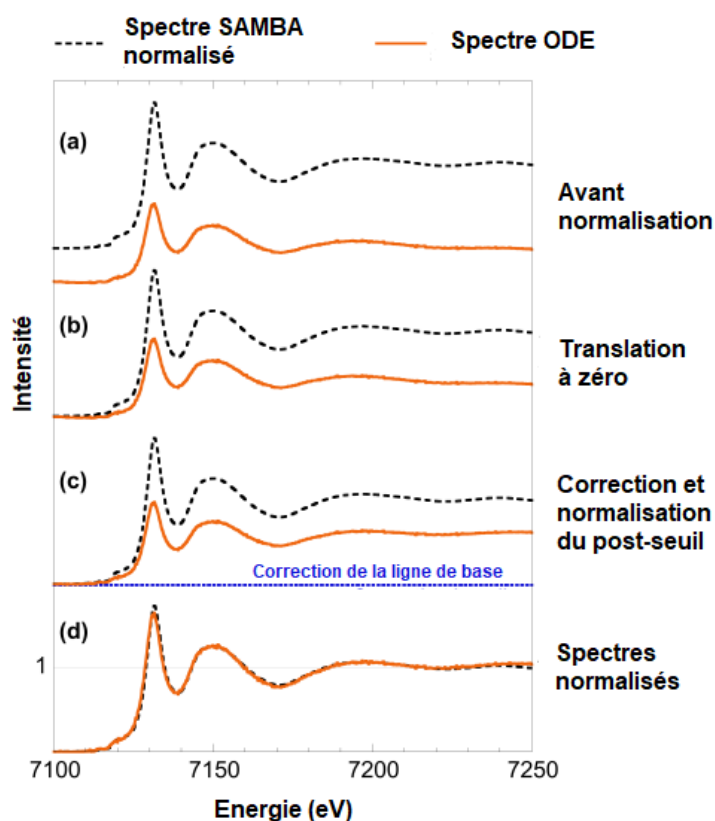


Figure II.19. Procédure de normalisation du spectre XANES enregistré sur ODE en utilisant un spectre XAS normalisé (ici enregistré sur SAMBA), avec l'exemple de CoFe au seuil K du Fe. **(a)** Avant la normalisation du spectre ODE, **(b)** ajustement du pré-seuil, **(c)** normalisation de l'après-seuil, **(d)** après la procédure de normalisation complète.

Le traitement de signaux XMCD se fait lui en deux étapes. Tout d'abord, la ligne de base du signal est définie à zéro. Dans certains cas défavorables, une ligne de base doit être soigneusement définie et soustraite au signal XMCD mesuré, de manière à corriger les oscillations dues à des variations du faisceau et/ou une inhomogénéité de l'échantillon (un échantillon homogène réduit drastiquement ces oscillations). La deuxième étape est la normalisation du signal XMCD elle-même : le signal XMCD obtenu dans la première étape est multiplié par le facteur utilisé pour normaliser à 1 le saut au seuil du spectre XANES.

II.3.3 Effets des paramètres extérieurs sur le signal XMCD

Un des objectifs de mon travail de thèse est de démêler les effets physiques à l'origine des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition, en étudiant de manière systématique des séries d'ABPs pour lesquelles un paramètre interne unique varie. Il est donc crucial d'être sûr que les variations observées dans les signaux XMCD proviennent de ce changement de paramètre interne et qu'elles ne sont pas un effet d'un changement d'un paramètre extérieur lié à la mesure. En effet, N. Bouldi [35] a déjà observé dans sa thèse pour la feuille métallique de Co que l'intensité du signal XMCD (i) est 16% plus grande avec un champ de 2.1 T qu'avec un champ de 1.3 T, même si le champ de saturation pour le Co est de 1 T, et (ii) a changé de 7% entre les mesures à 4 K et 300 K, alors que la température de Curie est de 1393 K à pression ambiante [62]. Un tel effet de la température peut se révéler très critique dans les ABPs, pour lesquels la température de Curie la plus élevée se situe autour de la température ambiante pour l'ABP **VCr** [41].

Dans cette partie, l'effet de la température et du champ magnétique sur les signaux XMCD est donc étudié en détail, afin d'évaluer leurs effets pour les ABPs et ainsi déterminer les conditions de mesure qui permettront d'étudier de manière fiable les différentes séries d'ABPs modèles. Les mesures ont été réalisées avant le début de ma thèse, mais je me suis chargé intégralement du traitement des données et de leur analyse. Deux grands types de mesures ont été réalisées. Des mesures pour un champ magnétique variable entre 0.1 T et 1.3 T ont été effectuées à 4.5 ± 0.5 K. La valeur du champ magnétique est modulée en variant l'intensité du courant électrique à l'intérieur de l'électroaimant pour un gap fixe entre les deux pôles. Des mesures pour une température variable entre 4 K à 21 K ont aussi été réalisées, pour un champ magnétique fixe de 1.3 T. Afin de mieux comparer les signaux entre eux et avec les données magnétiques macroscopiques obtenues par magnétométrie SQUID, l'aimantation et l'intensité du signal enregistré à 4 K et 1.3 T ont été normalisées à 1, et celles des autres signaux renormalisées proportionnellement.

II.3.3.1 Effet de la température

Les signaux XMCD de **NiFe** au seuil K du fer et du nickel ont été enregistrés à différentes températures entre 4 K et 21 K pour un champ magnétique externe fixe de 1.3 T ; avant renormalisation de l'intensité à 1, l'intensité maximal du signal est plus intense au seuil K du Fe (0.0086) qu'au seuil du Ni (0.0071). Les signaux sont présentés pour une intensité maximale renormalisée à 1 du signal à 4 K et 1.3 T sur la Figure II.20. Au seuil K du fer (Figure II.20a), tous les signaux possèdent la même forme, avec un pic principal positif à 7130 eV. On remarque que l'intensité est maximale à 4 K, et qu'elle diminue avec la température. Au seuil du nickel (Figure II.20b), quelle que soit la température, les signaux présentent aussi tous la même forme, avec un pic principal à 8350 eV et toujours positif comme dans le cas du seuil K du fer ; cela montre un couplage magnétique de type ferromagnétique entre ces

centres métalliques [25,26]. On voit que l'intensité maximale du pic principal diminue lorsque la température augmente et disparaît presque à 21 K. Cette perte d'intensité des signaux quel que soit le seuil était bien attendue car en se rapprochant de la température de Curie ($T_C = 21$ K pour **NiFe**), l'ordre ferromagnétique est progressivement relaxé.

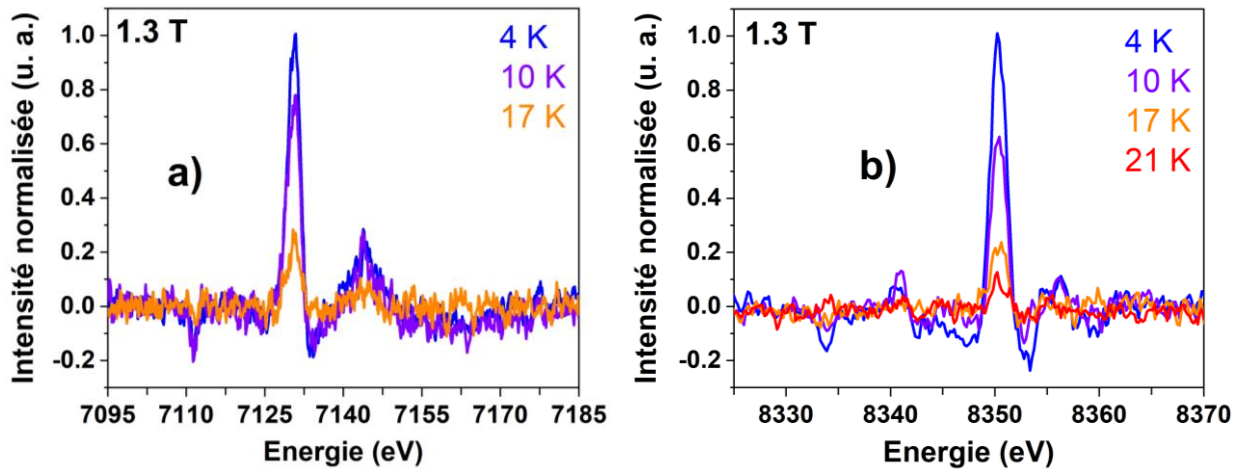


Figure II.20. Signaux XMCD normalisés de **NiFe** enregistrés au seuil K du Fe **(a)** et du Ni **(b)** pour une variation de température entre 4 K et 21 K, sous un champ magnétique externe de 1.3 T. Le signal à 4 K a été normalisé à 1, et les autres signaux renormalisés proportionnellement.

Sur la Figure II.21 sont reportées la variation du maximum de l'intensité normalisée du pic principal aux deux seuils, ainsi que la variation de l'aimantation magnétique macroscopique enregistrée dans le magnétomètre à SQUID au même champ de 1.3 T. On observe tout d'abord que la variation du maximum de l'intensité du pic principal est strictement linéaire au seuil K du Ni, et tend à l'être au seuil K du Fe. Les différentes dépendances en température des intensités maximales du signal XMCD reflètent probablement à un comportement magnétique différent des sous-réseaux des ions Ni^{2+} et Fe^{3+} . Deuxièmement, si l'intersection de la variation linéaire de l'intensité du signal XMCD au seuil K du Ni avec l'axe x correspond bien à la température d'ordre magnétique de **NiFe**, il est intéressant de noter que, quel que soit le seuil, l'évolution de l'intensité du signal XMCD est différente de la variation de l'aimantation macroscopique avec la température. La pente de la courbe est plus raide pour les signaux XMCD que pour l'aimantation macroscopique, ce qui suggère que l'intensité du signal XMCD ne reflète pas uniquement et directement le moment magnétique porté par l'atome absorbeur, comme mesuré macroscopiquement pour l'ensemble de l'échantillon dans un magnétomètre SQUID.

De plus, la Figure II.21 montre que (i) au seuil K du Ni, l'intensité des signaux XMCD varie de $\approx 6\%$ par degré, et (ii) qu'au seuil K du Fe, une variation de $\approx 25\%$ est observée entre 4 K et 10 K. Cette variation de l'intensité du signal XMCD en fonction de la température souligne

l'importance de bien contraindre la température pendant la mesure si l'on veut pouvoir interpréter de manière fiable les variations de l'intensité des signaux XMCD dans les séries d'ABPs modèles. Par exemple, pour **NiFe** au seuil du Fe, les $\approx 25\%$ de variation d'intensité observés ici entre 4 K et 10 K sont de l'ordre de grandeur de celle observée entre 0 et 0.8 GPa dans une étude précédente par A. Bleuzen et J-D. Cafun [3]. Elle n'est pas non plus

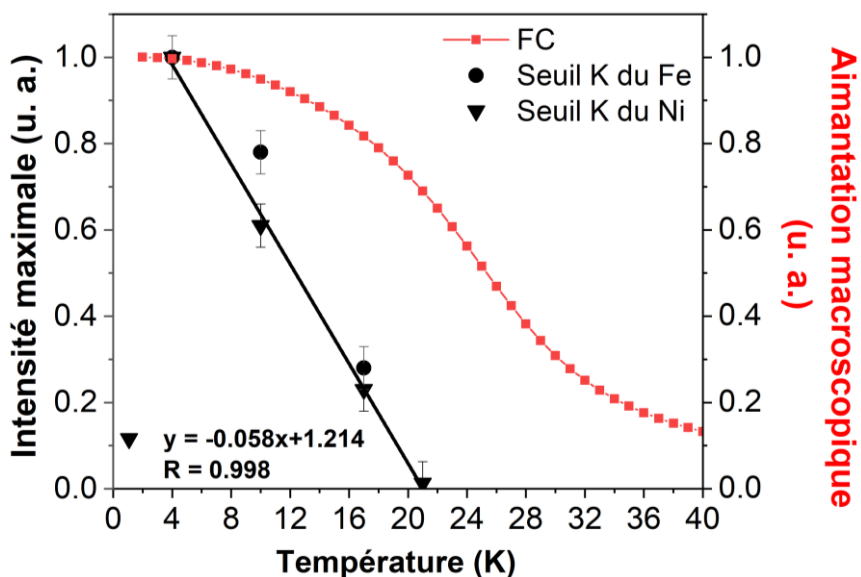


Figure II.21. Evolution de l'intensité maximale des signaux XMCD pour **NiFe** en fonction de la température au seuil K du Fe (cercles) et du Ni (triangle), ainsi que l'aimantation macroscopique enregistrée par magnétométrie SQUID (courbe en rouge). Toutes les données ont été enregistrées pour un champ magnétique de 1.3 T. L'aimantation macroscopique a aussi été renormalisée de sorte que la valeur à 4 K soit fixée à 1 (Valeur avant renormalisation = $47.4 \cdot 10^3 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$).

négligeable par rapport à la variation de 40% observée à pression ambiante entre **NiFe** et l'ABP $\text{Cs}_1\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [3]. Nos résultats sur **NiFe** et les travaux antérieurs de N. Bouldi [35], qui avaient révélé une variation de l'intensité de 7% entre 4 K et la température ambiante pour le Co métal ($T_c = 1393 \text{ K}$), montrent donc bien que les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition sont sensibles à la température, quelle que soit la famille de composés. Nos résultats soulignent cependant que l'effet est beaucoup plus marqué pour les composés à basse température de Curie, ce qui est le cas pour la très grande majorité des polymères de coordination et notamment pour tous les ABPs étudiés pendant cette thèse.

En conclusion, la température doit être précisément contrôlée pendant toute l'expérience. Sur ODE, la température de $4.5 \text{ K} \pm 0.5 \text{ K}$ est atteinte à l'aide d'un cryostat à He liquide, et une température plus élevée est atteinte grâce à un appareil de chauffage. Par conséquent, même si elles présentent l'avantage majeur d'une consommation en He plus faible, des températures intermédiaires telles que 10 K ne peuvent pas être retenues comme température de mesure pour nos expériences, car la régulation du chauffage induit une source d'incertitude supplémentaire en raison de défauts potentiels dans le contrôle de température.

II.3.3.2 Effet du champ magnétique

Un autre paramètre critique dans une expérience XMCD est la valeur du champ magnétique externe. Le plus souvent, cette valeur est fixée de telle sorte que l'aimantation de l'échantillon ait atteint la saturation. Néanmoins, dans certains cas, un champ magnétique externe supérieur à l'aimantation de saturation influence toujours l'intensité du signal XMCD, comme observé dans le cas du Co métal [35]. Pour les ABPs, cette question est d'autant plus critique que l'aimantation de certains d'entre eux tend vers la saturation mais ne l'atteint jamais complètement. Par conséquent, atteindre la saturation de l'aimantation n'est pas réaliste pour tous les ABPs. Afin d'évaluer l'effet du champ magnétique externe, nous avons donc enregistré les signaux XMCD à 4 K pour un champ magnétique croissant et décroissant entre 0.1 et 1.3 T (valeur maximale actuellement atteignable par l'électroaimant sur la ligne ODE) pour **CoFe** et **NiFe** à chacun de leurs deux seuils.

Le même comportement en champ magnétique est observé pour les 2 ABPs, et donc je ne présente que les résultats de **NiFe**. Les Figure II.22a et b représentent ses signaux XMCD au seuil K du Fe et du Ni dans le cas du champ magnétique décroissant. Comme pour la température, quel que soit l'ABP (**NiFe** ou **CoFe**) et le seuil (Fe ou Co/Ni) étudié, une variation du champ magnétique ne modifie ni le nombre de structures ni la forme des signaux XMCD.

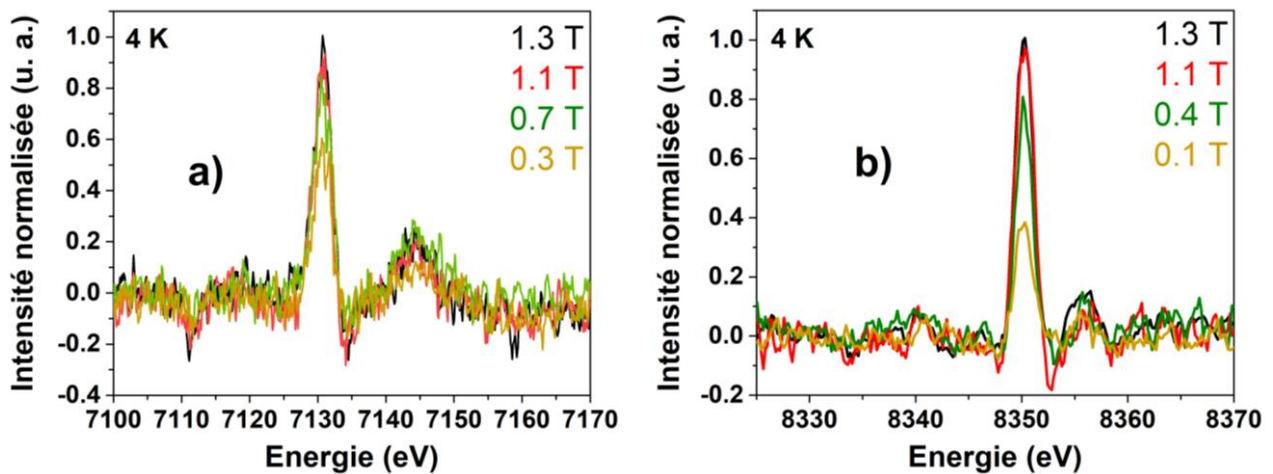


Figure II.22. Signaux XMCD normalisés au seuil K du Fe (a) et du Ni (b) de **NiFe** enregistrés à 4 K pour un champ magnétique variable décroissant. Le signal à 1.3 T a été normalisé à 1, et les autres signaux renormalisés proportionnellement.

On observe cependant qu'une modification de la valeur du champ magnétique modifie considérablement l'intensité du signal. La variation de l'intensité maximale des signaux XMCD de **NiFe** aux deux seuils et son aimantation macroscopique mesurée par magnétométrie SQUID sont tracées sur la Figure II.23; l'aimantation à 1.3 T a été normalisée à 1 pour une comparaison plus directe. Il est intéressant de noter tout d'abord que l'évolution de l'intensité présente un comportement similaire pour un champ magnétique

croissant et décroissant, et ce quel que soit le seuil étudié. On observe aussi que l'intensité du XMCD évolue avec la même tendance que l'aimantation macroscopique, avec une forte augmentation de l'intensité pour les faibles valeurs du champ magnétique puis une lente augmentation sur la gamme 0.5-1.3 T une fois le cycle d'hystérèse fermé. Tout comme l'aimantation macroscopique, l'intensité des signaux XMCD n'atteint pas un plateau ici. Le XMCD au seuil K des métaux de transitions semble donc refléter le comportement magnétique macroscopique des ABPs, malgré qu'il sonde les orbitales $4p$ qui ne présentent un caractère magnétique que par la polarisation par les orbitales $3d$ magnétiques.

Etant donné qu'il est difficile d'atteindre l'aimantation à la saturation pour certains ABPs étudiés pendant la thèse, les expériences ont toutes été effectuées pour un champ magnétique 1.3 T, qui est la valeur la plus haute disponible pour l'actuel électroaimant de ODE lorsqu'un cryostat est utilisé. On remarque néanmoins que quel que soit l'ABP, ce champ de 1.3 T permet d'être à la fois au-dessus du point de fermeture du cycle d'hystérèse et au-dessus du champ coercitif, ce qui est important pour que l'aimantation puisse être inversée sans artefact [63].

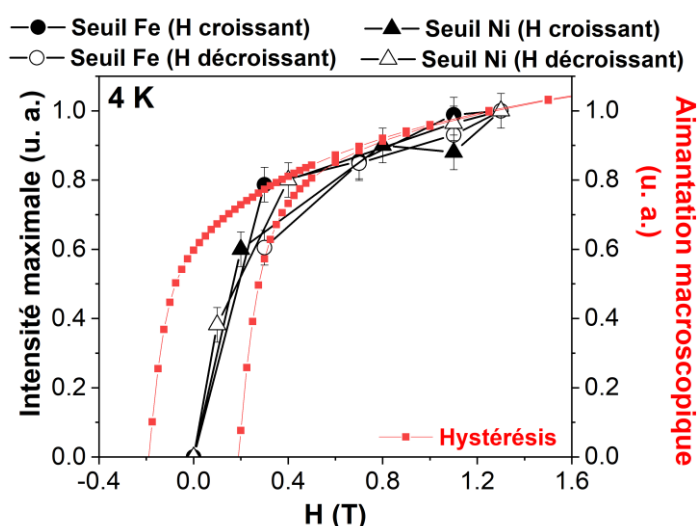


Figure II.23. Evolution de l'intensité maximale des signaux XMCD en fonction du champ magnétique externe appliqué au seuil K du Fe (symboles cercle) et du Ni (symboles triangle) pour **NiFe**, pour un champ magnétique croissant (symboles noirs) et décroissant (symboles blancs), comparée avec l'aimantation macroscopique enregistrée par magnétométrie SQUID (ligne rouge). L'aimantation macroscopique a aussi été renormalisée de sorte que la valeur à 1.3 T soit fixée à 1.

II.3.4 Conditions de mesures et protocole expérimental retenus

Les résultats présentés dans la section II.5.3 démontrent clairement la grande sensibilité de l'intensité des signaux XMCD aux paramètres externes dans le cas des ABPs. Etant donné

qu'un objectif de cette thèse est de démêler les effets physiques à l'origine du XMCD au seuil K des métaux de transition, et qu'à plus long terme le but est aussi de quantifier des faibles distorsions structurales à partir des variations de l'intensité du XMCD, ces résultats ont montré l'importance de contrôler les paramètres extérieurs pendant les mesures pour s'assurer que toute variation d'intensité observée dans une série d'ABP provient uniquement du paramètre interne modulé dans la série. Une procédure expérimentale pour l'acquisition des signaux XMCD sur ODE a ainsi été définie, et elle a été strictement respectée pour toutes les mesures présentées dans cette thèse.

- ✓ Pour une série d'ABPs donnée, les mesures à tous les seuils pertinents doivent être effectuées au cours de la même campagne, sans changement dans les réglages de l'optique de la ligne.
- ✓ L'échantillon doit être suffisamment fin pour que le saut au seuil d'absorption se situe dans la plage [0.2 – 0.5] afin d'éviter un écrasement artificiel de la raie blanche.
- ✓ Les mesures doivent être effectuées à une température de 4.5 ± 0.5 K.
- ✓ Les mesures doivent être effectuées pour un champ magnétique de 1.3 T. Cette valeur a été atteinte grâce à une calibration du gap entre les pôles de l'aimant faite avant chaque mesure.

En ce qui concerne la normalisation des signaux XMCD, elle se fait de manière manuelle en deux étapes : (i) la normalisation exacte des spectres XANES en utilisant comme référence le spectre long (800-1000 eV au-delà du seuil) mesuré sur SAMBA et normalisé dans Athena, puis (ii) la normalisation des signaux XMCD (mise à zéro de la ligne de base du signal puis multiplication par le facteur utilisé pour normaliser à 1 le saut au seuil du spectre XANES).

Ces points concernent spécifiquement les mesures de cette thèse, c'est à dire l'étude des ABPs sur la ligne ODE en utilisant le polychromateur Si(311). La publication donnée en Annexe 4 élargit ces résultats et points-clés pour les mesures pour l'étude d'autres polymères de coordination ou composés moléculaires et/ou sur d'autres lignes.

Chapitre III : Caractérisation des ABPs AFe (A= Mn, Co, Ni, Cu) et ACr (A= Mn, Fe, Co, Ni) par une étude couplée au laboratoire et sur synchrotron

III.1 Caractérisation macroscopique de la série AFe

III.1.1 Composition chimique

La formule chimique des ABPs **AFe** a été déterminée par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) sur un microscope électronique à balayage, en déterminant le rapport des pourcentages atomiques des 2 métaux de transition présents dans l'ABP Fe:A. Ce rapport et la formule déduite pour l'ABP sont présentés dans le Tableau III.1. Le rapport Fe:A obtenu expérimentalement est en très bon accord avec les valeurs de la formule théorique attendue pour chaque ABP. Ce résultat confirme la réussite de la synthèse des ABPs de cette série.

ABP	MnFe	CoFe	NiFe	CuFe
Rapport déterminé	Fe : Mn	Fe : Co	Fe : Ni	Fe : Cu
Rapport théorique	0.675	0.675	0.675	0.675
Rapport expérimental	0.68±0.01	0.68±0.01	0.64±0.01	0.67±0.01
Formule expérimentale	Mn ₄ [Fe(CN) ₆] _{2.7}	Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2.7}	Ni ₄ [Fe(CN) ₆] _{2.7}	Cu ₄ [Fe(CN) ₆] _{2.7}

Tableau III.1. Rapport expérimental Fe:A déterminé par analyses EDS et formule chimique expérimentale correspondante.

III.1.2 Structure

J'ai déterminé la structure des ABPs de la série **AFe** par diffraction des rayons X sur poudre, et calculé les paramètres de maille par les deux méthodes décrites dans le chapitre précédent (lecture directe de la position des pics et affinement de Le Bail). Les diagrammes de diffraction sur poudre des ABPs **AFe** sont présentés sur la Figure III.1.

On remarque que les diffractogrammes des 4 ABPs de la série **AFe** se ressemblent et présentent un seul pic pour chacune des réflexions, ce qui indique que ces ABPs **AFe** sont constitués d'une seule phase. Ils peuvent être indexés dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, pour le groupe d'espace (Fm-3m). On constate également que la position des pics est légèrement décalée d'un ABP à l'autre : plus la densité électronique de l'atome A augmente, plus la position des pics se décale vers des angles plus grands et donc plus le paramètre de maille diminue. Les paramètres de maille déterminés par lecture directe de la position des pics (Tableau III.2) sont en bon accord avec ceux déterminés par l'affinement de Le Bail (Tableau III.2).

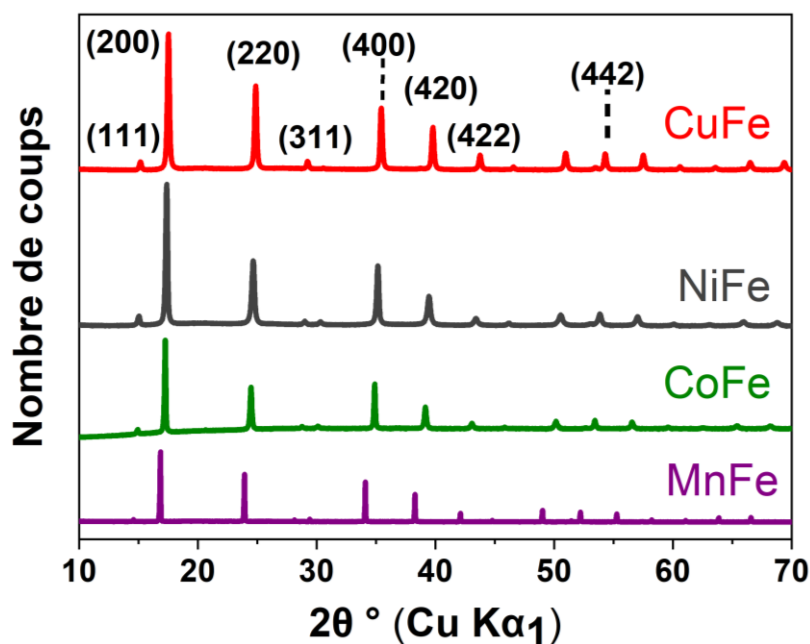


Figure III.1. Diffractogrammes des ABPs de la série **AFe**.

ABPs	Paramètre déterminé par lecture directe	Paramètre affiné	Nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A ²⁺
MnFe	10.51 ± 0.04 Å	10.499 ± 0.001 Å	5
CoFe	10.30 ± 0.01 Å	10.286 ± 0.001 Å	7
NiFe	10.22 ± 0.01 Å	10.204 ± 0.001 Å	8
CuFe	10.13 ± 0.02 Å	10.134 ± 0.001 Å	9

Tableau III.2. Paramètres de maille des ABPs **AFe** (i) obtenus par lecture directe de la position des pics et (ii) affinés par la méthode de Le Bail, déterminés en considérant le groupe d'espace Fm-3m ; nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A²⁺.

La Figure III.2 présente l'évolution du paramètre de maille dans la série en fonction du nombre de l'électrons n dans les orbitales 3d de l'ion A²⁺ (Tableau III.2). On observe une évolution linéaire entre ces 2 paramètres, ce qui montre une relation directe entre propriétés structurales et électroniques dans la série.

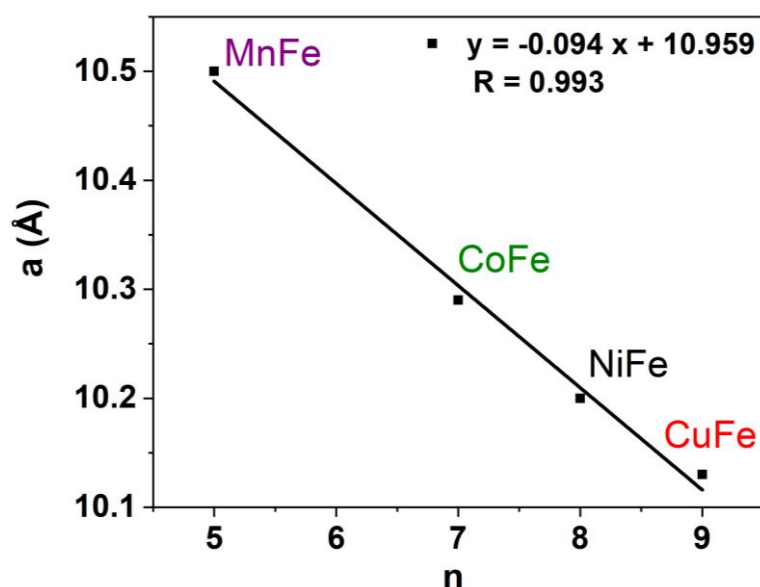


Figure III.2. Evolution du paramètre de maille affiné en fonction du nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A^{2+} .

III.1.3 Propriétés vibrationnelles de la liaison A—NC—Fe

Les spectres IR des ABPs de la série **AFe** sont représentés sur la Figure III.3 pour la région 2250-1950 cm^{-1} , qui correspond aux bandes de vibration d'élongation des liaisons CN dans l'enchaînement A—NC—Fe. Pour chaque ABP, on observe une bande principale très intense à haute énergie dans la zone 2200-2150 cm^{-1} , qui correspond à la liaison $A^{\text{II}}\text{—NC—Fe}^{\text{III}}$. Deux bandes de plus faible intensité sont aussi visibles sur la gamme 2150-2000 cm^{-1} pour les 4 ABPs. Pour **MnFe**, **CoFe** et **NiFe**, elles ne sont ni attribuées ni discutées ici car plusieurs hypothèses sont possibles (intervention d'espèces de surface, transfert de charge, renversement du pont cyanure et distorsion structurale) mais sans réponse claire. L'ABP **CuFe** affiche un comportement différent : la bande secondaire à 2099 cm^{-1} est intense et large. Il pourrait être attribué à un enchaînement $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NC—Fe}^{\text{III}}$ avec une géométrie légèrement différente dû à un effet Jahn-Teller autour du polyèdre de l'ion Cu^{2+} [64].

La position exacte de chaque bande et l'attribution de la bande principale pour les 4 ABPs de la série sont résumées dans le Tableau III.3.

On observe que la position de la bande principale se déplace vers les hauts nombres d'onde quand le numéro atomique de l'ion A^{2+} augmente. En première approximation, cela peut s'expliquer par une augmentation du caractère σ -donneur du ligand vers l'ion A^{2+} , ce qui entraîne une augmentation de la force de la liaison C—N et se traduit par un déplacement vers les hautes énergies de la bande correspondant à la vibration de cette liaison.

Ces mesures ont donc permis une première confirmation de l'état d'oxydation $A^{\text{II}}\text{—Fe}^{\text{III}}$ de la paire d'ions constituant mes ABPs. Cela confirme aussi que les ABPs synthétisés sont bien ceux visés.

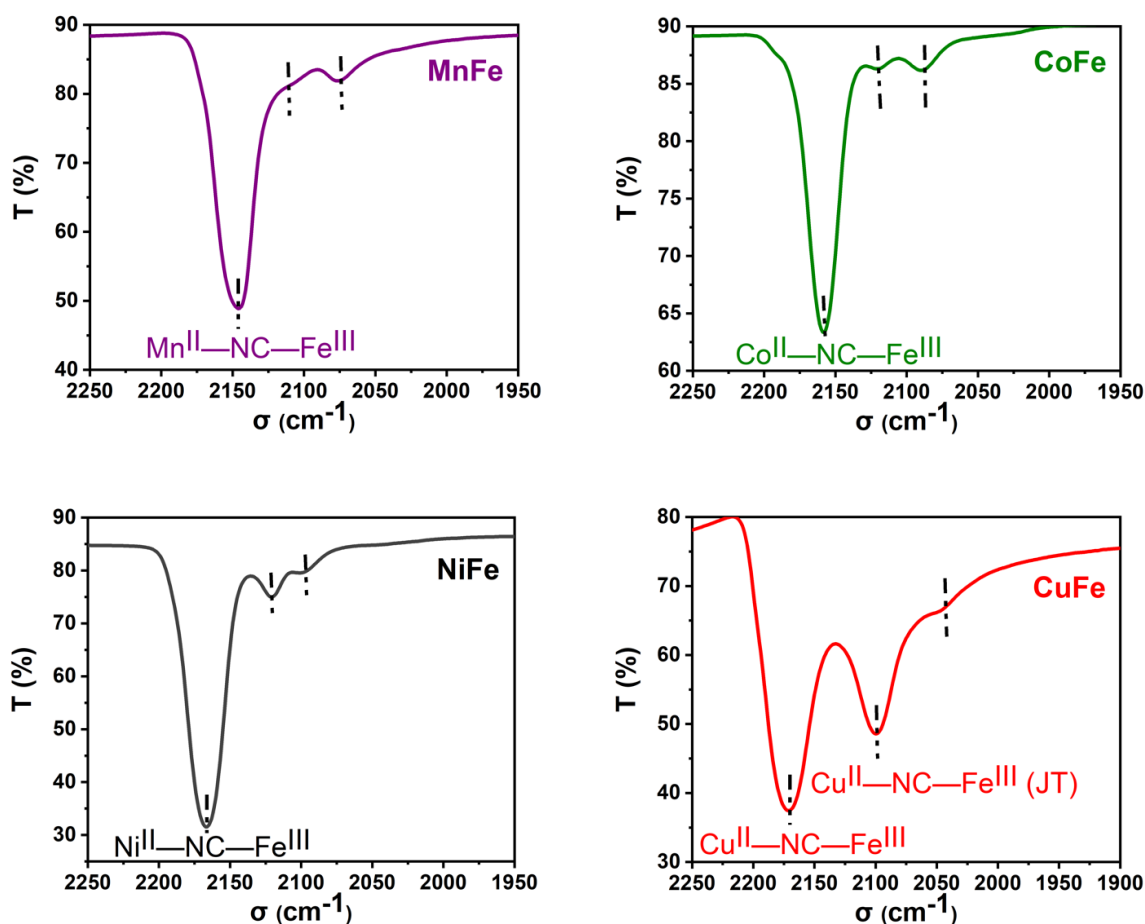


Figure III.3. Spectres infrarouge de la série **AFe** enregistrés en transmission, pour la région correspondant aux bandes de vibration d'élongation des liaisons CN dans l'enchaînement A—NC—Fe.

ABPs	MnFe	CoFe	NiFe	CuFe
Bande principale	2146 cm ⁻¹ Mn ^{II} —NC—Fe ^{III}	2160 cm ⁻¹ Co ^{II} —NC—Fe ^{III}	2167 cm ⁻¹ Ni ^{II} —NC—Fe ^{III}	2170 cm ⁻¹ Cu ^{II} —NC—Fe ^{III}
1 ^{ère} bande secondaire		2120 cm ⁻¹	2121 cm ⁻¹	2099 cm ⁻¹ Cu ^{II} —NC—Fe ^{III} (JT)
2 ^{ème} bande secondaire	2075 cm ⁻¹	2090 cm ⁻¹	2098 cm ⁻¹	2050 cm ⁻¹

Tableau III.3. Position des bandes IR dans la gamme 2250-1950 cm⁻¹, et attribution de la bande principale de chaque ABP **AFe**.

III.1.4 Propriétés magnétiques

Les ABPs **AFe** ont été caractérisés par magnétométrie SQUID pour déterminer leurs propriétés magnétiques macroscopiques et les paramètres associés tels que la température d'ordre magnétique (pour les ABPs la température de Curie T_c), la constante de Curie C , le champ coercitif H_c , l'aimantation à saturation M_{sat} , la température de Weiss Θ , etc.... L'ensemble de ces paramètres est résumé dans le Tableau III.4.

ABPs	T_c K	Θ K	C_{ABP} exp. (C_{ABP}) $cm^3 \cdot mol^{-1}$	M_{sat} calculée $N\mu_B$	M (4 T) $N\mu_B$	M (1.3 T) $N\mu_B$	H_c Oe
MnFe	12	-12	18.5 (18.5)	17.3	14.1 (82%)	9.1 (53%)	246
CoFe	14	-9	14.2 (8.5)	9.3	8.3 (89%)	6.2 (67%)	1240
NiFe	22	32	6.6 (5)	10.7	10.1 (94%)	8.5 (79%)	2000
CuFe	19	38	3.3 (2.5)	6.7	6.3 (94%)	5.3 (79%)	2250

Tableau III.4. Paramètres magnétiques macroscopiques des ABPs **AFe**. Pour les aimantations à 4 T et à 1.3 T, le pourcentage indiqué entre parenthèses représente le degré de saturation par rapport à la valeur théorique.

Les courbes ZFC/FC ainsi que la dérivée de l'aimantation en fonction de la température des 4 ABPs **AFe** sont représentées sur la Figure III.4. Ces courbes ont été enregistrées entre 2K et 100K, dans un champ magnétique externe de 30 Oe. Pour déterminer avec précision cette température d'ordre magnétique, j'ai utilisé le minimum de la dérivée de la courbe de l'aimantation FC en fonction de la température ; ces températures sont résumées dans le Tableau III.4. **NiFe** possède la température de Curie la plus haute (21 K), et **MnFe** la plus basse (12 K). Cela indique que les mesures XMCD sur ODE devront être bien réalisées à 4 K, la température la plus basse possible sur ODE.

Le réseau bimétallique formé par les enchainements $A^{II}-NC-Fe^{III}$ permet aux métaux de transition de communiquer par couplage magnétique. Expérimentalement, le signe de la

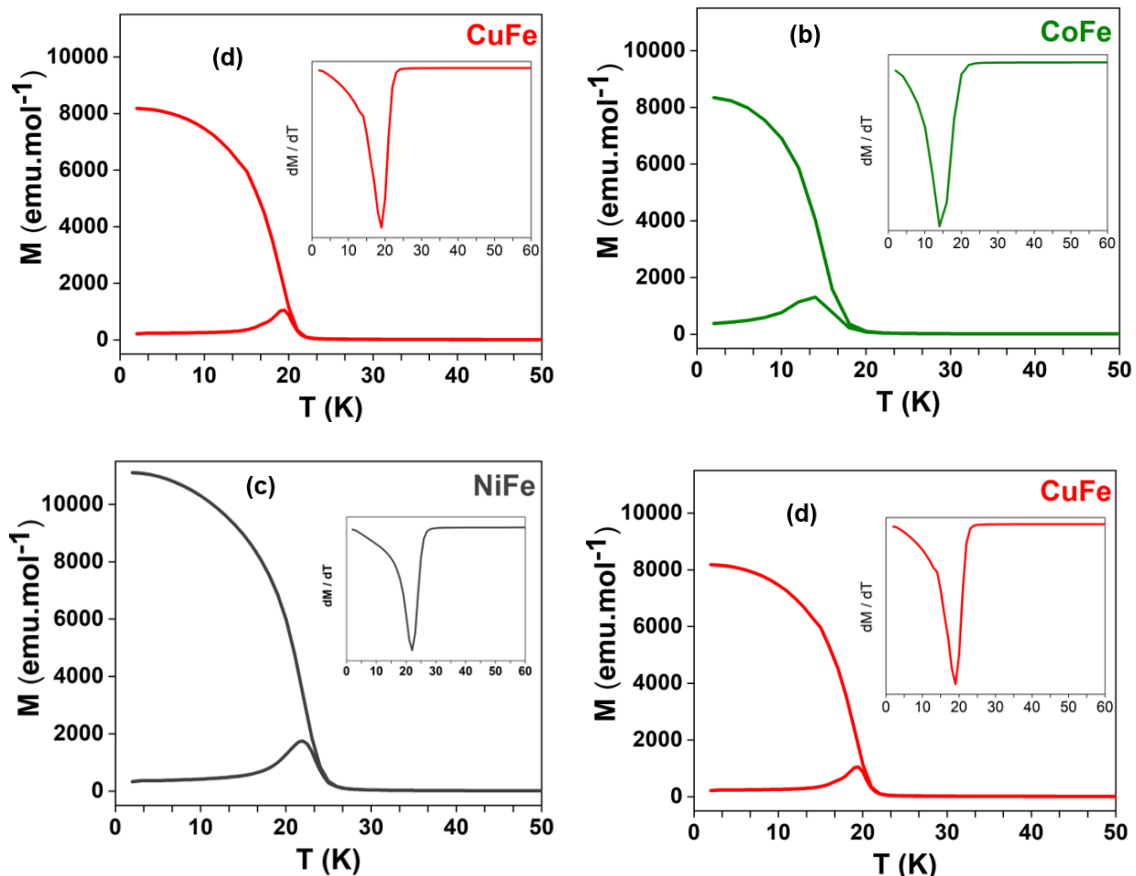


Figure III.4. Courbes ZFC/FC représentant l'aimantation en fonction de la température avec la dérivée de l'aimantation FC en fonction de la température en encart, pour les ABPs **AFe**, (mesures pour un champ magnétique de 30 Oe).

température de Weiss (Θ) est associé au signe de la constante de couplage magnétique (J) et à la nature des interactions d'échange entre les centres métalliques [2,3]. J'ai mesuré l'aimantation en fonction de la température des 4 ABPs **AFe** de 5 K à 300 K dans un champ magnétique externe de 5000 Oe, afin de pouvoir appliquer la loi de Curie-Weiss (qui décrit le comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température) dans le domaine paramagnétique. Les courbes expérimentales de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température sont présentées Figure III.5; elles ont été ajustées en utilisant l'équation II.9. La simulation de la dépendance en température de $1/\chi$ m'a permis de déterminer la valeur de la température de Weiss des 4 ABPs. On obtient $\Theta = 32$ K pour **NiFe** et $\Theta = 38$ K pour **CuFe**; le signe positif de Θ pour ces deux ABPs montre un couplage ferromagnétique entre les deux centres métalliques. On obtient $\Theta = -12$ K pour **MnFe** et $\Theta = -9$ K pour **CoFe**; le signe négatif traduit dans ce cas un couplage antiferromagnétique.

Ces résultats sont en accord avec la nature de l'interaction d'échange prévue par le modèle des orbitales magnétiques de Kahn [2,3]. Brièvement, J peut être prévu à partir des fonctions d'onde $|a\rangle$ et $|b\rangle$ décrivant les électrons célibataires sur les centres métalliques A et B. Pour

un système à plusieurs électrons, J est considéré comme la somme des chemins d'échange entre chaque paire d'électrons ($J = \sum_{ab} J_{ab}$). Pour chaque chemin d'échange, J_{ab} se divise en deux termes : un terme antiferromagnétique (AF) ; ($J_{AF} < 0$) et un terme ferromagnétique (F) ; ($J_F > 0$) [67]. Dans le cadre d'un modèle d'électrons localisés, J_F est positif et proportionnel à l'intégrale d'échange biélectronique $J_F = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(2)b(1) \rangle$, alors que J_{AF} est négatif et proportionnel à l'intégrale de recouvrement monoélectronique entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$ ($S = \langle a(1) | b(1) \rangle$) [5,6]. Le plus souvent, J_{AF} est supérieur à J_F , de sorte que l'on peut prévoir que l'interaction d'échange entre les électrons dans des orbitales orthogonales ($S=0$) est ferromagnétique, alors que l'interaction d'échange est antiferromagnétique dès que certains électrons sont situés dans des orbitales qui se recouvrent. Pour les ABPs, cela signifie

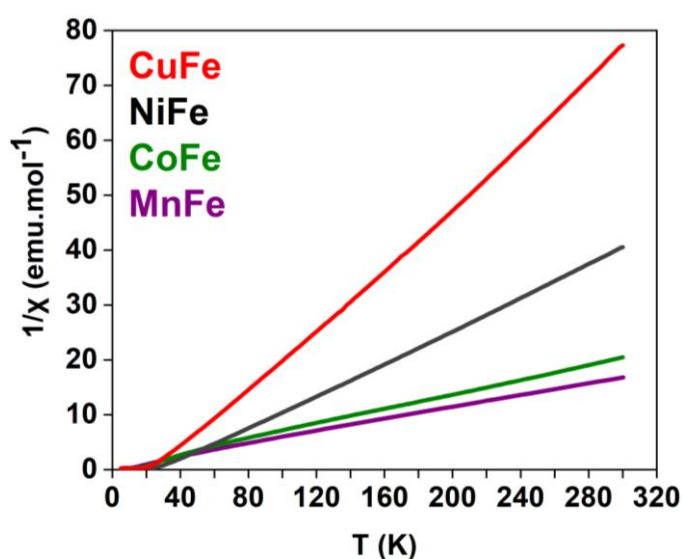


Figure III.5. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des ABPs pour la série **AFe**, pour un champ magnétique externe de 5000 Oe.

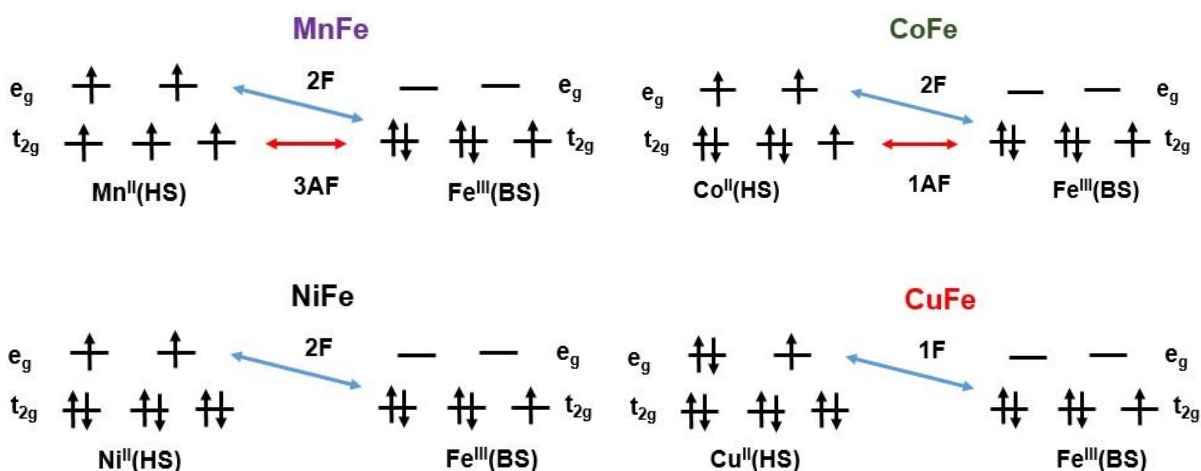


Figure III.6. Chemins d'échange magnétique dans les enchaînements A^{II}—NC—Fe^{III} des 4 ABPs **AFe**.

simplement que les chemins $t_{2g}(A)-t_{2g}(B)$ (recouvrement orbitalaire) conduisent à des interactions antiferromagnétiques et que les interactions $t_{2g}(A)-e_g(B)$ (orbitales orthogonales) conduisent à des interactions ferromagnétiques. J'ai appliqué ce modèle à mes ABPs ; les chemins d'interaction d'échange ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF) ainsi que leur nombre sont représentés sur la Figure III.6. Le modèle prédit ainsi que **NiFe** et **CuFe** sont ferromagnétiques, alors que **MnFe** est antiferromagnétique. Pour **CoFe**, même si le nombre de chemins AF est inférieur au nombre de chemins F, l'ABP est quand même antiferromagnétique car la valeur de J_{AF} est supérieure à celle de J_F . Ces prédictions sont en accord avec mes résultats expérimentaux.

Les valeurs expérimentales des constantes de Curie de ces ABPs sont également données dans le Tableau III.4; elles ont été déterminées en même temps que la température de Weiss, grâce à l'équation II.9. L'expression de la constante de Curie pour une maille ABP (C_{ABP}) est donnée par l'équation III.1 :

$$C_{ABP} = 4C_A + 2.7C_{Fe} \quad \text{III.1}$$

où C_A est la constante de Curie de l'ion A^{2+} , C_{Fe} la constante de Curie de l'ion Fe^{3+} , 4 et 2.7 le nombre d'ions A^{2+} et Fe^{3+} par maille unitaire. Les valeurs théoriques de C_A et C_{Fe} calculées en considérant uniquement une contribution de spin sont données par :

$$C_{Mn} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1 \right) = 4.375 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Co} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) = 1.875 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Ni} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{2}{2} \left(\frac{2}{2} + 1 \right) = 1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Cu} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = 0.375 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{FE^{3+}} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = 0.375 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les valeurs théoriques calculées des constantes de Curie (C_{ABP}) sont proches des valeurs expérimentales, à l'exception de celles de l'ABP **CoFe** (Tableau III.4).

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique mesurées à 4 K sont présentées Figure III.7. J'en ai extrait le champ coercitif H_c , l'aimantation à 1.3 T (valeur du champ magnétique appliqué pour les mesures de XMCD sur ODE) et à 4 T (valeur maximale atteignable par le magnétomètre du laboratoire utilisé) ; les valeurs de ces paramètres pour les 4 ABPs **AFe** sont données dans le Tableau III.4. La première observation concerne le champ coercitif : la plus petite valeur est pour **MnFe** ($H_c = 246$ Oe), et il augmente le long

de la série jusque $H_c = 2250$ Oe pour **CuFe**. L'information clé ici est que quel que soit l'ABP **AFe**, le champ coercitif est très inférieur à 1.3 T, valeur du champ magnétique appliqué sur ODE pour les mesures de XMCD. Ensuite, on peut dire que dans ces ABPs isostructuraux, la valeur du champ coercitif varie significativement avec la nature de l'ion A^{2+} , puisqu'elle augmente de 89% entre **MnFe** et **CuFe** ; cette valeur de H_c dépend de l'anisotropie magnétique et ici vraisemblablement principalement de l'anisotropie magnétocristalline via le couplage spin-orbite [69].

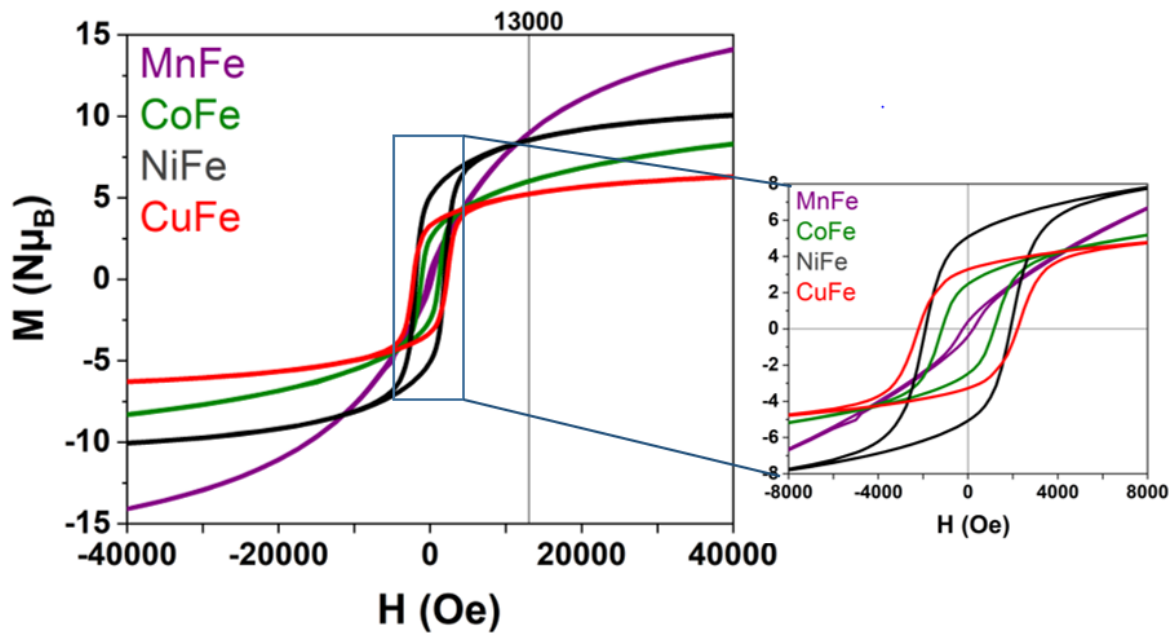


Figure III.7. Aimantation en fonction du champ magnétique des ABPs **AFe** enregistrée à 4K, avec un zoom sur la gamme -8000/8000 Oe.

On observe aussi que quel que soit l'ABP **AFe**, l'aimantation ne présente pas de palier de saturation, ce qui indique que l'aimantation à saturation n'est pas atteinte pour les valeurs de champ accessibles par le magnétomètre utilisé ($H = 4$ T). L'aimantation à saturation théorique pour une maille unitaire peut cependant être déterminée par l'équation :

$$M_{sat} = g[4S_A \pm 2.7S_{Fe}] \quad \text{III.2}$$

M_{sat} est calculé en unité $N\mu_B$, où N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, g est le rapport gyromagnétique de l'électron (en général $g = 2$), 4 et 2.7 respectivement le nombre d'ions A^{2+} et Fe^{3+} par maille unitaire, S_A et S_{Fe} le spin total des ions A^{2+} et Fe^{3+} ; le signe \pm dépend de la nature de l'interaction d'échange (+ pour $J > 0$, - pour $J < 0$).

MnFe est antiferromagnétique, avec $S_{Mn} = 5/2$ et $S_{Fe} = 1/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{MnFe}) = 2 \left[4 \frac{5}{2} - 2.7 \frac{1}{2} \right] = 17.3 N\mu_B$$

CoFe est antiferromagnétique, avec $S_{Co} = 3/2$ et $S_{Fe} = 1/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{CoFe}) = 2 \left[4 \frac{3}{2} - 2.7 \frac{1}{2} \right] = 9.3 N\mu_B$$

NiFe est ferromagnétique avec $S_{Ni}=1$ et $S_{Fe}=1/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{NiFe}) = 2 \left[4 * 1 + 2.7 \frac{1}{2} \right] = 10.7 N\mu_B$$

CuFe est ferromagnétique avec $S_{Cu}=1/2$ et $S_{Fe}=1/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{CuFe}) = 2 \left[4 \frac{1}{2} + 2.7 \frac{1}{2} \right] = 6.7 N\mu_B$$

On note que dans cette série **AFe**, **NiFe** et **CuFe** présentent l'aimantation à 4 T la plus proche de l'aimantation à saturation, puisque la valeur expérimentale atteinte est 94% de l'aimantation à saturation théorique (Tableau III.4). On rappelle qu'un champ magnétique externe de 1.3 T est utilisé pour effectuer toutes les mesures de XMCD. On remarque que l'aimantation pour cette valeur de champ magnétique externe (Figure III.7, Tableau III.4) est toujours plus petite que l'aimantation à saturation théorique. J'ai donc calculé le pourcentage de saturation à 1.3 T. On observe ainsi un comportement différent de **MnFe** avec une aimantation à 1.3 T bien inférieure à la saturation (seulement 53% de la valeur théorique), tandis que l'aimantation à 1.3 T des 3 autres ABPs atteint au moins 70%.

III.2 Caractérisation locale de la série AFe par spectroscopie d'absorption des rayons X

Nous avons enregistré les spectres XAS au seuil K du fer et de A des ABPs de la série **AFe** en transmission (sur SAMBA) et en HERFD (sur FAME-UHD) dans les conditions décrites aux paragraphes II.4.4 et II.4.5. Ces mesures nous ont permis de connaître les degrés d'oxydation de chaque métal de transition A et Fe, et d'obtenir des informations sur la structure locale autour de chaque métal de transition.

III.2.1 Spéciation du fer

Tous les spectres au seuil K du fer enregistrés en transmission sur SAMBA et en HERFD sur FAME-UHD sont représentés respectivement sur les Figure III.8a et b. Un zoom sur la région du pré-seuil est représenté Figure III.8c.

Quel que soit le mode de mesure, les spectres des 4 ABPs sont identiques entre eux, montrant que la structure électronique et l'environnement local autour des ions Fe^{3+} sont très proches d'un ABP à l'autre. Le maximum de la raie blanche (pic δ) à 7131 eV est attribué aux transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 4p$; cette position en énergie est la signature d'un ion Fe^{3+} bas spin (BS) dans un environnement $Fe(CN)_6$ [7,8], c'est-à-dire lié par des liaisons covalentes fortes du côté carbone des six ponts cyanures environnants. La symétrie locale attendue est O_h . Le pré-seuil (pic α Figure III.8a, et pics α_1 et α_2 Figure III.8c) correspond donc à des transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$, et les deux pics α_1 et α_2 observés à 7112 eV et à 7115 eV (Figure III.8c) peuvent donc être attribués respectivement à des

transitions $1s \rightarrow t_{2g}$ ($3d$) et $1s \rightarrow e_g$ ($3d$). Pour une approche multiélectronique³ on observe différents états électroniques comme schématisé sur la Figure III.9. On peut noter que la différence d'énergie entre ces 2 pics est de l'ordre de 3 ± 0.2 eV, qui est la valeur attendue pour le paramètre de champ cristallin du Fe^{3+} (BS) en symétrie octaédrique [72]. La structure visible dans la montée du seuil (Figure III.8b, pic β) est constituée de 2 pics β_1 et β_2 (Figure III.8c), situés à 7120 eV et 7122 eV. Ils peuvent être attribués respectivement à des transitions $1s \rightarrow t_{1u} \pi^*CN$ et $1s \rightarrow t_{2u} \pi^*CN$ [20].

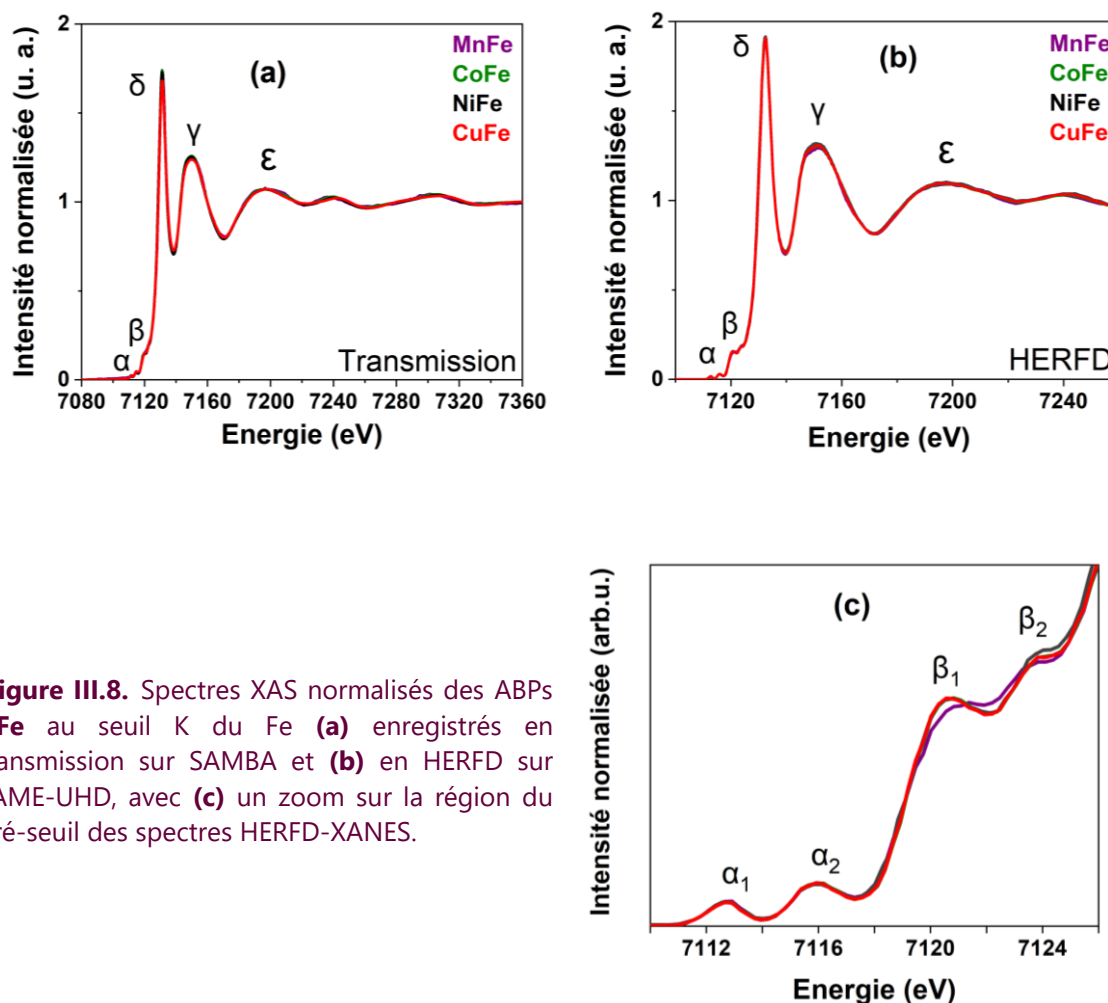


Figure III.8. Spectres XAS normalisés des ABPs **AFe** au seuil K du Fe **(a)** enregistrés en transmission sur SAMBA et **(b)** en HERFD sur FAME-UHD, avec **(c)** un zoom sur la région du pré-seuil des spectres HERFD-XANES.

³ Approche multiélectronique : $1s \rightarrow t_{2g}$ ($^1A_{1g}$) et $1s \rightarrow e_g$ ($^3T_{1g}, ^1T_{1g}, ^3T_{2g}, ^1T_{2g}$)

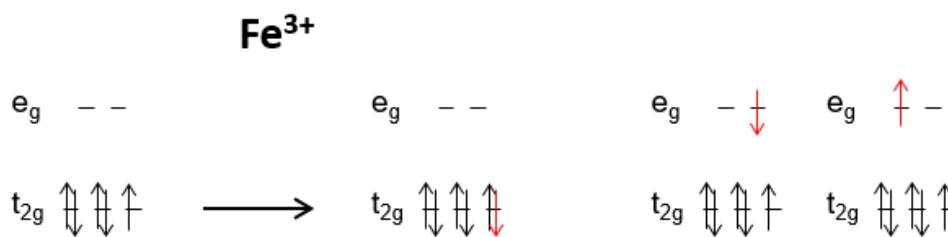


Figure III.9. Schéma des transitions $1s^23d^5 \rightarrow 1s^13d^6$ possibles pour l'ion Fe^{III}(BS) dans une symétrie O_h. La flèche rouge représente le photoélectron éjecté de l'orbitale 1s.

III.2.2 Spéciation de A

Pour comparer les spectres XAS de **AFe** entre eux au seuil K de A, j'ai tracé ces spectres expérimentaux en fonction de E-E₀, où E₀ est l'énergie du maximum de la raie blanche pour chaque seuil K de A. Les spectres enregistrés en transmission sur SAMBA sont présentés Figure III.10a, et ceux enregistrés en HERFD sur FAME-UHD Figure III.10b; la Figure III.10c représente le zoom sur la région du pré-seuil des spectres HERFD-XANES.

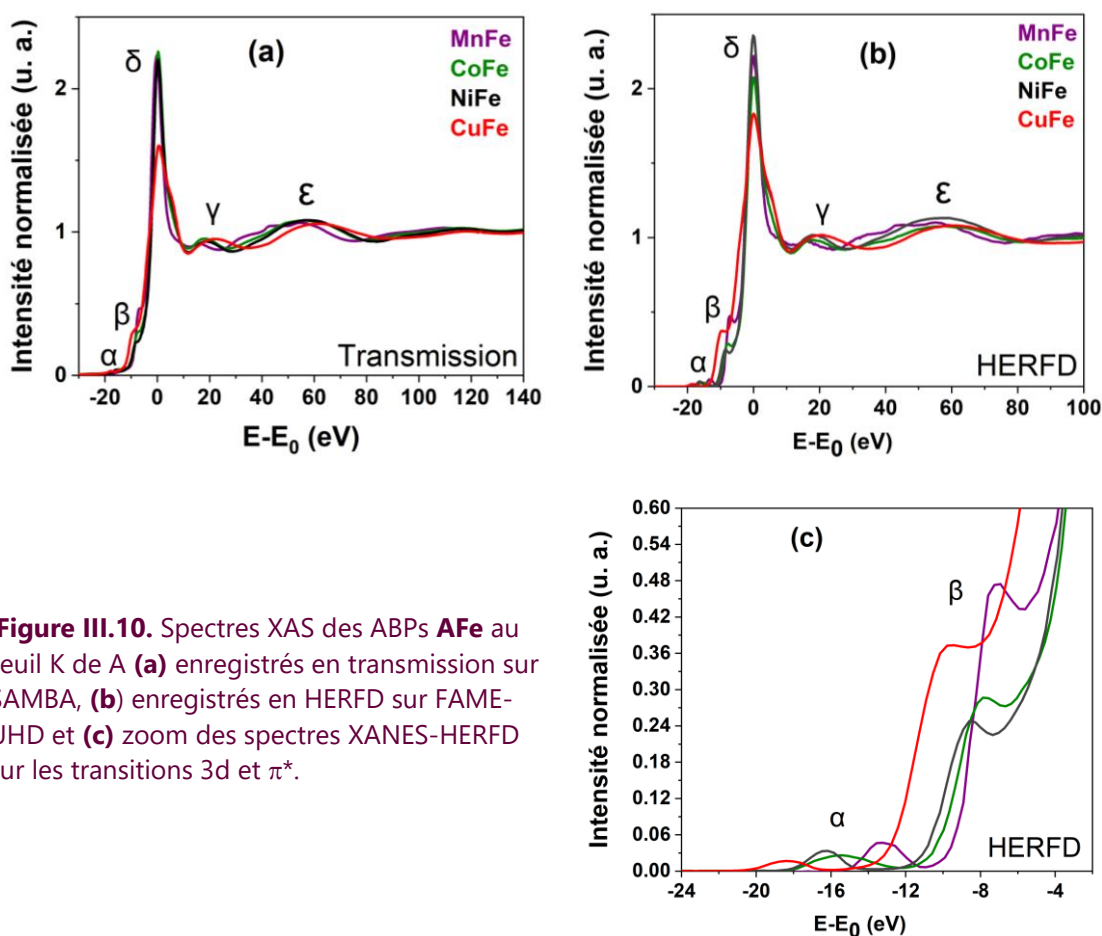


Figure III.10. Spectres XAS des ABPs **AFe** au seuil K de A **(a)** enregistrés en transmission sur SAMBA, **(b)** enregistrés en HERFD sur FAME-UHD et **(c)** zoom des spectres XANES-HERFD sur les transitions 3d et π*.

La forme générale du spectre, quel que soit l'ABP **AFe**, présente le profil attendu pour un ion A^{2+} en symétrie octaédrique et typique d'un spectre XANES au seuil K de A dans un ABP [73], notamment pour le pic de la raie blanche (pic δ) et celui dans la montée au seuil correspondant aux transitions $1s \rightarrow \pi^*CN$ (pic β). Le profil légèrement différent du spectre de **CuFe** peut être lié à un effet Jahn-Teller du site de l'ion Cu^{2+} [64].

Dans la région du pré-seuil (Figure III.10c pic α), on observe un seul pic d'intensité et de largeurs variables selon la nature de l'ion A^{2+} . Si l'on suppose une symétrie octaédrique centrosymétrique pour chacun des ions A^{2+} , le pic du pré-seuil correspond à des transitions quadrupolaires électriques $1s^2 3d^n \rightarrow 1s^1 3d^{n+1}$ (Figure III.11). Pour les ions $Ni^{2+}(HS)$ et $Cu^{2+}(HS)$, seule une transition vers les états e_g est possible ; la présence d'un seul pic est donc cohérente et peut correspondre respectivement à des transitions $1s \rightarrow e_g(3d)$ pour Ni^{2+} et $1s \rightarrow e_g(3d)$ pour Cu^{2+} . Pour les ions $Mn^{2+}(HS)$ et $Co^{2+}(HS)$, des transitions sont possibles vers des orbitales t_{2g} et e_g : $1s \rightarrow t_{2g}(3d)$ et $1s \rightarrow e_g(3d)$ pour Mn^{2+} , $1s \rightarrow t_{2g}(3d)$ et $1s \rightarrow e_g(3d)$ pour Co^{2+} . Pour une approche multiélectronique, on peut écrire les différents états électroniques avec la notation spectroscopique⁴. La présence d'un seul pic dans le pré-seuil pour **MnFe** et **CoFe** pourrait donc être en fait une enveloppe de pics non résolus en énergie. Cela pourrait s'expliquer par le champ de ligand faible exercé par l'environnement moyen $(NC)_4(OH)_2$ autour de l'ion A^{2+} , qui rend les orbitales t_{2g} et e_g trop proches en énergie pour être résolus expérimentalement malgré l'utilisation du HERFD comme mode de détection. La présence d'un seul pic pourrait cependant s'expliquer aussi par une symétrie locale non-centrosymétrique, qui permettrait une hybridation entre les orbitales $3d$ et $4p$ et donc la présence de transitions $1s \rightarrow 4p$ dans le pré-seuil. Ces transitions dipolaires électriques étant plus intenses, elles masqueraient les transitions quadrupolaires électriques. Seule une détermination théorique des spectres au seuil K de A de ces 4 ABPs permettrait de trancher entre ces 2 hypothèses, mais c'est au-delà du cadre de cette thèse.

Contrairement au seuil K du fer, on observe ici des différences dans la structure de diffusion multiple (pic γ) et la première oscillation de l'EXAFS (pic ϵ) entre les 4 ABPs. Les décalages en énergie de la première oscillation de l'EXAFS reflètent une modification de la distance moyenne entre l'ion A^{2+} et ses premiers voisins, un décalage vers les hautes énergies traduit ainsi une diminution de cette distance. Pour le pic de diffusion multiple, les changements observés reflètent une modification dans la structure locale autour de l'atome absorbeur.

⁴ Pour Ni^{2+} : $1s \rightarrow e_g$ (2E_g). Pour Cu^{2+} : $1s \rightarrow e_g$ (${}^1A_{1g}$). Pour les ions $Mn^{2+}(HS)$ et $Co^{2+}(HS)$, des transitions sont possibles vers des orbitales t_{2g} et e_g . pour Mn^{2+} : $1s \rightarrow t_{2g}$ (${}^5T_{2g}$) et $1s \rightarrow e_g$ (5E_g). Pour Co^{2+} : $1s \rightarrow t_{2g}$ (${}^3A_{2g}$) et $1s \rightarrow e_g$ (${}^3T_{1g}$ et ${}^3T_{2g}$).

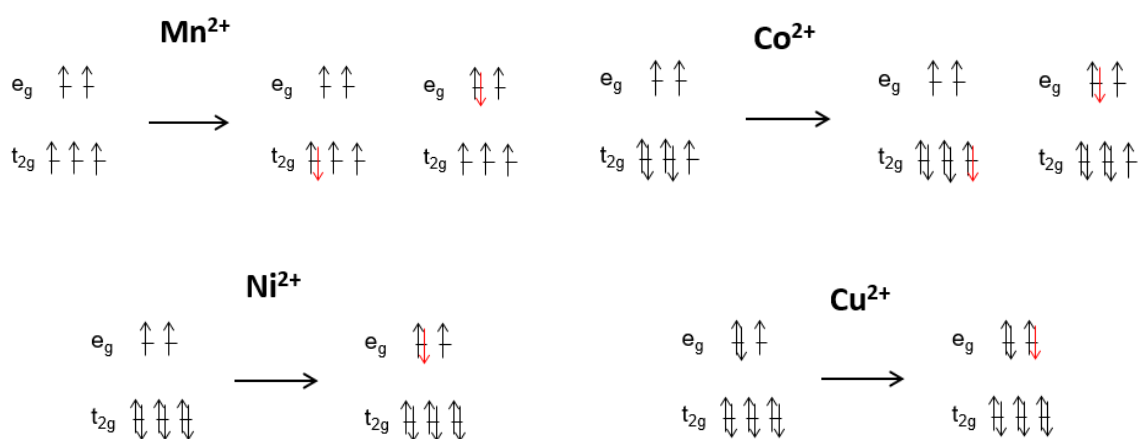


Figure III.11. Schéma des transitions $1s^23d^n \rightarrow 1s^13d^{n+1}$ pour l'ion $A^{II}(\text{HS})$ dans une symétrie O_h . La flèche rouge représente le photoélectron éjecté de l'orbitale $1s$.

Enfin, en comparant les spectres au seuil K du Fe et de A pour les 4 ABPs **AFe**, on observe une intensité très différente pour le pic de diffusion multiple (pic γ), avec celle au seuil du Fe plus grande qu'au seuil de A. Cela est parfaitement cohérent avec le caractère plus linéaire de la liaison Fe—CN que A—NC, comme expliqué dans le chapitre II (paragraphe II.4.3).

III.3 Caractérisation macroscopique de la série ACr

III.3.1 Composition chimique

La réussite de la synthèse des ABPs de la série **ACr** est d'abord confirmée grâce aux analyses élémentaires par EDS. Le rapport des pourcentages atomiques des 2 métaux de transition

ABPs	MnCr	FeCr	CoCr	NiCr
Rapport déterminé	Cr : Mn	Cr : Fe	Cr : Co	Cr : Ni
Rapport théorique	0.675	0.675	0.675	0.675
Rapport expérimental	0.675 ± 0.001	0.647 ± 0.001	0.682 ± 0.001	0.674 ± 0.001
Formule expérimentale	$\text{Mn}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.7}$	$\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.7}$	$\text{Co}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.7}$	$\text{Ni}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.7}$

Tableau III.5. Rapport expérimental A:Cr déterminé par analyses EDS et formule chimique expérimentale correspondante.

présents dans l'ABP Cr:A ainsi que la formule déduite sont résumés dans le Tableau III.5 pour les 4 ABPs. Pour chacun, le rapport des pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux sont en bon accord. La stœchiométrie $A_4[Cr(CN)_6]_{2.7}$ visée a donc été atteinte.

III.3.2 Structure

Les diffractogrammes sur poudre des ABPs **ACr**, enregistrés dans les conditions décrites au chapitre II, sont présentés Figure III.12. J'ai calculé les paramètres de maille des ABPs de la série **ACr** par les deux méthodes décrites dans le chapitre précédent (lecture directe de la position des pics et affinement de Le Bail). On remarque que les diffractogrammes des 4 ABPs de la série **ACr** se ressemblent et présentent un seul pic pour chacune des réflexions, ce qui indique que ces ABPs **ACr** sont constitués d'une seule phase. Les pics peuvent être indexés dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, pour le groupe d'espace (Fm-3m). On constate également que la position des pics est légèrement décalée d'un ABP à l'autre : plus la densité électronique de l'atome A augmente, plus la position des pics se décale vers des angles plus grands et donc plus le paramètre de maille diminue, comme observé déjà pour la série **AFe**.

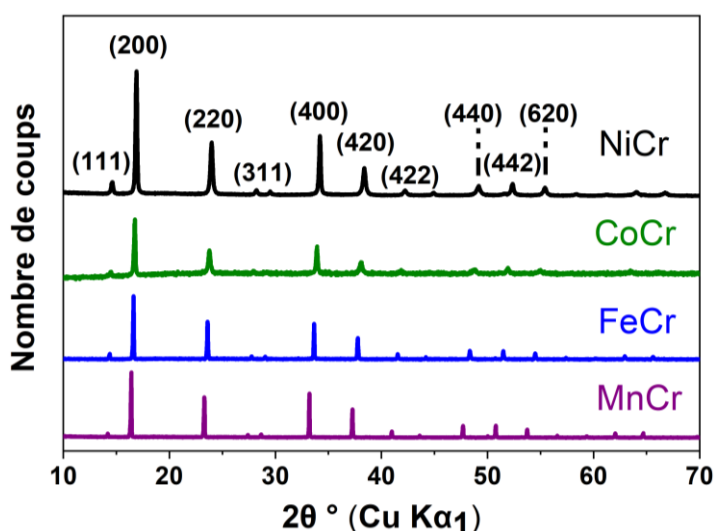


Figure III.12. Diffractogrammes des ABPs de la série **ACr**.

Les paramètres de maille déterminés par lecture directe de la position des pics sont donnés dans le Tableau III.6. Ces paramètres de maille sont en bon accord avec ceux déterminés par l'affinement de Le Bail, aussi indiqués dans le Tableau III.6.

La Figure III.13 présente l'évolution du paramètre de maille dans la série en fonction du nombre de l'électrons n dans les orbitales $3d$ de l'ion A^{2+} (Tableau III.6). Comme pour la série **AFe**, on observe une évolution linéaire entre ces 2 paramètres, ce qui montre une relation directe entre propriétés structurales et électroniques dans la série.

ABPs	Paramètre déterminé par lecture directe	Paramètre affiné	Nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A ²⁺
MnCr	10.796 ± 0.02 Å	10.767 ± 0.001 Å	5
FeCr	10.648 ± 0.005 Å	10.639 ± 0.0003 Å	6
CoCr	10.559 ± 0.012 Å	10.537 ± 0.008 Å	7
NiCr	10.483 ± 0.003 Å	10.476 ± 0.004 Å	8

Tableau III.6. Paramètres de maille des ABPs **ACr** (i) obtenus par lecture directe de la position des pics et (ii) affinés par la méthode de Le Bail, déterminés en considérant le groupe d'espace Fm-3m ; nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A²⁺.

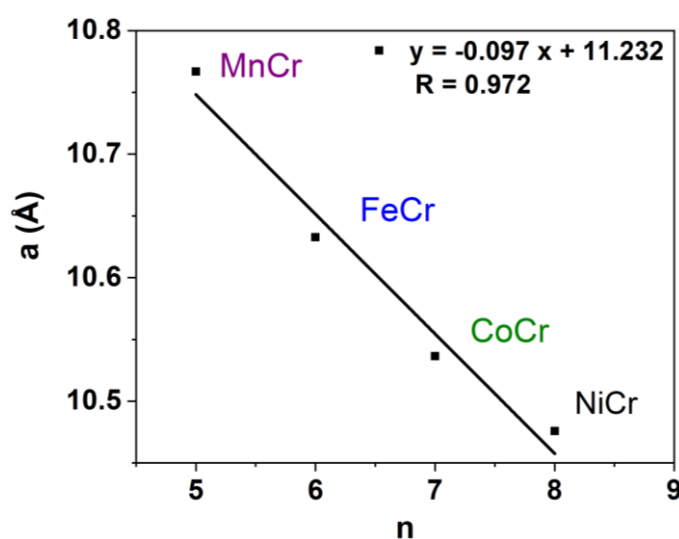


Figure III.13. Evolution du paramètre de maille affiné en fonction du nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A²⁺.

III.3.3 Propriétés vibrationnelles de la liaison A—NC—Cr

Les spectres IR des ABPs de la série **ACr** sont représentés sur la Figure III.14 pour la région 2250-1950 cm⁻¹, qui correspond aux bandes de vibration d'élongation des liaisons CN dans l'enchaînement A—NC—Cr. Pour chaque ABP, on observe une bande principale très intense à haute énergie dans la zone 2200-2150 cm⁻¹, qui correspond à la liaison A^{II}—NC—Cr^{III} ; la

présence de cette bande principale et son énergie confirment encore une fois que les ABPs **ACr** synthétisés sont bien ceux visés.

Deux bandes de plus faible intensité sont aussi visibles sur la gamme 2150-2000 cm^{-1} pour les 4 ABPs. Elles ne sont ni attribuées ni discutées ici car plusieurs hypothèses sont possibles (intervention d'espèces de surface, transfert de charge, renversement du pont cyanure et distorsion structurale) mais sans réponse claire.

La position exacte de chaque bande et l'attribution de la bande principale pour les 4 ABPs de la série sont résumées dans le Tableau III.7.

Ces spectres IR nous ont donné une première vision de l'état d'oxydation $A^{II}-Cr^{III}$ à partir de la bande principale, confirmant la présence du degré d'oxydation +II pour les ions A^{2+} et +III pour l'ion Cr^{3+} .

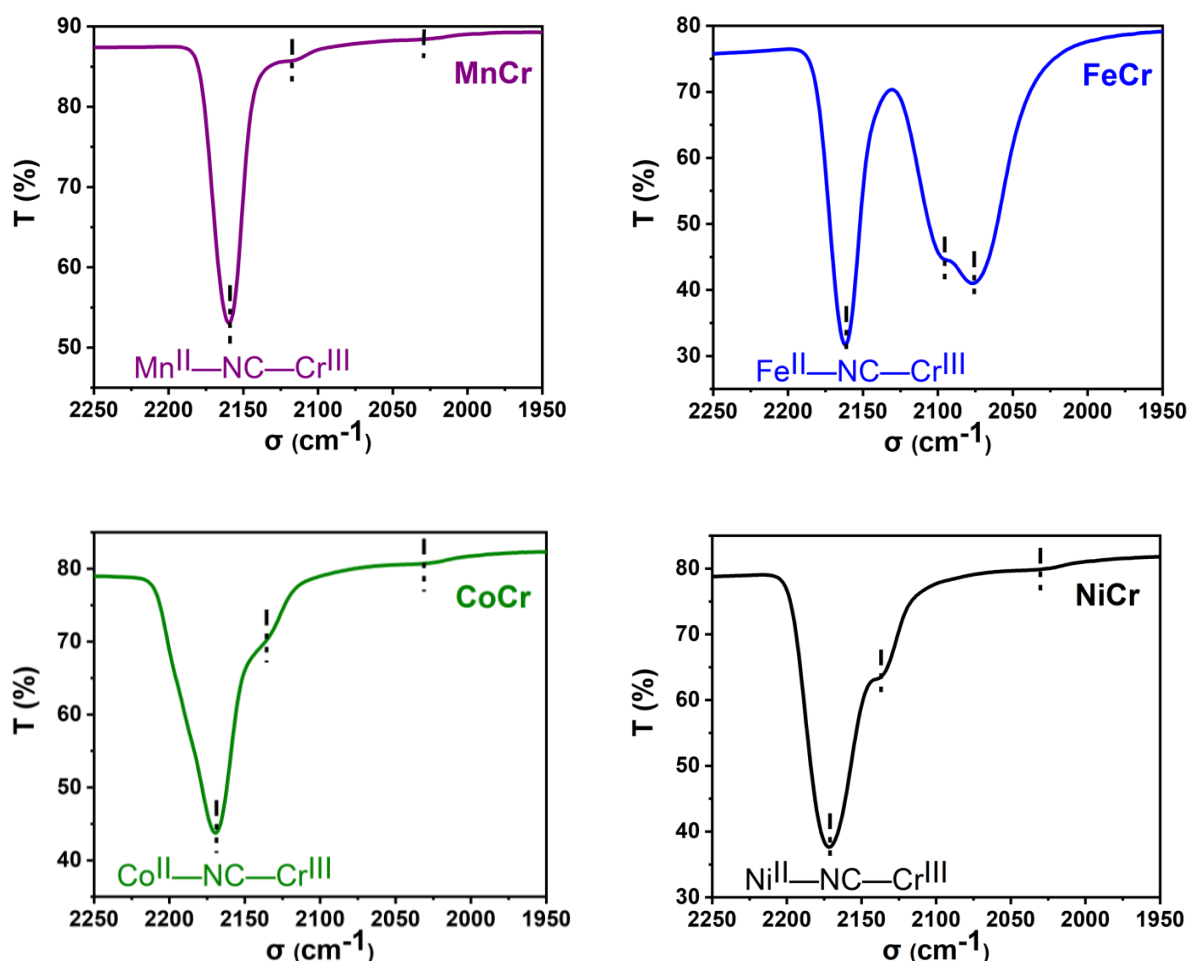


Figure III.14. Spectres infrarouge de la série **ACr** enregistrés en transmission, pour la région correspondant aux bandes de vibration d'élongation des liaisons CN dans l'enchaînement $A-NC-Cr$.

ABPs	MnCr	FeCr	CoCr	NiCr
Bande principale	2160 cm ⁻¹ Mn ^{II} —NC—Cr ^{III}	2162 cm ⁻¹ Fe ^{II} —NC—Cr ^{III}	2169 cm ⁻¹ Co ^{II} —NC—Cr ^{III}	2172 cm ⁻¹ Ni ^{II} —NC—Cr ^{III}
1 ^{ème} bande secondaire	2116 cm ⁻¹	2096 cm ⁻¹	2121 cm ⁻¹	2134 cm ⁻¹
2 ^{ème} bande secondaire	2030 cm ⁻¹	2077 cm ⁻¹	2030 cm ⁻¹	2030 cm ⁻¹

Tableau III.7. Position des bandes IR dans la gamme 2250-1950 cm⁻¹, et attribution de la bande principale de chaque ABP **ACr**.

III.3.4 Propriétés magnétiques

Les ABPs **ACr** ont été caractérisés par magnétométrie SQUID pour déterminer leurs propriétés magnétiques macroscopiques et les paramètres associés tels que la température d'ordre magnétique (pour les ABPs la température de Curie T_c), la constante de Curie C , le champ coercitif H_c , l'aimantation à saturation M_{sat} , la température de Weiss Θ ,... L'ensemble de ces paramètres est résumé dans le Tableau III.8.

Les courbes ZFC/FC ainsi que la dérivée de l'aimantation en fonction de la température des 4 ABPs **ACr** sont représentées sur la Figure III.15. Ces courbes ont été enregistrées entre 2K et 100K, dans un champ magnétique externe de 30 Oe. Contrairement à la série **AFe**, on observe que certains de ces ABPs **ACr** ont une T_c supérieure à 25 K. Pour déterminer cette température d'ordre magnétique, j'ai utilisé le minimum de la dérivée de la courbe de l'aimantation FC en fonction de la température ; ces températures sont résumées dans le Tableau III.8. **NiCr** possède la température de Curie la plus haute (65 K), et **FeCr** la plus basse (16 K). Cela indique que les mesures XMCD sur ODE pourront être réalisées à 4 K pour cette série aussi.

J'ai mesuré l'aimantation en fonction de la température des 4 ABPs **ACr** de 5 K à 300 K dans un champ magnétique externe de 5000 Oe, afin de pouvoir appliquer la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique. Les courbes expérimentales de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température sont présentées Figure III.16 ; elles ont été ajustées en utilisant l'équation II.9. La simulation de la dépendance en température de $1/\chi$ m'a permis de déterminer la valeur de la température de Weiss des 4 ABPs. On obtient $\Theta = 24$ K pour **FeCr**, $\Theta = 43$ K pour **CoCr** et $\Theta = 85.5$ K pour **NiCr** ; le signe positif de Θ pour ces 3 ABPs montre un couplage ferromagnétique entre les deux centres métalliques. On obtient $\Theta = -38$ K pour **MnCr** ; le signe négatif traduit dans ce cas un couplage antiferromagnétique. Ces résultats confirment la nature de l'interaction d'échange

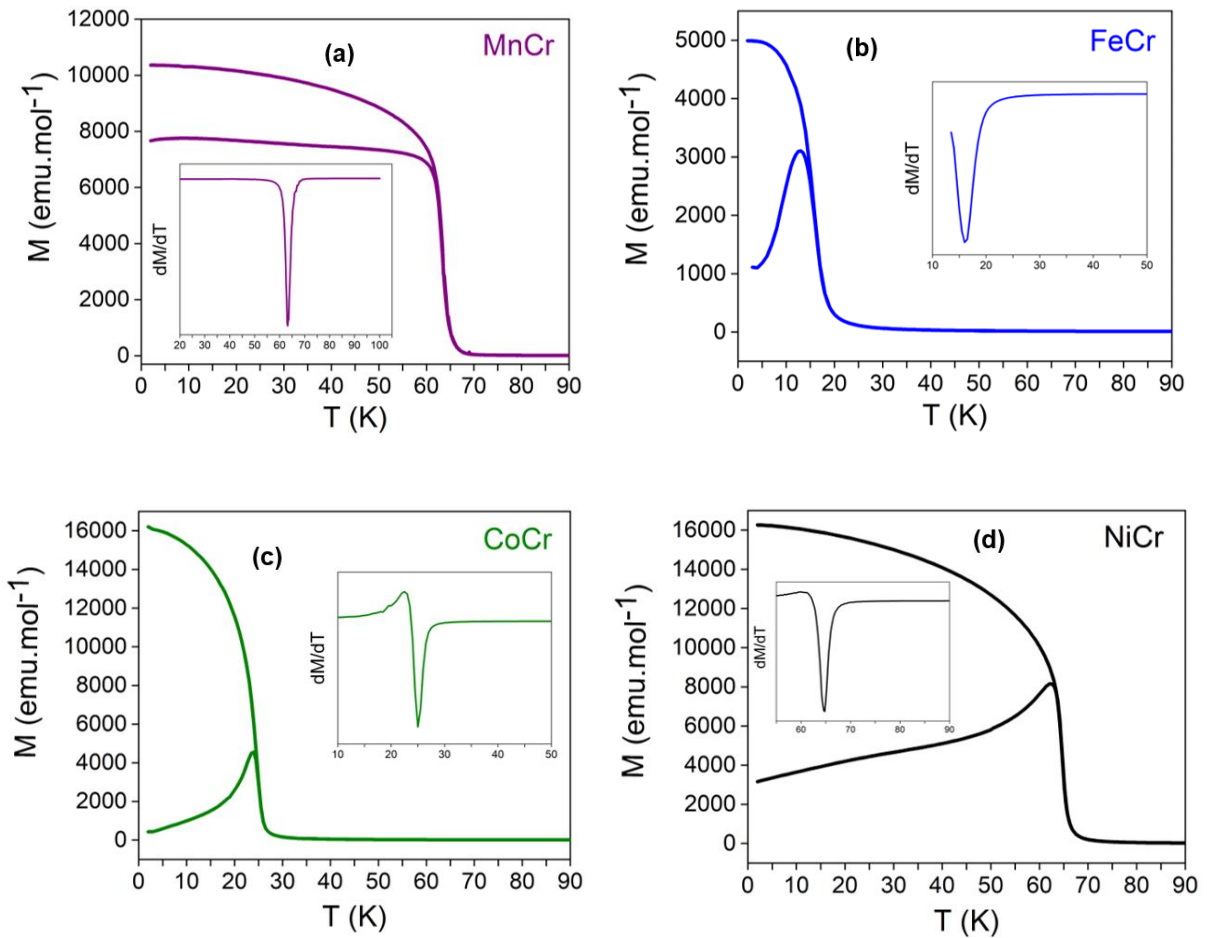


Figure III.15. Courbes ZFC/FC représentant l'aimantation en fonction de la température avec la dérivée de l'aimantation FC en fonction de la température en encart des ABPs **ACr** (mesures pour un champ magnétique de 30 Oe).

ABPs	T_c K	Θ K	C_{ABP} exp. (C_{ABP}) $cm^3 \cdot mol^{-1}$	M_{sat} calculée $N\mu_B$	M (4 T) $N\mu_B$	M (1.3 T) $N\mu_B$	H_c Oe
MnCr	64	-38	19.1 (22.6)	11.9	11.7 (100%)	11.7 (100%)	10
FeCr	16	24	18.6 (17.1)	24.1	18.4 (76%)	16 (66%)	175
CoCr	25	43	15.8 (12.6)	20.1	17.1 (85%)	16.3 (81%)	550
NiCr	65	85.5	10 (9.1)	16.1	16 (100%)	16.1 (100%)	67

Tableau III.8. Paramètres magnétiques macroscopiques des ABPs **ACr**. Pour les aimantations à 4 T et 1.3 T, le pourcentage indiqué entre parenthèses représente le degré de saturation par rapport à la valeur théorique.

obtenue par le modèle des orbitales magnétiques de Kahn [2,3]. J'ai appliqué ce modèle à la série **ACr**; les chemins d'interaction d'échange ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF) ainsi que leur nombre sont représentés sur la Figure III.17. Le modèle prédit ainsi que **NiCr** et **CoCr** sont ferromagnétiques ($J_F > 0$), alors que **MnCr** est antiferromagnétique ($J_{AF} < 0$). Pour **FeCr**, le nombre de chemins AF est identique au nombre de chemins F ; l'ABP est quand même ferromagnétique, ce qui veut dire que $J_F > J_{AF}$ pour l'ABP **FeCr**.

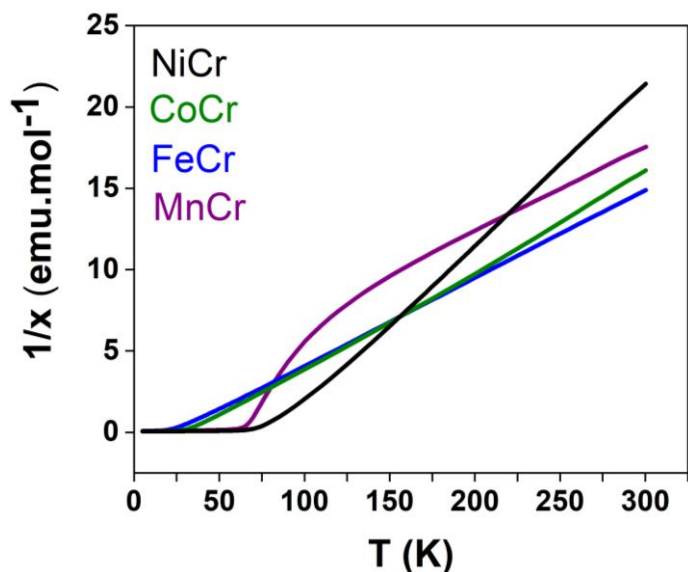


Figure III.16. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des ABPs pour la série **ACr**, pour un champ magnétique externe de 5000 Oe.

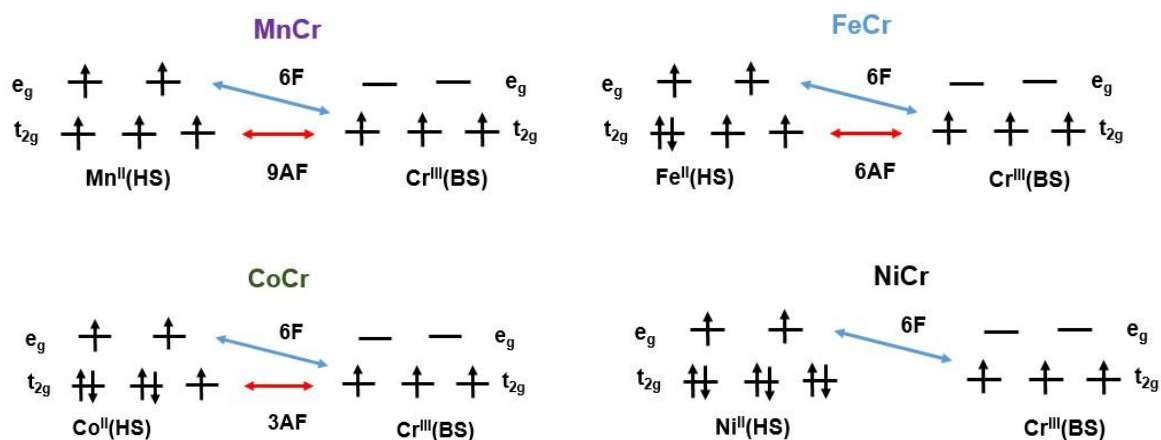


Figure III.17. Chemins d'échange magnétique dans les enchaînements $A^{II}-NC-Cr^{III}$ des 4 ABPs **ACr**.

Les constantes de Curie de la série **ACr** sont données dans le Tableau III.8. Les valeurs expérimentales de C_{ABP} ont été déterminées en même temps que la température de Weiss, grâce à l'équation II.9. Les valeurs théoriques sont données par l'équation III.3 :

$$C_{ABP} = 4C_A + 2.7C_{Cr} \quad \text{III.3}$$

où C_A est la constante de Curie de l'ion A^{2+} , C_{Cr} la constante de Curie de l'ion Cr^{3+} , 4 et 2.7 les nombres d'ions A^{2+} et Cr^{3+} par maille unitaire. Les constantes de Curie de A C_A sont calculées en considérant uniquement une contribution de spin. Les constantes de Curie de C_{Mn} , C_{Co} , et C_{Ni} ont été déterminées dans la section III.1.4, et C_{Fe} (pour l'ion Fe^{2+}) et C_{Cr} sont données par :

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{4}{2} \left(\frac{4}{2} + 1 \right) = 3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Cr} = \frac{1}{2}S * (S + 1) = \frac{1}{2} * \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) = 1.875 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les valeurs théoriques calculées des constantes de Curie (C_{ABP}) sont très proches des valeurs expérimentales (Tableau III.4).

Les courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 4 K sont présentées Figure III.18. J'en ai extrait le champ coercitif H_c , l'aimantation à 1.3 T (valeur du champ magnétique appliqué pour les mesures de XMCD sur ODE) et à 4 T (valeur maximale atteignable pour le magnétomètre du laboratoire) ; les valeurs de ces paramètres pour les 4 ABPs **ACr** sont données dans le Tableau III.8. La première observation concerne le champ coercitif : la plus

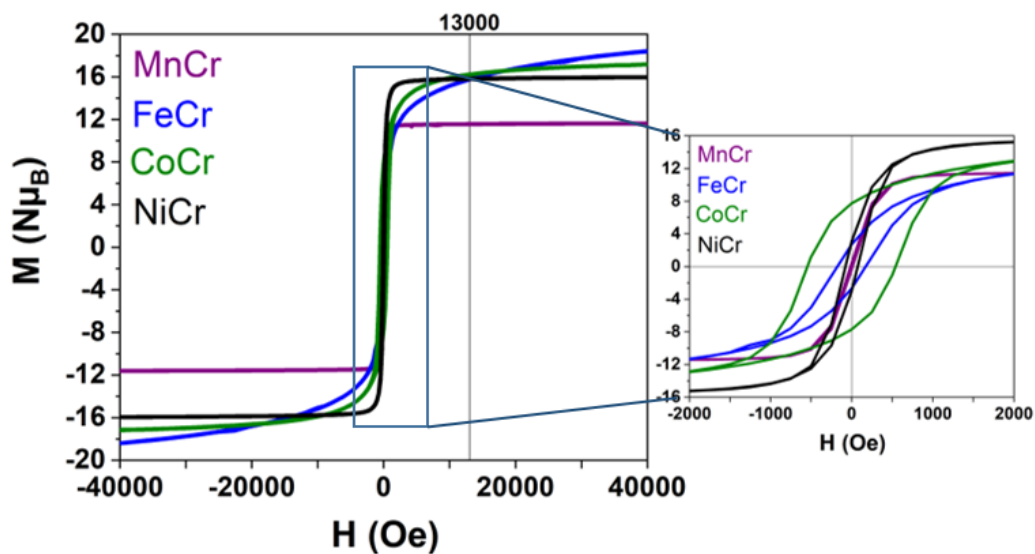


Figure III.18. Aimantation en fonction du champ magnétique des ABPs **ACr**, enregistrée à 4K, avec un zoom sur la gamme -2000/2000 Oe.

petite valeur est pour **MnCr** ($H_C = 10$ Oe), et la plus grande valeur de $H_C = 550$ Oe pour **CoCr**. Ici aussi, quel que soit l'ABP **ACr**, le champ coercitif est très inférieur à 1.3 T, valeur du champ magnétique appliqué sur ODE pour les mesures de XMCD. On observe que le champ coercitif n'est pas trop élevé dans cette série.

Contrairement à la série **AFe**, les 4 ABPs tendent vers un palier de saturation, palier qui semble être atteint à 1.3 T pour **MnCr**, **CoCr** et **NiCr**.

L'expression de l'aimantation à saturation théorique pour une maille unitaire des ABPs de la série **ACr** est donnée par l'équation :

$$M_{sat} = g[4S_A \pm 2.7S_{Cr}] \quad \text{III.4}$$

M_{sat} est calculé en unité $N\mu_B$, où N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, g est le rapport gyromagnétique de l'électron (en général $g = 2$), 4 et 2.7 nombre d'ions A et Cr respectivement par maille unitaire, S_A et S_{Cr} le nombre de spin total de l'ion A^{2+} et Cr^{3+} ; le signe \pm dépend de la nature d'interaction d'échange (+ pour $J > 0$, - pour $J < 0$).

MnCr est antiferromagnétique, avec $S_{Mn}=5/2$ et $S_{Cr}=3/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{MnCr}) = 2 \left[4 \frac{5}{2} - 2.7 \frac{3}{2} \right] = 11.9 N\mu_B$$

FeCr est ferromagnétique, avec $S_{Fe}=4/2$ et $S_{Cr}=3/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{FeCr}) = 2 \left[4 \frac{4}{2} + 2.7 \frac{3}{2} \right] = 24.1 N\mu_B$$

CoCr est ferromagnétique avec $S_{Co}=3/2$ et $S_{Cr}=3/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{CoCr}) = 2 \left[4 \frac{3}{2} + 2.7 \frac{3}{2} \right] = 20.1 N\mu_B$$

NiCr est ferromagnétique avec $S_{Ni}=2/2$ et $S_{Cr}=3/2$, donc :

$$M_{sat}(\mathbf{NiCr}) = 2 \left[4 * 1 + 2.7 \frac{3}{2} \right] = 16.1 N\mu_B$$

On note que dans cette série **ACr**, **MnCr** et **NiCr** ont donc bien atteint leur aimantation à saturation dès 1.3 T, puisque la valeur expérimentale atteinte au plateau est égale à celle de l'aimantation à saturation théorique (Tableau III.8). **CoCr** peut être considéré comme très proche de la saturation aussi à 1.3 T, puisque l'aimantation a déjà atteint 81% de l'aimantation à saturation et continue d'augmenter mais très faiblement (4% entre 1.3 T et 4 T), ce qui montre que l'aimantation est proche de la saturation. On remarque enfin que l'aimantation à 1.3 T atteint au moins 65% de la valeur théorique à saturation pour les 4 ABPs de la série (Figure III.18, Tableau III.8).

III.4 Caractérisation locale de la série ACr par spectroscopie d'absorption des rayons X

Nous avons enregistré les spectres XAS au seuil K du Cr et de A des ABPs de la série **ACr** uniquement en transmission (sur SAMBA), dans les conditions décrites aux paragraphes II.4.4.

III.4.1 Spéciation du chrome

Tous les spectres au seuil K du chrome enregistrés en transmission sur SAMBA sont représentés sur Figure III.19, ainsi qu'un zoom sur la région du pré-seuil.

Les spectres des 4 ABPs sont identiques, montrant ainsi que la structure électronique et l'environnement local autour des ions Cr^{3+} sont très proches d'un ABP à l'autre. Le maximum de la raie blanche (pic δ) à 6006 eV est attribué aux transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 4p$; cette position en énergie est la signature d'un ion Cr^{3+} dans un environnement $\text{Cr}(\text{CN})_6$, où l'ion Cr^{3+} a la configuration électronique $3d^3$.

La symétrie locale attendue est O_h , c'est-à-dire un octaèdre centrosymétrique parfait. Le pré-seuil (pic α Figure III.19, et pics α_1 et α_2 sur le zoom) correspond donc uniquement à des transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$. Les deux pics α_1 et α_2 observés à 5991 eV et 5993 eV (Figure III.19) peuvent donc être attribués respectivement à des transitions $1s \rightarrow t_{2g}$ ($3d$) (${}^3T_{1g}$) et $1s \rightarrow e_g$ ($3d$) (${}^5E_g, {}^3E_g$). Pour une approche multiélectronique⁵ on observe différents états électroniques comme schématisé sur la Figure III.20. On peut noter que la différence d'énergie entre ces 2 pics est de l'ordre de 3 ± 0.1 eV.

La structure visible dans la montée du seuil (pic β) située à 5996 eV peut être attribuée à des transitions $1s \rightarrow \pi^* \text{CN}$.

III.4.2 Spéciation de A

Pour comparer les spectres XAS de **ACr** entre eux au seuil K de A, j'ai tracé ces spectres expérimentaux en fonction de $E-E_0$; E_0 est l'énergie du maximum de la raie blanche pour chaque seuil K de A. Ces spectres enregistrés en transmission sont présentés sur la Figure III.21.

⁵ Approche multiélectronique : $1s \rightarrow t_{2g}$ (${}^3T_{1g}$) et $1s \rightarrow e_g$ (${}^5E_g, {}^3E_g$)

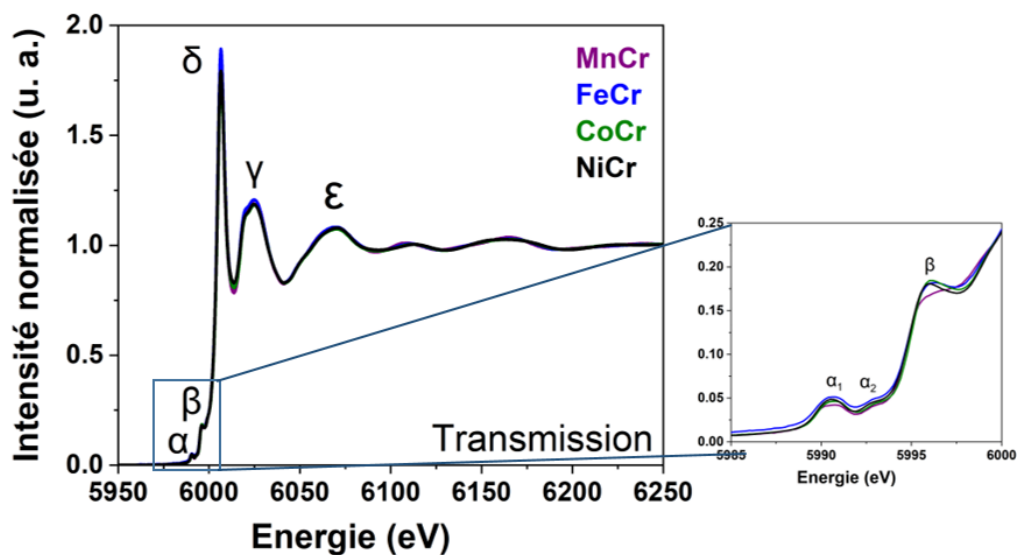


Figure III.19. Spectres XAS normalisés des ABPs **ACr** au seuil K du Cr enregistrés en transmission sur SAMBA, avec un zoom sur la région des transitions 3d et π^* en encart.

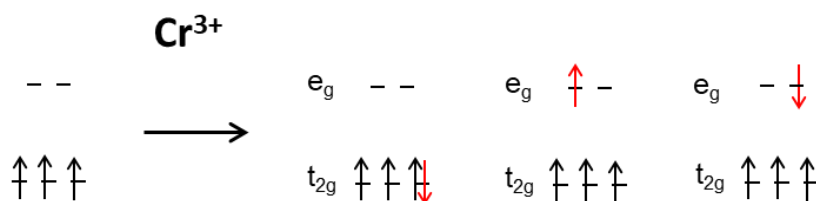


Figure III.20. Schéma des transitions $1s^23d^3 \rightarrow 1s^13d^4$ possibles pour l'ion Cr^{III}(BS) dans une symétrie O_h. La flèche rouge représente le photoélectron éjecté de l'orbitale 1s.

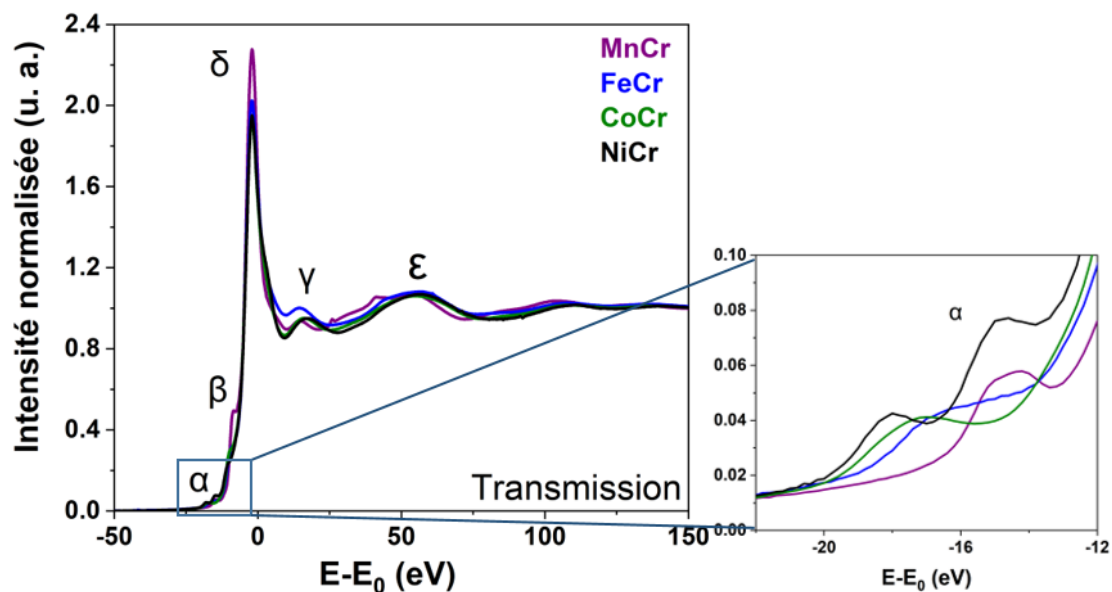


Figure III.21. Spectres XAS normalisés des ABPs **ACr** au seuil K de A enregistrés en transmission sur SAMBA, avec un zoom sur la région des transitions 3d en encart.

Quel que soit l'ABP **ACr**, la forme générale du spectre présente le profil attendu pour un ion A^{2+} en symétrie octaédrique et typique d'un spectre XANES au seuil K de A dans un ABP [73], notamment pour le pic de la raie blanche (pic δ) et celui dans la montée au seuil correspondant aux transitions $1s \rightarrow \pi^*CN$ (pic β). Le profil de ces spectres est proche de celui des spectres de la série **AFe** au même seuil.

Dans la région du pré-seuil (pic α), on observe comme pour la série **AFe** un seul pic d'intensité et de largeur variables selon la nature de l'ion A^{2+} . La même interprétation peut être donnée que pour les ABPs correspondants **AFe**. Là-aussi, seule une détermination théorique des spectres permettrait de trancher sur les hypothèses possibles (enveloppes de plusieurs pics purement quadrupolaires (Figure III.22), ou symétrie locale légèrement non-centrosymétrique permettant une hybridation des orbitales $p-d$ et donc une contribution dipolaire dans le pré-seuil).

La Figure III.23 représente une comparaison des spectres XAS de **NiCr** et **NiFe** au seuil K du Ni enregistrés en HERFD. Les deux spectres sont globalement similaires, la position en énergie des différentes structures ne varie pas. Par contre, à 8337 eV un pic supplémentaire apparaît dans le pré-seuil de l'ABP **NiCr**. Étant donné que les deux spectres sont similaires, on ne peut pas dire que l'origine du deuxième pic dans le pré-seuil du **NiCr** vient d'une différence de la structure locale des ions Ni^{2+} dans **NiCr** et **NiFe**. On suggère que l'origine pourrait être lié probablement aux interactions orbitales fortes entre l'ion cyanure et l'ion Fe^{3+} ou Cr^{3+} de l'autre côté du pont, différentes dans les deux ABPs.

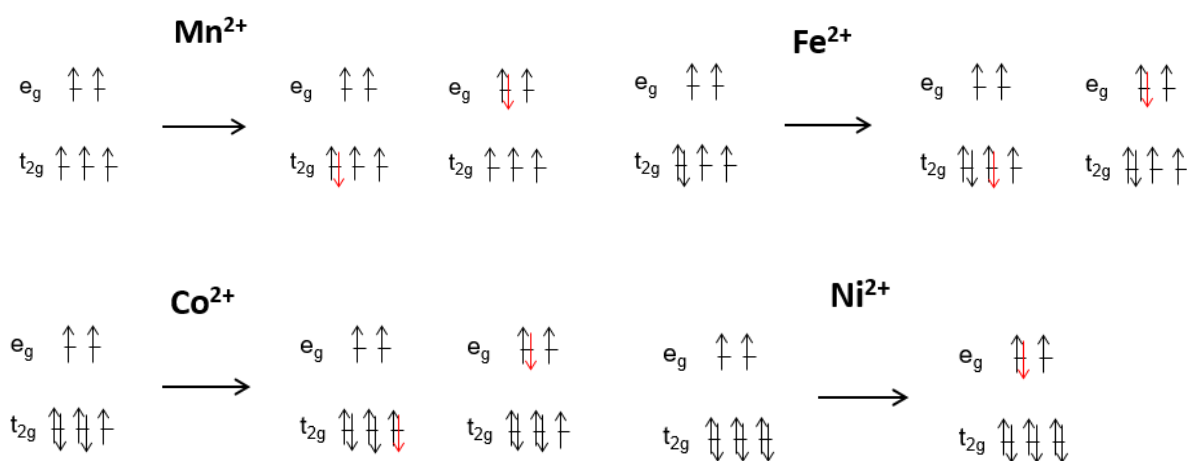


Figure III.22. Schéma des transitions $1s^2 3d^n \rightarrow 1s^1 3d^{n+1}$ possibles pour l'ion $A^{II}(HS)$ dans une symétrie O_h . La flèche rouge représente le photoélectron éjecté de l'orbitale $1s$.

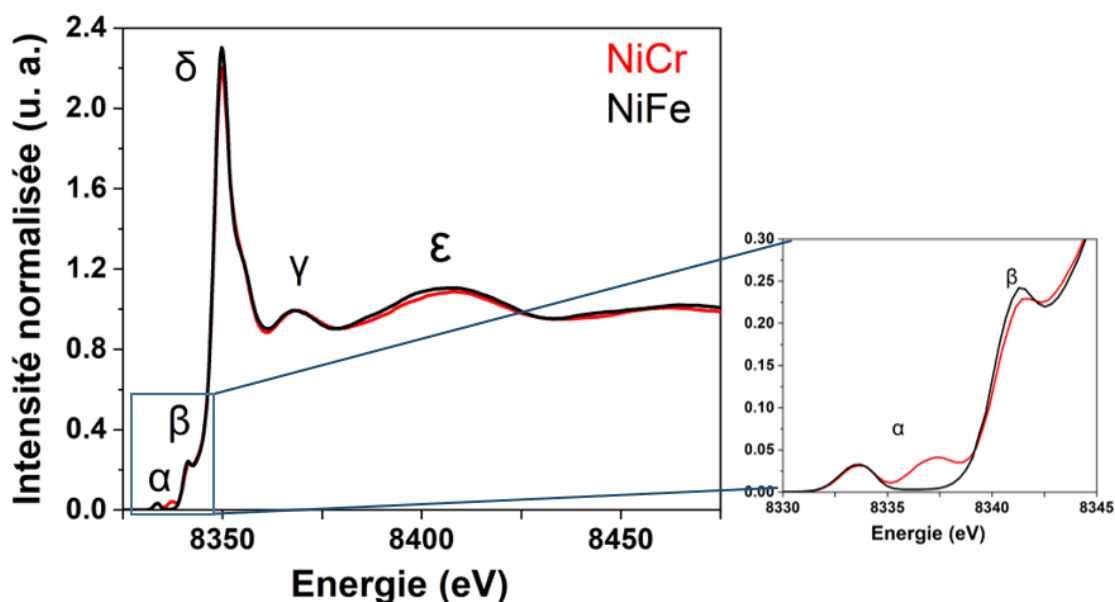


Figure III.23. Spectres XAS normalisés des ABPs **NiCr** et **NiFe** au seuil K du Ni enregistrés en HERFD sur FAME-UHD, avec un zoom sur la région des transitions 3d et π^* en encart.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté la caractérisation des huit ABPs modèles regroupés en deux séries, la série **AFe** (avec A= Mn, Co, Ni et Cu) et la série **ACr** (avec A= Mn, Fe, Co et Ni). Afin d'obtenir un maximum d'information, j'ai couplé des techniques de laboratoire (DRX, magnétométrie SQUID, spectroscopie IR, EDX) et de synchrotron (XAS et XMCD au seuil K des métaux de transition).

L'étude de ces ABPs par les techniques de laboratoire m'a tout d'abord permis de montrer la réussite des synthèses. La stœchiométrie visée est celle obtenue pour les huit ABPs. Malgré la variation de l'ion A^{2+} au sein d'une série et de l'entité $[B(CN)_6]$ entre les deux séries, les huit ABPs sont isostucturaux et cristallisent dans une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées (CFC). L'analyse par spectroscopie IR confirme la formation de paires $A^{II}-Fe^{III}$ et $A^{II}-Cr^{III}$ pour tous. On a pu montrer une relation entre les propriétés structurales et électroniques, avec par exemple une relation linéaire entre le paramètre de maille et le nombre d'électrons dans les orbitales 3d de l'ion A^{2+} .

La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de A, Fe et Cr a permis de confirmer les degrés d'oxydations des ions et de caractériser la structure locale de chaque métal de transition. Les spectres au seuil K de A montrent que la structure électronique et l'environnement local autour des ions A des deux séries sont proches. Les spectres au seuil K de Fe de la série **AFe** et au seuil K du Cr de la série **ACr** sont identiques entre eux, ce qui montre que la nature de l'ion A^{2+} n'influe pas sur la structure locale de l'autre métal de transition (Fe ou Cr).

Enfin, les mesures magnétiques par SQUID montrent que les conditions expérimentales optimisées pour les mesures de XMCD au seuil K des métaux de transition sur ODE (Chapitre II) sont bien adaptées à nos deux séries d'échantillon. La température de 4 K est toujours bien inférieure à la température de Curie des ABPs modèles. La valeur de 1.3 T du champ magnétique externe est aussi toujours très supérieure au point de fermeture du cycle d'hystérèse et au champ coercitif des ABPs des deux séries.

Chapitre IV : Effets physiques dans les signaux XMCD au seuil K des métaux de transition

Dans les deux chapitres précédents, la synthèse et la caractérisation des ABPs modèles nécessaires à notre étude sur le XMCD ont été présentées, ainsi que l'optimisation des conditions de mesures des signaux XMCD et leur traitement. Dans ce chapitre, les signaux XMCD des deux séries **AFe** et **ACr** sont étudiés en détail afin de démêler les effets physiques à l'origine de ces signaux au seuil K des métaux de transition. A chaque seuil (A ou Fe/Cr), les signaux sont d'abord décrits puis des informations quantitatives en sont tirées, avant de discuter de manière croisée les informations apprises à chaque seuil. Tous les signaux (au seuil K de A et de Fe/Cr) ont été enregistrés en transmission en utilisant le montage dispersif de la ligne ODE, pour une température de 4 K et un champ magnétique externe de 1.3 T ; les informations détaillées sur les conditions de mesures, d'enregistrement et de traitement de données sont décrits dans le chapitre II et ne sont pas rappelées ici. Cette température de 4 K, inférieure à la température d'ordre magnétique des huit ABPs, permet d'avoir tous nos ABPs dans leur état magnétiquement ordonné.

IV.1 Signaux XMCD au seuil K de A : Résultats

IV.1.1 Description générale des signaux

Sur la Figure IV.1a et b sont représentés les signaux XMCD au seuil K de A en fonction de $E-E_0$ pour les séries **AFe** et **ACr**, respectivement. L'intensité des signaux varie clairement d'un ABP à l'autre, avec une intensité très faible dans le cas de **CuFe** par rapport à tous les autres. Mais des caractéristiques communes au sein d'une même série sont observées. Quelle que soit la série, on observe ainsi un signal dans trois régions : entre -20 et -12 eV (pic α), entre -12 et -5 eV (pic β), et entre -5 et 5 eV (pic δ). Au sein de la série **AFe**, le nombre de lobes du pic (δ) varie d'un ABP à l'autre, alors que dans la série **ACr**, le pic (δ) présente toujours deux contributions (δ_1 et δ_2).

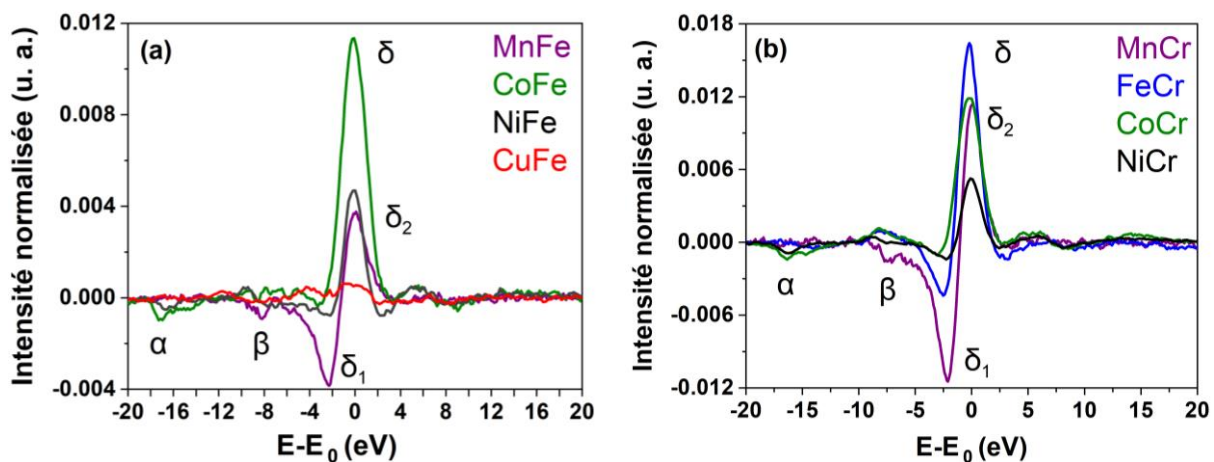


Figure IV.1. Signaux XMCD normalisés au seuil K de A (a) pour la série **AFe** et (b) pour la série **ACr**, représentés en fonction de $E-E_0$.

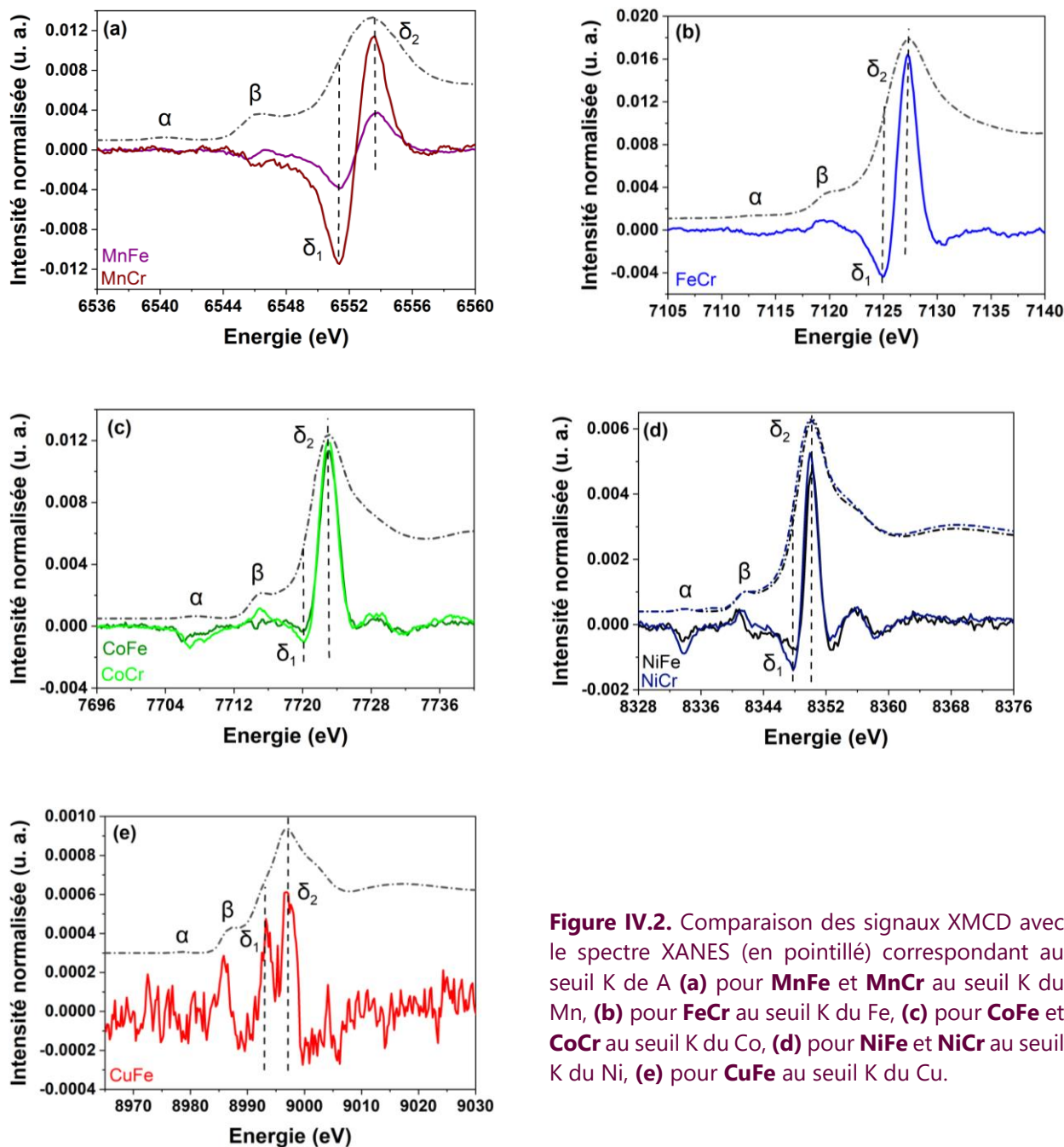


Figure IV.2. Comparaison des signaux XMCD avec le spectre XANES (en pointillé) correspondant au seuil K de A (a) pour **MnFe** et **MnCr** au seuil K du Mn, (b) pour **FeCr** au seuil K du Fe, (c) pour **CoFe** et **CoCr** au seuil K du Co, (d) pour **NiFe** et **NiCr** au seuil K du Ni, (e) pour **CuFe** au seuil K du Cu.

IV.1.2 Attribution et description détaillée de la contribution principale (pic δ)

Les signaux XMCD sont comparés aux spectres XANES sur la Figure IV.2. Pour tous les ABPs, la contribution principale du signal XMCD (pic δ) se situe à la même énergie que le maximum de la raie blanche du spectre XANES, et peut donc être attribuée à des transitions dipolaires électriques ($1s \rightarrow 4p$). Cette contribution principale est systématiquement composée de deux lobes : un lobe à basse d'énergie (pic δ_1), négatif pour les ABPs des deux séries à l'exception de **CuFe**, et un lobe à haute énergie (pic δ_2), positif quel que soit l'ABP. Le double

pic positif de **CuFe** (Figure IV.2e) pourrait être lié à un effet Jahn-Teller, qui entraîne une levée de dégénérescence des orbitales $4p$.

On remarque également que l'intensité de la contribution principale varie fortement d'un ABP à l'autre (Figure IV.1 et Figure IV.2). Dans les cas de **MnCr** et **MnFe** (Figure IV.2a), les intensités de deux lobes sont similaires, ce qui donne au signal une forme dérivée. Dans le cas de **FeCr** (Figure IV.2b), le lobe positif est le lobe dominant, mais l'intensité du lobe négatif est nettement supérieure au rapport signal-sur-bruit. Pour **CoFe**, **CoCr** (Figure IV.2c), **NiFe** et **NiCr** (Figure IV.2d), l'intensité du lobe positif est significativement plus grande que celle du lobe négatif. Enfin, pour **CuFe** (Figure IV.2e), le lobe positif (δ_2) à haute énergie est un peu plus intense que le lobe positif (δ_1) à basse énergie. L'intensité relative des lobes δ_1 et δ_2 dépend donc de la nature de l'ion A^{2+} , le rapport d'intensité $I(\delta_2)/I(\delta_1)$ augmentant avec le numéro atomique Z (à l'exception de **CuFe**).

Pour un même métal de transition A , quelle que soit l'entité $[B(CN)_6]$, par exemple pour **MnFe/MnCr**, **CoFe/CoCr** et **NiFe/NiCr**, on retrouve le même nombre de structure, la même forme et le même signe des signaux.

IV.1.3 Attribution et description détaillée des deux contributions à basse énergie (pics α et β)

Les signaux XMCD sont comparés aux spectres XANES dans les régions du pré-seuil et de la montée du seuil sur la Figure IV.3. Dans la région du pré-seuil des spectres XANES (pic α), une contribution au signal XMCD est détectable. Ce pic α est très proche pour les ABPs **AFe** et **ACr** pour un même ion A^{2+} ($A = \text{Mn, Co, Ni}$). Ceci reflète une structure électronique très proche des orbitales $3d$ d'un ion A^{2+} donné entre les séries **AFe** et **ACr**, et indique donc que l'entité $[B(CN)_6]$ ($B = \text{Fe, Cr}$) a peu d'influence sur la structure électronique de l'ion A^{2+} .

Dans la région des transitions $1s \rightarrow \pi^*CN$ des spectres XANES (pic β), une contribution au signal XMCD est aussi détectable pour tous les ABPs, y compris **CuFe**.

Si on compare la forme de ces deux contributions (pics α et β) à la contribution principale (pic δ), on peut voir qu'au seuil du Mn (Figure IV.3a), toutes les contributions présentent la même forme dérivée. Cependant, aux seuils du Fe, Co et Ni, ces contributions ne sont constituées que d'un seul pic de largeur variable.

Enfin, sur la Figure IV.3d, la présence du pic supplémentaire dans le pré-seuil du spectre XANES de **NiCr** (et absent du spectre de **NiFe**) ne correspond pas à une contribution du signal XMCD. L'origine exacte de ce pic reste inconnue.

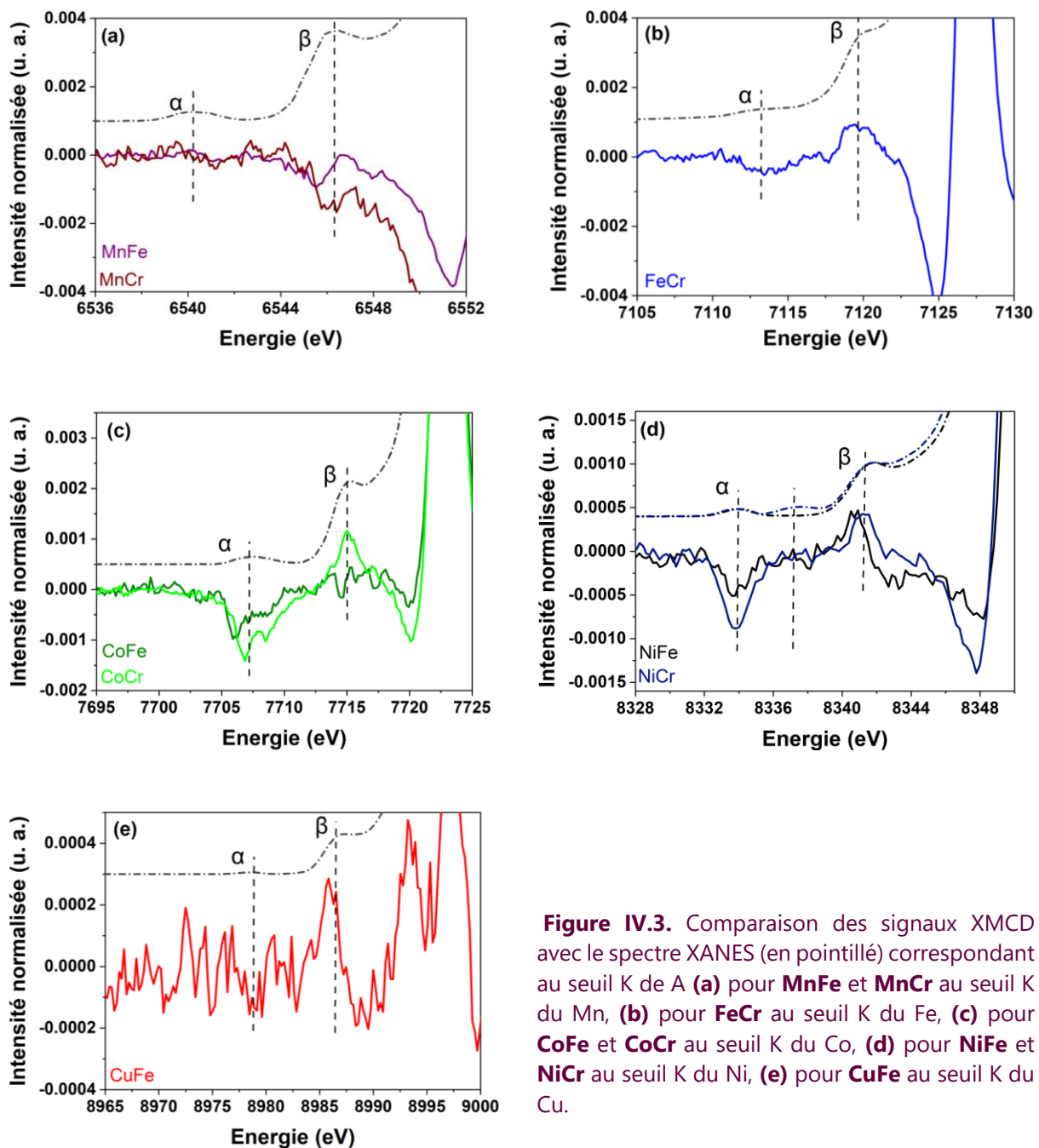


Figure IV.3. Comparaison des signaux XMCD avec le spectre XANES (en pointillé) correspondant au seuil K de A (a) pour **MnFe** et **MnCr** au seuil K du Mn, (b) pour **FeCr** au seuil K du Fe, (c) pour **CoFe** et **CoCr** au seuil K du Co, (d) pour **NiFe** et **NiCr** au seuil K du Ni, (e) pour **CuFe** au seuil K du Cu.

IV.2 Informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K de A

IV.2.1 Forme des signaux XMCD

La forme des signaux XMCD peut être classée en deux groupes en fonction de l'intensité relative des deux lobes de la contribution principale (pic δ). Le premier groupe présente une forme dérivée, où l'intensité des deux lobes δ_1 et δ_2 est similaire ; c'est le cas des signaux de **MnCr** et **MnFe** (Figure IV.2a). Cette forme dérivée est également observée pour les autres

contributions au signal (pics α et β) de **MnCr** et **MnFe** (Figure IV.3a). Le second groupe correspond à une contribution principale (pic δ) constituée d'un lobe négatif de faible d'intensité et d'un lobe positif principal; c'est le cas de **FeCr**, **CoCr**, **CoFe**, **NiCr**, **NiFe** (Figure IV.2b,c,d). Le cas particulier de **CuFe** (Figure IV.2e) qui présente deux lobes de même signe et d'intensité différente le classe quand même dans le deuxième groupe.

L'appartenance du signal XMCD à l'un de ces deux groupes semble donc dépendre de la place du métal de transition A dans le tableau périodique. Ainsi, la forme dérivée au seuil K du Mn est identique à celle des signaux aux seuils K de Mn, V et Cr, comme rapportés dans la littérature pour les ions Mn^{2+} , V^{2+} , V^{3+} et Cr^{3+} dans des ABPs [1,2,3,4,5,6] contenant des métaux de transitions du début de la première série. Pour les autres ABPs, la forme du pic principal (δ) semble être caractéristique des métaux de transition de la fin de la première série (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) [4,7,8,9].

Mn et Fe semblent donc être des éléments pivots : le signal XMCD de $Mn^{2+}(HS)$ dans **MnCr** et **MnFe** appartient au premier groupe, tandis que celui de $Fe^{2+}(HS)$ dans **FeCr** appartient au second groupe. Les principales différences entre ces deux ions sont leur numéro atomique Z et la distribution des électrons dans les orbitales t_{2g} et e_g (Figure III.17). Pour l'ion $Mn^{2+}(HS)$, chaque orbitale t_{2g} est à moitié remplie, alors que pour l'ion $Fe^{2+}(HS)$, une orbitale t_{2g} est pleine. Ceci suggère qu'une forme de signal avec un lobe dominant pour la contribution principale (deuxième groupe) serait observée dès qu'il y a la présence d'électrons appariés dans les orbitales 3d, comme c'est le cas des ions $Fe^{2+}(HS)$, $Co^{2+}(HS)$, $Ni^{2+}(HS)$ et $Cu^{2+}(HS)$.

Un bon candidat pour trancher entre ces deux paramètres (le numéro atomique Z et la distribution des électrons dans les orbitales t_{2g} et e_g) est l'ion $Fe^{3+}(HS)$. La distribution des électrons dans ses orbitales t_{2g} est en effet la même que pour l'ion $Mn^{2+}(HS)$, et on s'attendrait donc à un signal dérivé pour cet ion. Pour l'ion $Fe^{3+}(BS)$, qui correspond à l'ion dans l'entité $[Fe(CN)_6]^{3-}$ des ABPs **AFe**, deux orbitales t_{2g} sont pleines tandis que les orbitales e_g sont vides ; on sait que, dans ce cas, le signal XMCD possède deux lobes d'intensité différente, avec le lobe à haute énergie plus intense (Figure IV.10b), et donc que l'ion $Fe^{3+}(BS)$ appartient au second groupe, quelle que soit la nature de l'ion A^{2+} . L'ion $Fe^{3+}(HS)$ se trouve dans l'ABP **FeFe** (Vert de Berlin) de formule chimique $Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_4 \cdot nH_2O$, synthétisé suivant le protocole décrit dans la référence [76]. L'ABP **FeFe** contient à la fois des ions $Fe^{3+}(HS)$ et des ions $Fe^{3+}(BS)$. Pour isoler le signal des ions $Fe^{3+}(HS)$, une quantité variable du signal XMCD des ions $Fe^{3+}(BS)$ a été soustraite au signal XMCD normalisé du Vert de Berlin **FeFe** par combinaison linéaire. Une forme dérivée apparaît pour la contribution principale (Figure IV.4), suggérant que le signal XMCD de l'ion $Fe^{3+}(HS)$ appartient au premier groupe.

On peut donc conclure que le paramètre-clé qui contrôle la forme du signal XMCD est le remplissage des orbitales t_{2g} et e_g , et non le numéro atomique Z . La forme dérivée du signal est associée au même nombre de spin pour tous les électrons des orbitales $3d$ de l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$.

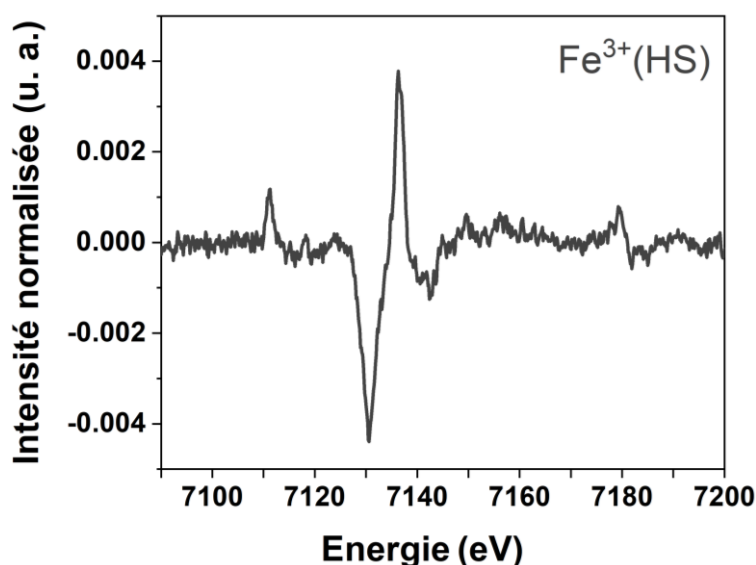


Figure IV.4. Signal XMCD de l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$ obtenu par combinaison linéaire du signal de **FeFe** (contenant à la fois des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{BS})$) et du signal de **NiFe** (contenant l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{BS})$).

IV.2.2 Signe des signaux XMCD

On observe qu'au seuil K de A, le signe du lobe principal δ_2 est le même pour tous les ABPs. Le signe de ce pic a déjà été attribué dans les ABPs à la direction des moments magnétiques dus aux électrons non appariés des orbitales $3d$ de l'atome absorbeur [77]. Le moment magnétique porté par l'ion A^{2+} s'oriente toujours dans la direction du champ magnétique appliqué (Figure IV.5). En effet, soit l'ion A^{2+} porte le moment majoritaire, soit il est couplé ferromagnétique au spin majoritaire (cas du **CuFe**, **CoCr** et **NiCr**). Par convention, le signe du pic δ_2 du signal XMCD d'un ion portant le moment magnétique aligné dans la direction du champ magnétique appliqué a été pris comme positif.

On remarque aussi que, quel que soit l'ABP, le signe des pics XMCD correspondant aux transitions $1s \rightarrow 3d$ (pic α) est toujours opposé à celui du pic correspondant aux transitions $1s \rightarrow 4p$ (pic δ), alors que le signe du pic dans la montée du seuil (pic β) est positif, comme pour le pic principal (pic δ_2). Le signe de ces deux contributions (pics α et β) semble donc être aussi directement lié à la direction du moment magnétique porté par l'atome absorbeur. Les principales différences entre les orbitales $3d$ et $4p$ susceptibles d'expliquer le signe opposé de leur signal XMCD sont la parité de ces orbitales ou le caractère occupé/inoccupé de l'orbitale dans l'état fondamental.

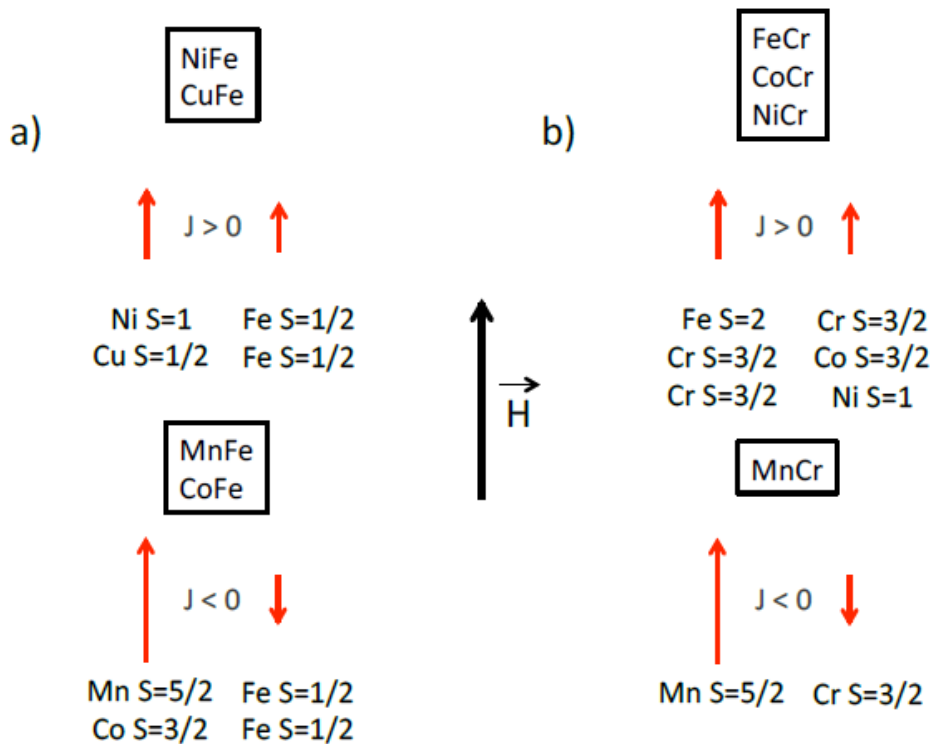


Figure IV.5. Orientation des moments magnétiques portés par les ions A^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} dans un champ magnétique externe H (a) pour la série **AFe** et (b) pour la série **ACr**.

IV.2.3 Intensité des signaux XMCD

Étant donné que l'intensité des pics α et β est trop faible pour être quantifiée et discutée de manière robuste, seule la contribution principale du signal XMCD (pic δ) est discutée dans cette partie. Le terme « intensité » désigne ici l'intensité absolue normalisée du signal.

À première vue, on peut voir sur la Figure IV.1 que, à l'exception de **MnCr** et **MnFe**, l'intensité du pic δ augmente avec le nombre quantique de spin total de l'ion A^{2+} dans l'état fondamental (S_A) pour les deux séries. L'intensité du pic δ_2 (appelée I^A) est représentée en fonction de S_A sur la Figure IV.6; la valeur de sa barre d'erreur (± 0.001) a été déterminée grâce à la répétition des mesures du signal XMCD pendant deux campagnes différentes pour un même ABP. Pour les ABPs du 2^{ème} groupe (**FeCr**, **CoCr**, **CoFe**, **NiCr**, **CuFe**), cette courbe $I^A = f(S_A)$ montre, dans la barre d'erreur, une dépendance linéaire entre l'intensité du pic δ_2 et le nombre quantique de spin total de l'ion A^{2+} . Comme suggéré par la Figure IV.1, la valeur absolue de l'intensité des pics δ_1 et δ_2 de **MnCr** et **MnFe** ne suit pas cette tendance linéaire. Néanmoins, on remarque que le point correspondant à la somme des valeurs absolues de l'intensité des pics δ_2 et δ_1 de **MnCr** (appelé aussi I^A par la suite) suit cette variation linéaire, ce qui n'est pas le cas de **MnFe**; ce comportement particulier de **MnFe** est discuté plus loin (paragraphe IV.3).

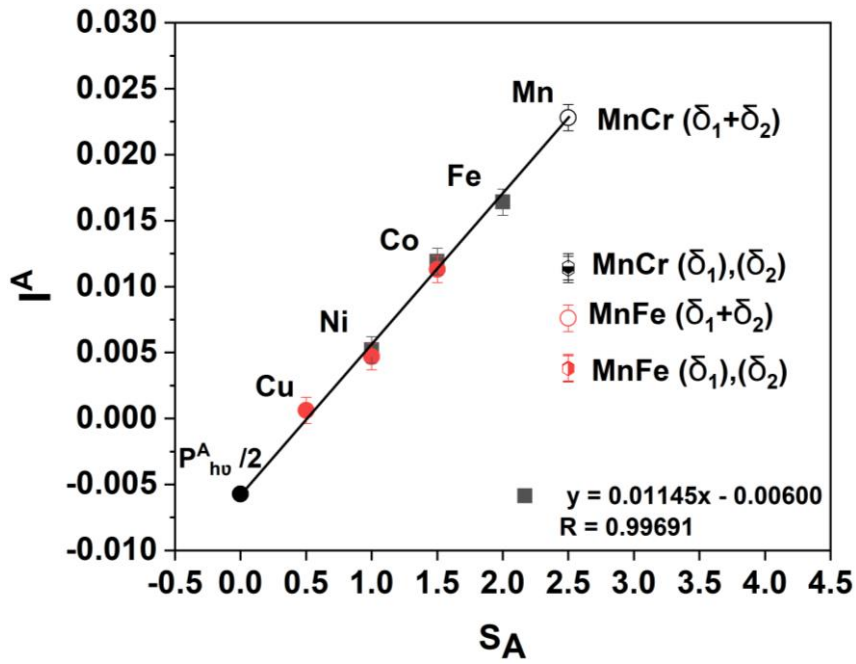


Figure IV.6. Intensité (I^A) du pic δ_2 du signal XMCD au seuil K de A en fonction du nombre quantique de spin total S_A pour **CoFe**, **NiFe** et **CuFe** (cercles rouges pleins) et **FeCr**, **CoCr** et **NiCr** (carrés noirs pleins). La valeur absolue de l'intensité des lobes positif (δ_2) et négatif (δ_1) du signal XMCD au seuil K de Mn pour **MnCr** (resp. **MnFe**) est indiquée par un hexagone semi-plein noir (resp. un hexagone semi-plein rouge) ; leur somme est indiquée par un cercle rouge creux pour **MnFe** et un noir creux pour **MnCr**. Le point $(0, -P_{hv}^A/2)$ ajouté est indiqué par un cercle noir plein.

Ainsi, pour tous les ABPs à l'exception de **MnFe**, la Figure IV.6 montre que I^A est linéairement proportionnel au nombre quantique de spin total S_A de l'atome absorbeur A et peut être exprimée par l'équation IV.1 :

$$I^A = S_A * P_{hv}^A + Cst \quad \text{IV.1}$$

où P_{hv}^A est un coefficient de proportionnalité et Cst une constante.

Il apparaît donc que I^A est la somme de deux termes : un premier terme dépendant directement du spin total de l'ion A^{2+} , et un second terme identique pour tous les ABPs. Si on applique une régression linéaire aux points de la Figure IV.6, on obtient comme équation :

$$I^A = 0.01145 S_A - 0.00600 \quad \text{IV.2}$$

Pour nos deux séries d'ABPs modèles, on a donc $P_{hv}^A = 0.01145$ et $Cst = -0.006$. On s'aperçoit alors que la valeur de Cst est très proche, dans la barre d'erreur, de $-\frac{P_{hv}^A}{2}$ (-0.006 ± 0.001), de sorte que I^A peut être ré-exprimé comme suit :

$$I^A = (S_A - 1/2) * P_{hv}^A \quad \text{IV.3}$$

Le point $(0, -P_{\text{hv}}^{\text{A}}/2)$ a été ajouté sur la Figure IV.6 par un cercle noir plein ; il suit bien la tendance linéaire observée pour les points expérimentaux. Comme déjà évoqué plus haut, le terme $\text{Cst} = -P_{\text{hv}}^{\text{A}}/2$ est le même pour les sept ABPs ; le nombre $1/2$ de l'équation IV.3 peut donc être attribué au moment cinétique de spin (s) ou au moment cinétique total (j) du photoélectron. L'équation IV.3 suggère aussi que le terme P_{hv}^{A} est le même pour tous les ABPs et pour tous les seuils A sondés. D'une manière générale, l'intensité du signal dépend du taux de polarisation circulaire. Sur ODE, il est constant dans la gamme d'énergie des seuils K des métaux de transition [78]. Cela suggère que le terme P_{hv}^{A} contient ce taux de polarisation circulaire.

Cela nous indique tout d'abord que les orbitales $4p$ de l'ion A^{2+} sont polarisées en spin de la même manière par les électrons célibataires des orbitales $3d$ par une interaction intra-atomique pour tous les ABPs. Ensuite, cela montre que l'intensité du signal XMCD au seuil K de A ne dépend pas de la nature du voisin magnétique de l'ion A^{2+} , puisque l'équation est la même pour les séries **AFe** (Fe^{3+} , $S=1/2$) et **ACr** (Cr^{3+} , $S=3/2$). On peut donc conclure que l'intensité de la contribution principale au signal XMCD au seuil K de A ne dépend que des propriétés magnétiques de l'ion A^{2+} (ou du sous-réseau A^{2+}) et n'est pas affectée par le moment magnétique porté par les entités $\text{B}(\text{CN})_6$.

Il est évident que, malgré le fait que l'aimantation à saturation ne soit pas atteinte à 1.3 T pour la plupart des ABPs (Tableau III.4), l'intensité du pic δ_2 ou la somme des valeurs absolues de l'intensité des pics δ_1 et δ_2 pour **MnCr** montre une dépendance linéaire en S_A . Cela montre que le XMCD au seuil K des métaux de transition et la magnétométrie SQUID mesurent certaines caractéristiques magnétiques de l'ABP, mais qu'ils ne donnent pas accès aux mêmes données magnétiques. Dans le cas de la magnétométrie SQUID, la projection du moment magnétique sur la direction du champ magnétique externe est mesurée, et par conséquent, la composante mesurée dépend de l'angle entre le moment magnétique et ce champ magnétique externe tant que l'aimantation à saturation n'est pas atteinte. Ce n'est clairement pas le cas pour l'intensité du signal XMCD au seuil K des métaux de transition, au moins dès que l'aimantation de l'ABP est supérieure à un certain seuil comme la fermeture de la boucle d'hystérésis [78] ou le champ coercitif [79].

IV.2.4 Aire sous le pic des signaux XMCD

Ici aussi, seule la contribution principale du signal XMCD (pic δ) est discutée dans cette partie. Le terme « aire » désigne la valeur absolue de l'intensité intégrée normalisée du signal. L'exemple du signal XMCD au seuil K du Ni de **NiFe** est représenté sur la Figure IV.7, où les zones définies pour calculer l'aire sous le pic des contributions δ_1 et δ_2 sont représentées. La même méthode a été appliquée pour déterminer l'aire sous les signaux aux autres seuils.

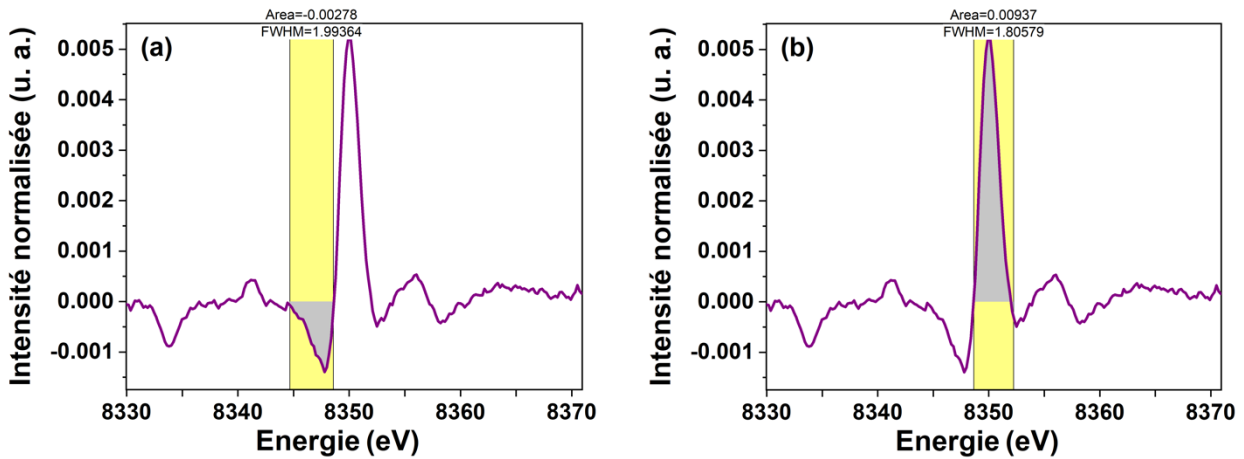


Figure IV.7. Zone utilisée pour calculer l'aire des pics (a) δ_1 et (b) δ_2 pour l'exemple de **NiFe** au seuil K du Ni.

Sur la Figure A3.1 (Annexe 3), on a essayé de tracer en fonction de S_A l'aire sous le pic δ_2 (appelée $A(\delta_2)$), sous le pic δ_1 (appelée $A(\delta_1)$), leur somme et leur différence, mais aucune tendance claire n'est apparue.

Cependant, dans le cas de la somme $A(\delta_1)+A(\delta_2)$ (appelée A^A par la suite), le comportement de **CoCr**, **CoFe** et **FeCr** semble différer de celui des autres ABPs. Étant donné que ces composés sont ceux pour lesquels l'ion A^{2+} présente un moment orbitalaire de premier ordre (état fondamental T), nous avons essayé de tracer A^A en fonction de la constante de Curie de l'ion A^{2+} (C_A). C_A a été déterminée à partir de la constante de Curie de l'ABP (C_{ABP}) dans le chapitre précédent (Tableau III.4), où son expression pour une maille unitaire d'ABP est donnée par l'équation III.1. pour la série **AFe** et III.3 pour la série **ACr**.

La Figure IV.8 représente l'évolution de A^A en fonction de C_A pour les ABPs **MnCr**, **FeCr**, **CoCr**, **NiCr**, **CoFe**, **NiFe**, et **CuFe**. Elle montre clairement que, dans la barre d'erreur (± 0.002), A^A dépend linéairement de la constante de Curie C_A de l'ion A^{2+} . Cette droite $A^A=f(C_A)$ passe par l'origine, et la valeur de sa pente est similaire (dans la barre d'erreur) à celle de la droite $I^A=f(S_A)$ (Figure IV.6). A^A peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$A^A = C_A * P_{hv}^A \quad \text{IV.4}$$

où P_{hv}^A est la même constante que dans l'équation IV.3. Cela montre donc que, comme dans le cas de l'intensité (I^A), l'aire (A^A) de la contribution principale au signal XMCD ne dépend pas du fait que l'aimantation à saturation ne soit pas atteinte. Cela confirme donc que, contrairement à la magnétométrie SQUID, la contribution principale au signal XMCD ne dépend pas de ce paramètre.

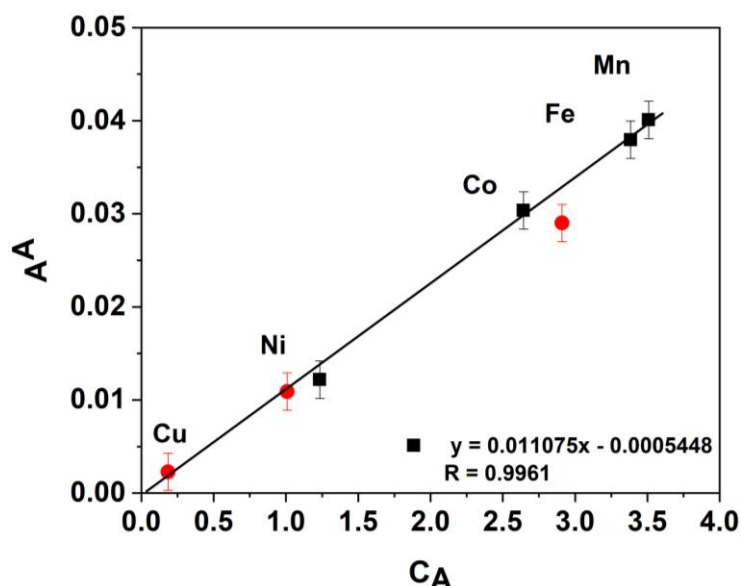


Figure IV.8. Aire (A^A) du signal XMCD au seuil K de A en fonction de la constante de Curie (C_A) pour **MnCr**, **FeCr**, **CoCr**, **NiCr** (carrés noirs pleins) et **CoFe**, **NiFe** et **CuFe** (cercles rouges pleins).

IV.2.5 Informations magnétiques tirées des signaux XMCD

Nous avons montré dans les deux paragraphes précédents que pour la contribution principale du signal XMCD, (i) l'intensité dépend linéairement du nombre quantique total de spin de l'ion A^{2+} (Equation IV.3), et (ii) l'aire de la constante de Curie (Equation IV.4). Ces deux équations dépendant d'une même constante P_{hv}^A , une relation peut être établie entre I^A et A^A :

$$I^A = \frac{S_A - 1/2}{C_A} * A^A \quad \text{IV.5}$$

On obtient bien une droite en traçant $A^A(S_A - 1/2)/C_A$ en fonction de I^A (Figure IV.9), confirmant les corrélations linéaires précédemment établies et sur lesquelles la relation IV.4 est basée. Ces résultats montrent que la contribution principale $1s \rightarrow 4p$ des signaux XMCD au seuil K de A de **MnCr**, **FeCr**, **CoCr**, **CoFe**, **NiCr**, **NiFe** et **CuFe** donne accès à des informations quantitatives magnétiques sur l'atome absorbeur : (i) le nombre quantique de spin total (S_A), lié au moment cinétique de spin total de l'ion A^{2+} par l'intensité du signal, et (ii) la constante de Curie C_A , liée au carré du moment magnétique effectif de l'ion A^{2+} à travers l'aire sous la courbe.

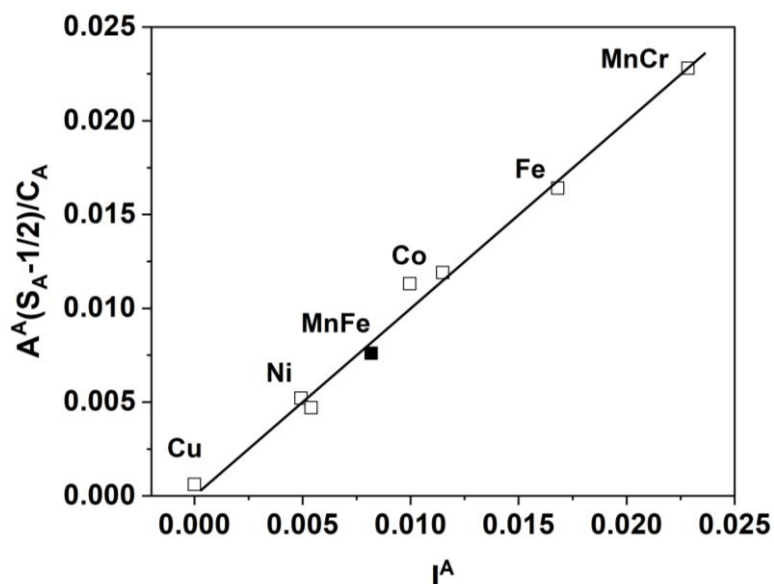


Figure IV.9. Expression $(A^A(S_A-1/2)/C_A)$ du signal XMCD au seuil K de A en fonction de l'intensité (I^A) pour **MnCr**, **FeCr**, **CoCr**, **NiCr**, **CoFe**, **NiFe** et **CuFe** (carrés blancs). La valeur déduite pour **MnFe** à partir de l'équation IV.5 a été ajoutée par un carré noir.

IV.2.6 Le cas particulier de MnFe

Nous venons de montrer que l'équation IV.5, obtenue à partir des équations IV.3 et IV.4, s'applique aux ABPs des deux séries **ACr** et **AFe** à l'exception de **MnFe**. L'intensité du signal pour ce dernier n'a pas pu être directement liée à S_A , ni l'aire sous le pic à C_A .

Néanmoins, nous avons tenté d'utiliser l'équation IV.5 pour déterminer la valeur de C_A de l'ion Mn^{2+} dans **MnFe** ($S_A = 5/2$) à partir de $I^A = 0.0076$ et $A^A = 0.0157$. On obtient alors $C_A = 4.1$, ce qui est très proche de la valeur obtenue à partir de la mesure magnétique ($C_A = 4.0$) et de la valeur calculée pour la contribution seulement de spin (4.375). Ce point correspondant à $(I^A, A^A(S_A-1/2)/C_A)$ pour **MnFe** a été ajouté sous la forme d'un carré noir sur la Figure IV.9. Il est remarquable de voir que ce point s'aligne sur la droite correspondant à l'équation IV.5, ce qui suggère que cette relation IV.5 s'applique également à **MnFe** malgré son comportement particulier pour les relations $I^A=f(S_A)$ et $A^A=f(C_A)$. Cela suggère aussi que les paramètres I^A et A^A de **MnFe** diffèrent de ceux des autres ABPs des séries **AFe** et **ACr** par la valeur P_{hv}^A . Cette valeur de P_{hv}^{Mn} (**MnFe**) pour **MnFe** peut être déduite de l'équation IV.6 :

$$P_{hv}^{Mn} = \frac{I^{Mn}(\mathbf{MnFe})}{I^{Mn}(\mathbf{MnCr})} P_{hv}^A = \frac{1}{3} P_{hv}^A \quad \text{IV.6}$$

Donc l'intensité du signal XMCD au seuil K de Mn pour **MnFe** peut donc être exprimée comme suit :

$$I_{\text{MnFe}}^{\text{Mn}} = (S_A - 1/2) * \frac{P_{\text{hu}}^A}{3} \quad \text{IV.7}$$

Ce comportement particulier de l'ABP **MnFe** est probablement lié à l'écart entre son aimantation à 1.3 T et l'aimantation à saturation. L'écart de l'aimantation à 1.3 T et l'aimantation à saturation est plus grand dans **MnFe** que pour tous les autres ABPs de la série **AFe**. Sur la Figure IV.2, dans la barre d'erreur, l'intensité de la contribution principale du signal XMCD est la même pour **CoCr** et **CoFe** d'un côté, et pour **NiCr** et **NiFe** de l'autre, alors qu'elle est significativement différente entre **MnCr** et **MnFe**. **MnCr** est l'ABP pour lequel l'aimantation à 4 K et à 1.3 T atteint la saturation, tandis que pour **MnFe**, l'aimantation à 4 K et à 1.3 T atteint seulement 53% de l'aimantation à saturation (Figure III.7, Tableau III.4). Ceci peut suggérer qu'il existe un seuil d'aimantation par rapport à la saturation à atteindre pour avoir une intensité de la contribution $1s \rightarrow 4p$ indépendante de la valeur du champ magnétique appliqué, et que ce seuil n'est pas atteint pour **MnFe**. Une autre explication du comportement particulier de **MnFe** peut être une interaction différente entre le moment magnétique résultant des électrons célibataires dans les orbitales $3d$ et les orbitales $4p$ pour cet ABP, comme par exemple un angle différent entre le moment magnétique et les axes des orbitales $4p$.

IV.3 Signaux XMCD au seuil K de Fe et Cr : Résultats

IV.3.1 Description générale des signaux

Les Figure IV.10a et b représentent les signaux XMCD au seuil K du Cr et du Fe pour les séries **ACr** et **AFe** respectivement.

La différence la plus frappante entre les deux séries est la forme des signaux. Au seuil K du Cr, les signaux présentent une forme dérivée, tandis qu'au seuil K du Fe, ils présentent un lobe dominant. Au sein d'une même série d'ABP (**ACr** ou **AFe**), les signaux XMCD présentent cependant tous la même forme globale, avec le même nombre de contributions situées aux mêmes énergies : une contribution principale (δ), et deux autres contributions d'intensité significativement plus faible mais toujours détectables au-dessus du rapport signal-sur-bruit. Les différences observées au sein d'une même série sont le signe des signaux et leur intensité, qui varient avec la nature de l'ion A^{2+} et proviennent exclusivement de différents environnements magnétiques des ions Cr et Fe. En ce qui concerne le signe des signaux de la série **ACr**, on observe pour les ABPs **FeCr**, **CoCr** et **NiCr** un lobe à basse énergie négatif et un lobe à haute énergie positif, alors que pour **MnCr**, on observe l'inverse, c'est-à-dire un lobe à basse énergie positif et un lobe à haute énergie négatif. Pour la série **AFe**, le signe du lobe dominant de **NiFe** et **CuFe** est positif, tandis qu'il est négatif pour **MnFe** et **CoFe**.

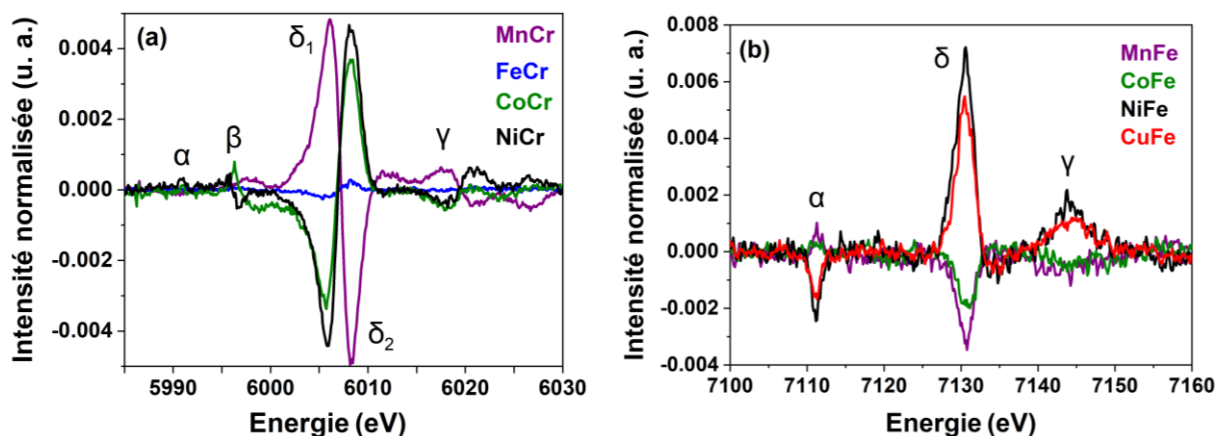


Figure IV.10. Signaux XMCD normalisés au seuil K **(a)** du Cr pour la série **ACr** et **(b)** du Fe pour la série **AFe**.

IV.3.2 Attribution des contributions

Afin d'attribuer les différentes contributions de ces signaux XMCD, ils sont comparés aux spectres XANES correspondant des ABPs **CoB** (B= Cr ou Fe) sur la Figure IV.11.

La contribution principale du signal XMCD (pic δ) se situe à la même énergie que la raie blanche du spectre XANES. Elle peut donc être attribuée à des transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 4p$ pour les deux séries.

Les signaux XMCD dans la région du pré-seuil sont aussi comparés aux spectres XANES correspondant (Figure IV.11b et d). Pour les ABPs de la série **ACr**, aucune intensité du signal XMCD au seuil K du Cr n'est observée sur la gamme d'énergie correspondant au pré-seuil du spectre XANES (Figure IV.11b pics α_1 et α_2). Il n'y a donc aucune contribution des transitions quadripolaires électriques $1s \rightarrow t_{2g}$ (3d) au signal XMCD pour la série **ACr**. Dans la région du pré-seuil du spectre XANES (pic α_1). Au seuil K du Fe, une contribution au signal XMCD est détectée pour les ABPs de la série **AFe** dans la région correspondant au pré-seuil du spectre XANES (Figure IV.11d). Donc les signaux XMCD dans cette région sont attribués aux transitions $1s \rightarrow t_{2g}$ (3d).

Dans la région des transitions $1s \rightarrow \pi^*CN$ des spectres XANES (pic β), une contribution au signal XMCD est détectable pour les ABPs de la série **ACr** (Figure IV.11b), contrairement à ceux de la série **AFe** (Figure IV.11d).

Enfin, une contribution du signal XMCD (pic γ) se situe à la même énergie que la bosse de la diffusion multiple du spectre XANES pour tous ABPs (Figure IV.11a et c).

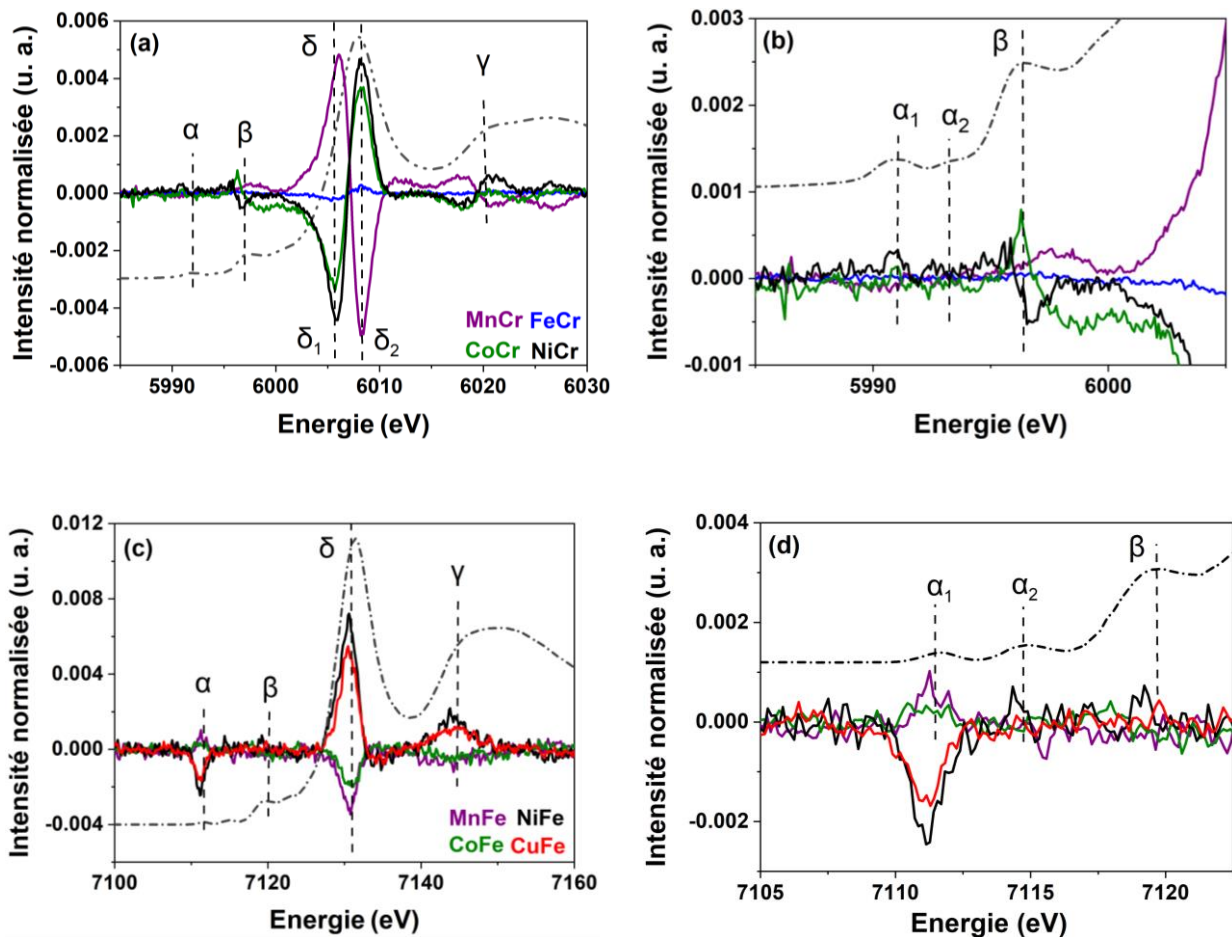


Figure IV.11. (a) Comparaison des signaux XMCD au seuil K de Cr pour la série **ACr** avec le spectre XANES (en pointillé) de l'ABP **CoCr**, avec (b) un zoom sur la région du pré-seuil et des transitions $1s \rightarrow \pi^*$. (c) Comparaison des signaux XMCD au seuil K de Fe pour la série **AFe** avec le spectre XANES (en pointillé) de l'ABP **CoFe**, avec (d) un zoom sur la région du pré-seuil et des transitions $1s \rightarrow \pi^*$.

IV.3.3 Description détaillée des contributions

Aux deux seuils Fe et Cr, pour les ABPs, la contribution γ a la même forme, le même signe et la même énergie (~ 13 eV au-dessus du seuil) que la contribution principale pic δ (Figure IV.10a et b). Cela suggère fortement que cette contribution γ gagne en intensité à partir des mêmes transitions $1s_B \rightarrow 4p_A$ dans les deux séries d'ABP. En effet, on peut s'attendre à ce que le niveau d'énergie des orbitales $4p_A$ des ions divalents A^{2+} soit supérieur à celui des cations trivalents B^{3+} . Dans le cas de la série **AFe**, on peut aussi remarquer que l'intensité de cette contribution γ varie de la même manière que celle de la contribution principale δ , comme le montre la Figure IV.12. Au sein de la série **ACr**, l'intensité de la contribution γ est proche d'un ABP à l'autre, comme observé pour la contribution δ .

Dans la région du pré-seuil (contribution α), les signaux XMCD sont différents d'une série à l'autre (Figure IV.11b et d). Dans le cas de la série **ACr** (Figure IV.11b), où le pré-seuil est

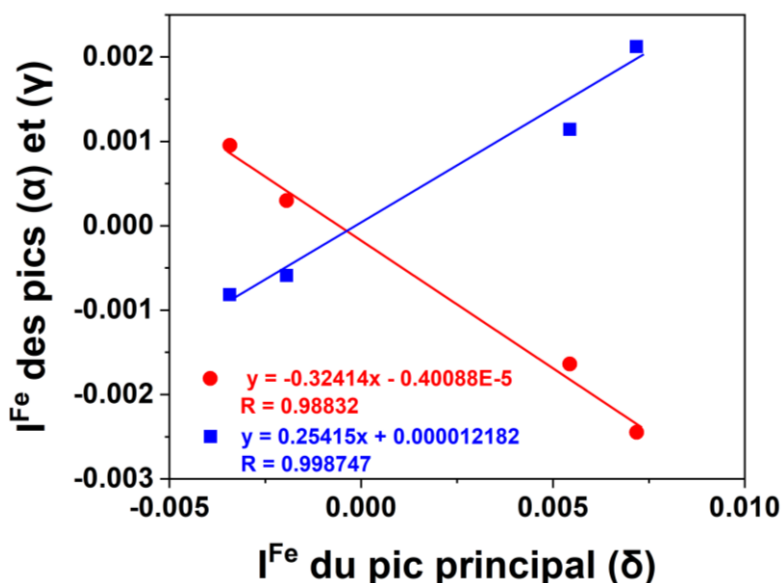


Figure IV.12. Intensité des pics α (rouge) et γ (bleu) des signaux XMCD au seuil K du Fe de la série **AFe** en fonction de l'intensité du pic principal δ .

attribué uniquement à des transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$, aucune intensité n'est observée. Cela suggère que le signal XMCD au seuil K des métaux de transition ne gagne pas en intensité à partir des transitions quadrupolaires électriques. En revanche, dans le cas de la série **AFe**, le signal XMCD au seuil K du Fe gagne en intensité (Figure IV.11d) : on observe un pic α à l'énergie du pic α_1 du spectre XANES. Le signe de ce pic α est opposé à celui du pic principal δ , et son intensité varie linéairement avec celle du pic principal δ (Figure IV.12), ce qui suggère fortement que le pic α du XMCD gagne son intensité des transitions $1s_B \rightarrow 4p_B$. Cela suggère qu'au moins une des trois orbitales d_{xy} , d_{yz} ou d_{xz} se mélange avec une ou plusieurs orbitales $4p$. On peut remarquer qu'aucune contribution de l'intensité du signal XMCD n'est détectable sur la gamme d'énergie du pic α_2 du spectre XANES, suggérant ainsi que toutes les orbitales $3d$ ne sont pas mélangées avec les orbitales $4p$. Ce résultat reflète probablement pour les entités $\text{Fe}(\text{CN})_6$ un léger écart par rapport à une géométrie O_h pure. Cela suggère également que, dans le cas des entités $\text{Cr}(\text{CN})_6$ de la série **ACr**, le pré-seuil ne contient aucune contribution d'une transition dipolaire électrique $1s_B \rightarrow 4p_B$ permise via un mélange $3d-4p$, ce qui est en accord avec le groupe ponctuel O_h .

Enfin, dans la région de la montée au seuil (pic β du spectre XANES), une faible contribution au signal XMCD est observée pour la série **ACr**, comme attendu pour des transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow t_{1u}(4p)$. Au contraire, pour la série **AFe**, aucune contribution au signal XMCD n'est observée dans cette région, ce qui suggère à nouveau des symétries locales différentes autour des ions Fe et Cr.

IV.4 Informations contenues dans les signaux XMCD au seuil K de Fe et Cr

IV.4.1 Forme de la contribution principale

Nous avons déjà discuté de la forme de la contribution principale (δ) du signal XMCD au paragraphe IV.2.1. Sur la base des travaux rapportés dans la littérature [41] et des huit signaux XMCD au seuil K de A des ABPs de la série **AFe** et **ACr**, nous avons conclu que la forme du signal dépend du remplissage des orbitales $3d$: une forme dérivée du signal est associée avec le même nombre quantique de spin pour tous les électrons dans les orbitales $3d$, alors qu'un signal avec un lobe dominant est observé dès que deux électrons sont appariés dans les orbitales $3d$. La forme de la contribution principale du signal XMCD au seuil K du Cr et du Fe des ABPs des deux séries **AFe** et **ACr** (Pic δ , Figure IV.10a et b) est en accord avec cette conclusion. Pour la série **AFe**, l'ion Fe^{3+} est dans l'état bas-spin et possède donc deux électrons appariés dans les orbitales t_{2g} ($t_{2g}^5 e_g^0$) ; on observe bien un lobe dominant pour la contribution principale du signal. Pour la série **ACr**, la structure électronique de l'ion Cr^{3+} est $t_{2g}^3 e_g^0$, avec donc uniquement des électrons célibataires dans ses orbitales t_{2g} ; la forme dérivée de la contribution principale est en accord avec ce remplissage des orbitales t_{2g} .

IV.4.2 Intensité de la contribution principale

Au sein d'une même série, l'intensité du pic principal δ pour la série **AFe** (appelée I^{Fe}) et la somme des valeurs absolues de l'intensité des deux lobes δ_1 et δ_2 pour la série **ACr** (appelée I^{Cr}) dépendent de la nature du voisin magnétique de l'atome absorbeur. Aucune tendance dans la variation de ces intensités en fonction directement d'un paramètre magnétique de l'ABP (l'aimantation à 1.3 T et 4 K, S_A le nombre quantique de spin total de l'ion A^{2+} ...) n'émerge au premier coup d'œil. Néanmoins, nous avons observé dans le cas des seuils K de A que l'intensité du signal XMCD est la somme d'un terme constant et d'un terme dépendant de S_A (Equation IV.1). Nous avons donc également essayé d'ajouter ou de soustraire un terme constant à l'intensité du signal XMCD au seuil K du Fe et du Cr, et nous avons tracé le résultat en fonction de S_A .

Pour la série **AFe**, une tendance linéaire est observée en traçant la grandeur $|I^{\text{Fe}} - 0.0036|$ en fonction de S_A (Figure IV.13, points rouges). On peut voir que le point correspondant à **MnFe** s'écarte légèrement de la tendance ; comme il présente un comportement particulier aussi au seuil K du Mn, cet ABP n'est pas pris en compte dans la discussion immédiate. Il est frappant de constater que, dans la limite de la barre d'erreur (± 0.001), la droite passe par l'origine et la valeur de la pente (0.004) est très proche de la valeur soustraite à l'intensité du signal (0.0036). On peut donc exprimer l'intensité I^{Fe} du signal XMCD au seuil K du Fe dans la série **AFe** par l'équation :

$$I^{\text{Fe}} = (1 \pm S_A) * 0.004$$

IV.8

où le signe \pm dépend de l'interaction d'échange F ou AF entre les moments magnétiques portés par les ions A^{2+} et Fe^{3+} (Figure IV.5), le signe + pour les interactions F et le signe - pour les interactions AF.

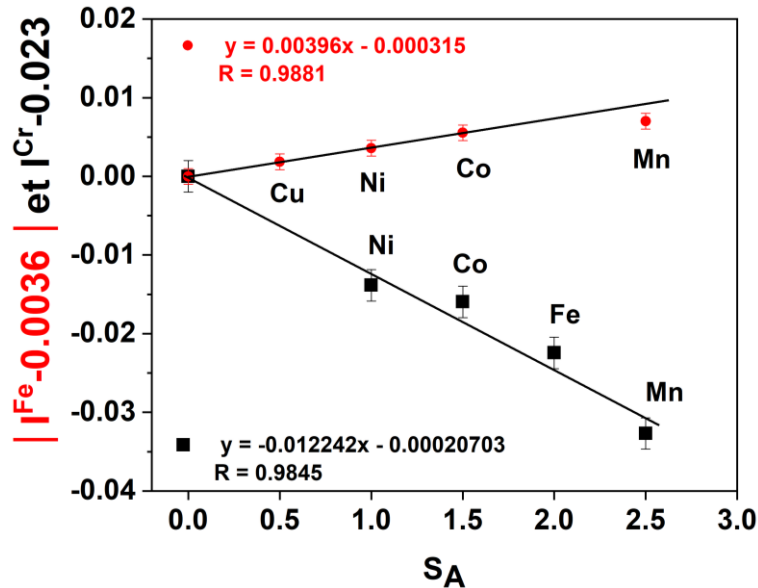


Figure IV.13. Différence entre l'intensité du signal XMCD et une constante en fonction du nombre quantique de spin total S_A de l'ion A^{2+} pour les ABPs **AFe** (cercle rouge) et **ACr** (carré noir). Dans le cas du fer, cette constante vaut 0.0036 et 0.023 dans le cas du chrome.

Le même traitement a été effectué pour la série **ACr**, où l'intensité I^{Cr} prise en compte est définie comme $|\delta_1| + |\delta_2|$. Une tendance linéaire est observée entre la grandeur $(I^{\text{Cr}} - 0.023)$ et S_A (Figure IV.13, points noirs). Il est là-aussi frappant de constater que, dans la barre d'erreur (± 0.002), la droite passe par l'origine et que la valeur de la pente (-0.012) est très proche de la moitié de la valeur soustraite à I^{Cr} (-0.023). L'intensité I^{Cr} peut donc être exprimée par l'équation :

$$I^{\text{Cr}} = (2 - S_A) * 0.012$$

IV.9

IV.5 Discussion

IV.5.1 Expression de l'intensité de la contribution principale du signal XMCD dans les ABPs

L'étude détaillée des signaux des huit ABPs modèles des séries **AFe** et **ACr** aux seuils de chacun de leurs métaux de transition a permis d'établir des relations entre l'intensité de la contribution principale et le nombre quantique total de spin de l'ion A^{2+} (S_A). Les expressions de l'intensité au seuil K de Fe (Equation IV.8) et de Cr (Equation IV.9) peuvent maintenant être comparées à celles obtenues au seuil K de A pour **CoFe**, **NiFe**, **CuFe**, **MnCr**, **FeCr**, **CoCr** et **NiCr** (Equation IV.3) et **MnFe** (Equation IV.7). Pour plus de clarté, nous rappelons ces quatre équations-clés ici :

$$I^A = (S_A - 1/2) * 0.0115 \quad \text{IV.3}$$

$$I_{\text{MnFe}}^{\text{Mn}} = (S_A - 1/2) * 0.0038 \quad \text{IV.7}$$

$$I^{\text{Fe}} = (1 \pm S_A) * 0.004 \quad \text{IV.8}$$

$$I^{\text{Cr}} = (2 - S_A) * 0.012 \quad \text{IV.9}$$

Dans la limite des barres d'erreur, les coefficients de proportionnalité sont les mêmes dans les équations IV.7 et IV.8 d'une part, et dans les équations IV.3 et IV.9 d'autre part. Dans l'équation IV.3, nous avons appelé ce coefficient de proportionnalité P_{hv} . En reprenant cette notation, les quatre équations IV.3, IV.7, IV.8 et IV.9 sont donc :

$$I^A = (S_A - 1/2) * P_{\text{hv}} \quad \text{IV.10}$$

$$I_{\text{MnFe}}^{\text{Mn}} = (S_A - 1/2) * (P_{\text{hv}}/3) \quad \text{IV.11}$$

$$I^{\text{Fe}} = (1 \pm S_A) * (P_{\text{hv}}/3) \quad \text{IV.12}$$

$$I^{\text{Cr}} = (2 - S_A) * P_{\text{hv}} \quad \text{IV.13}$$

Pour tous les ABPs au seuil K de A et B, l'intensité calculée à l'aide des équations IV.10 à IV.13 avec $P_{hv} = 0.0115$ est tracée en fonction de l'intensité expérimentale sur la Figure IV.14. La variation linéaire avec un coefficient de corrélation proche de 1 montre que ces équations reproduisent très bien l'intensité du signal XMCD pour tous nos ABPs.

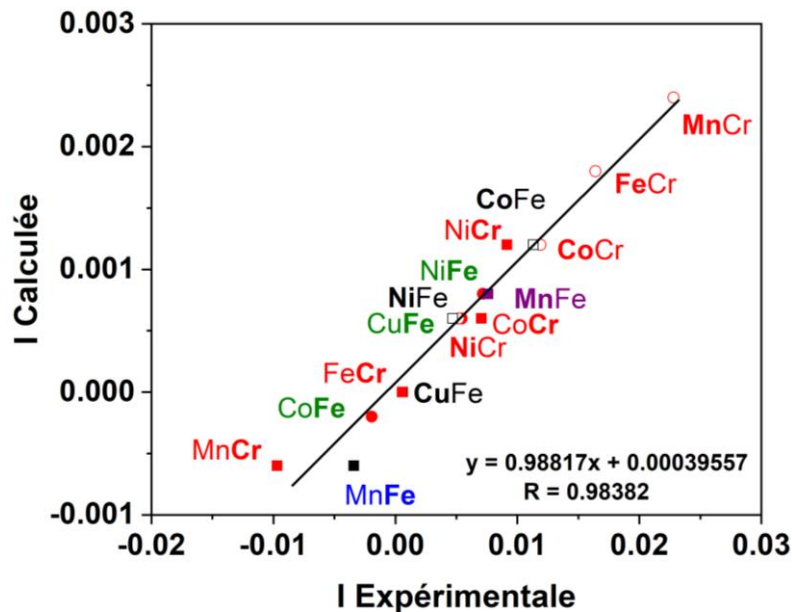


Figure IV.14. Intensité calculée en fonction de l'intensité expérimentale des signaux XMCD au seuil K de A pour **CoFe**, **NiFe**, **CuFe** (carré noir creux) et **MnFe** (carré violet plein) et pour la série **ACr** (cercle rouge creux), au seuil K du Cr de la série **ACr** (carré rouge plein) et au seuil K du Fe pour **CoFe**, **NiFe**, **CuFe** (cercle rouge plein) et **MnFe** (carré noir plein).

IV.5.2 Discussion sur les termes décrivant l'intensité de la contribution principale

Les équations IV.10 à IV.13 sont un produit de deux termes : un premier terme dépendant de S_A , le nombre quantique de spin total de l'ion A^{2+} , et un second terme dépendant du coefficient P_{hv} .

Le terme dépendant de P_{hv} a lui-même la forme d'un produit de deux termes : le coefficient P_{hv} lui-même et un autre facteur, qui prend la valeur 1 ou 1/3 dans nos séries **ACr** et **AFe**. Le coefficient P_{hv} ne dépend pas de l'ABP, ce qui suggère qu'il est lié plutôt aux paramètres expérimentaux tels que la température, le champ magnétique et le taux de polarisation circulaire des rayons X. Les deux premiers paramètres ont été fixés pour toute notre étude sur les ABPs (Chapitre II, [78]), et nos collaborateurs à SOLEIL ont montré que pour une position donnée des fentes utilisées pour sélectionner la polarisation circulaire du faisceau de rayon X, le taux de cette polarisation circulaire ne change pas sur la gamme d'énergie des métaux de transition [78]. Par contre, le facteur 1 ou 1/3 dépend lui de l'ABP et du seuil K sondé. Au sein de la série **ACr** (respectivement **AFe**) au seuil K de Cr (respectivement de Fe),

ce facteur est le même quel que soit A. Par contre, il est différent au seuil K du Cr (1) et du Fe (1/3), ce qui suggère encore une fois que cette différence est liée aux structures électroniques différentes des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} . Au sein de la série **AFe**, pour un ABP donné, ce facteur varie avec le seuil sondé : pour les ABPs **CoFe**, **NiFe** et **CuFe**, il vaut 1 au seuil K de Co, Ni et Cu, mais 1/3 au seuil K de Mn pour l'ABP MnFe. Ce facteur semble donc être un élément-clé dans l'intensité de la contribution principale au signal XMCD, mais nous ne disposons pas encore de suffisamment de données à son sujet pour proposer avec confiance une interprétation.

Le terme dépendant de S_A a la forme d'une somme ou d'une différence de S_A et d'un autre terme constant. Au seuil K de A, nous avons pu conclure que ce terme est composé du nombre quantique de spin total de l'atome absorbeur (S_A) et du spin du photoélectron (1/2). Les équations IV.12 et IV.13 décrivant l'intensité au seuil K de Fe et de Cr peuvent être reformulées pour faire apparaître également le nombre quantique de spin total de l'atome absorbeur ($S_{\text{Fe}} = 1/2$ et $S_{\text{Cr}} = 3/2$) ainsi que le spin du photoélectron ($S_{\text{Fe}} = 1/2$).

$$I^{\text{Fe}} = ((S_{\text{Fe}} + 1/2) \pm S_A) * (P_{\text{h}\nu}/3) \quad \text{IV.14}$$

$$I^{\text{Cr}} = ((S_{\text{Cr}} + 1/2) - S_A) * P_{\text{h}\nu} \quad \text{IV.15}$$

IV.5.3 Signaux XMCD dans le pré-seuil et distorsions structurales

En comparant les signaux XMCD dans la région du pré-seuil pour tous les seuils et ABPs (pic α , Figure IV.3 ; Figure IV.11.b et d), on peut voir que, dans le cas où le signal XMCD y présente une intensité, cette contribution α a la même forme que celle de la contribution principale δ mais est de signe opposé. Afin d'avoir une vue globale de cette contribution au signal XMCD pour les deux sites des métaux de transition dans les deux séries **AFe** et **ACr**, la valeur absolue de l'intensité des contributions du pré-seuil α et son intensité relative par rapport à la contribution principale δ sont comparées dans le Tableau IV.1.

Dans la série **ACr** au seuil K du Cr, l'absence d'une contribution dans la région du pré-seuil peut être attribuée à une géométrie O_h centrosymétrique des entités $\text{Cr}(\text{CN})_6$. Un mélange des orbitales $3d-4p$ est donc interdit, et aucune transition dipolaire électrique ne permet une contribution au signal XMCD dans cette région.

Dans la série **AFe**, les entités $\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont supposées parfaitement octaédriques comme celles de $\text{Cr}(\text{CN})_6$. Cependant, une contribution au signal XMCD au seuil K du Fe est clairement visible pic α , avec une intensité absolue qui varie comme celle du pic principal δ

ABPs	Seuil K de A		Seuil K de B	
	$I_{\text{Pré-seuil}}$	$I_{\text{Pré-seuil}} / I_{\text{seuil}}$ (%)	$I_{\text{Pré-seuil}}$ A_1 / A_2 (Fe)	$I_{\text{Pré-seuil}} / I_{\text{seuil}}$ (%)
MnCr	0.00045	4	0	0
FeCr	0.0005	2.5	0	0
CoCr	0.0001	8	0	0
NiCr	0.00085	15	0	0
MnFe	0.0001	2.5	0.0013 / 0	35/0
CoFe	0.0008	7	0.0004 / 0	20/0
NiFe	0.0005	9	0.0003 / 0	35/0
CuFe	-	-	0.0002 / 0	20/0

Tableau IV.1. Valeur absolue de l'intensité du pré-seuil des signaux XMCD aux seuils K de A et de B pour les ABPs **ACr** et **AFe** ($I_{\text{pré-seuil}}$), et rapport des intensités $I_{\text{pré-seuil}}/I_{\text{seuil}}$. Pour **CuFe** au seuil K de Cu, aucun signal n'est détecté dans la région du pré-seuil, mais il est très probable que ce soit seulement parce que l'intensité est trop faible pour dépasser l'intensité du bruit de fond.

(Figure IV.12, Tableau IV.1). Cela reflète le mélange d'une ou de plusieurs orbitales 3d (mais pas toutes) avec au moins une des orbitales 4p. Si toutes les orbitales 3d étaient impliquées, le XMCD gagnerait en effet en intensité aussi à l'énergie du pic α_2 du spectre XANES, ce qui n'est pas le cas. Ce pic unique dans la contribution du pré-seuil du signal XMCD est donc très probablement la signature d'une réduction de symétrie. Le fait que ce même pic α apparaisse sur tous les signaux XMCD au seuil K du Fe de la série **AFe** suggère que les entités $\text{Fe}(\text{CN})_6$ subissent la même distorsion structurale dans tous les ABPs de la série **AFe**, indépendamment de la nature de l'ion A^{2+} . Une même distorsion structurale entraînant le même mélange des orbitales 3d-4p pour tous les ions Fe dans un même ABP et/ou de fortes liaisons covalentes métal-ligand pourraient expliquer l'intensité relativement élevée du pic α du signal XMCD. Une telle distorsion structurale spécifique à l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ n'est pas surprenante et pourrait être liée à l'état électronique fondamental dégénéré ${}^2T_{2g}$ des entités $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ susceptible d'entraîner une distorsion spontanée Jahn-Teller du site du fer [14,15] ;

cette distorsion spontanée n'est pas attendue pour l'état fondamental non-dégénéré $^4A_{2g}$ des entités $Cr^{III}(CN)_6$. Ainsi, une étude théorique utilisant la DFT sur l'effet Jahn-Teller dans des hexacyanometallates contenant des métaux de transition $3d$ avec un état fondamental dégénéré [82] prédit une géométrie trigonale comprimée pour l'entité $Fe^{III}(CN)_6$, avec une symétrie locale la plus élevée possible D_{3d} ; ces prédictions sont en accord avec les structures cristallines à la température ambiante de $K_3[Fe(CN)_6]$ dans ses formes monocliniques et orthorhombiques, montrant une géométrie trigonale de l'unité hexacyanometallate avec l'axe C_3 approximativement parallèle à l'axe cristallographique (a), couplée à une distorsion orthorhombique supplémentaire [83].

À tous les seuils K de A, à l'exception de **CuFe** pour lequel la contribution du signal XMCD dans le pré-seuil est probablement trop faible pour être détectée, le XMCD gagne en intensité à l'énergie du pré-seuil XANES pic α , quelle que soit le nombre d'électrons dans les orbitales $3d$ et l'occupation des orbitales $3d$ par des électrons non appariés. La contribution du signal XMCD dans le pré-seuil au seuil K de A est observée pour les sept ABPs, et cela reflète très probablement le mélange des orbitales $3d-4p$ avec des chemins de mélange multiples des orbitales $3d-4p$. Cela pourrait s'expliquer facilement par la faible symétrie du site A. D'un point de vue moléculaire, la sphère de coordination de l'ion A^{2+} est principalement constitué de 4 ligands $-NC$ et 2 ligands $-OH_2$. Pour cette composition chimique, la configuration *cis*- avec 2 molécules d'eau adjacentes appartenant au groupe ponctuel C_{2v} devrait être l'espèce principale. Néanmoins, étant donné la distribution aléatoire des lacunes en entités $B(CN)_6$ dans le polymère de coordination, la configuration *trans*- du polyèdre de coordination, $A(NC)_4(OH_2)_2$ peut également être trouvée, ainsi que des polyèdres de coordination de composition $A(NC)_5(OH_2)_1$ et $A(NC)_3(OH_2)_3$. Du point de vue du solide, la symétrie du site A est donc très faible et peut plutôt être considérée comme appartenant au groupe ponctuel C_1 avec toutes les orbitales $3d$ et $4p$ mélangées. Ceci est en accord avec le signal XMCD sur la région du pré-seuil quelle que soit la configuration électronique de l'atome absorbeur. L'intensité du signal XMCD au seuil K du Cu dans la gamme d'énergie du pré-seuil, à peine au-dessus du rapport signal sur bruit, peut ainsi être expliquée également. En effet, étant donné que l'intensité du pic principal du signal XMCD au seuil K du Cu de **CuFe** est d'un ordre de grandeur inférieure à celle du pic principal au seuil K de A des autres ABPs, le pré-seuil gagne en intensité à partir des mêmes transitions $1s \rightarrow 4p$, donc il devrait présenter une intensité d'un ordre de grandeur inférieure à celle des autres ABPs, atteignant ainsi des valeurs de l'ordre de grandeur du rapport signal sur bruit.

IV.6 Conclusion

Cette étude montre que la famille des ABPs est particulièrement bien adaptée pour mieux comprendre le XMCD au seuil K des métaux de transition. Nous avons pleinement regardé la forme, le signe et l'intensité du signal XMCD au seuil K de chaque métal de transition dans

les deux séries d'ABP modèles **AFe** et **ACr**.

Les différentes structures du signal XMCD au seuil K des métaux de transition sont attribuées aux transitions correspondant aux différentes structures des spectres XANES à la même position en énergie. C'est ainsi que, la région du pré-seuil, la région des transitions $1s \rightarrow \pi^*CN$ et la région du seuil sont identifiées. On a montré que le pré-seuil au seuil K de A viendrait probablement de transitions dipolaires électriques, car la symétrie du site est faible et un mélange des orbitales $3d-4p$ est possible. Le pré-seuil du signal XMCD au seuil K de Fe de la série **AFe** est probablement dû à une géométrie O_h distordue des entités $Fe(CN)_6$ permettant ici aussi un mélange des orbitales $3d-4p$. L'absence du pré-seuil du signal XMCD au seuil K de Cr de la série **ACr** peut être attribué à une géométrie O_h pure des entités $Cr(CN)_6$ dans lesquelles aucun mélange des orbitales $3d-4p$ n'est possible. On peut dire alors que le XMCD au seuil K des métaux de transition semble être très sensible à la symétrie du site de l'atome absorbeur et à de faibles distorsions structurales.

La forme des signaux de type signal dérivé ou signal avec un lobe dominant est liée au mode de remplissage des orbitales t_{2g} et e_g . Le signe de la contribution principale dans les ABPs a été attribué à la direction des moments magnétiques dus aux électrons non appariés des orbitales $3d$ de l'atome absorbeur, en accord avec la nature de l'interaction d'échange déterminée par la magnétométrie SQUID pour chaque ABP. Le XMCD au seuil K des métaux de transition peut donc fournir des informations sur la structure électronique et les propriétés magnétiques des ABPs.

La dépendance de l'intensité du signal XMCD au seuil K de chaque métal de transition en fonction du spin total a été établie. Les équations obtenues montrent que le signal XMCD au seuil K des métaux de transition est (i) proportionnel à un même coefficient P_{hv} pour tous les métaux de transition dans les deux séries et (ii) la somme de plusieurs nombres quantiques de spin de signes différents.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'avancer dans la compréhension des signaux XMCD au seuil K des métaux de transition de manière à développer un nouvel outil de caractérisation structurale, outil qui permettrait d'obtenir des informations quantitatives sur les faibles distorsions structurales dans les ABPs pour en ajuster les propriétés photomagnétiques.

Ces travaux de thèse ont montré que les ABPs peuvent être considérés comme de bons composés modèles, car on a pu faire varier la nature de l'ion divalent A^{2+} ($A = \text{Mn, Fe, Ni, Co, Cu}$) et la nature de l'entité $[\text{B}(\text{CN})_6]$ ($\text{B} = \text{Cr}$ ou Fe) dans des composés isostucturaux. Une étude couplée entre les techniques de caractérisation au laboratoire et sur synchrotron a permis de caractériser les propriétés structurales (à l'échelle macroscopique et locale), électroniques et magnétiques de chaque ABP modèle. La famille des ABPs est donc particulièrement bien adaptée pour mieux comprendre le XMCD au seuil K des métaux de transition.

Ce travail montre également que, à son tour, le XMCD au seuil K des métaux de transition peut fournir des informations précieuses et originales sur la structure locale des métaux de transition et les propriétés magnétiques des ABPs. Le signal XMCD gagne en intensité grâce aux transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 4p$. Par conséquent, il est particulièrement bien adapté pour mettre en évidence un mélange entre des orbitales $3d$ et $4p$. Ainsi, dans la région du pré-seuil, nous avons montré que le signal XMCD gagne en intensité uniquement si le métal de transition occupe un site non centrosymétrique ou un site seulement légèrement distordu, comme les entités $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $\text{A}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2$ dans nos séries d'ABPs. Le XMCD au seuil K des métaux de transition semble donc être très sensible à la symétrie du site de l'atome absorbeur.

Cette étude a aussi permis d'établir que la forme des signaux (dérivé ou avec un lobe dominant) dépend du remplissage des orbitales t_{2g} et e_g . Elle confirme que le signe relatif des signaux XMCD des deux métaux de transition permet de déterminer la nature de l'interaction d'échange.

Les résultats principaux concernent l'intensité de la contribution principale ($1s \rightarrow 4p$) du signal XMCD. Elle est proportionnelle à un même coefficient pour tous les métaux de transition de la série des ABPs, paramètre qui dépend des paramètres expérimentaux (température, champ magnétique, taux de polarisation de la lumière), et elle dépend explicitement de la somme de plusieurs nombres quantiques de spin ; dans tous les cas, cette intensité dépend du spin total de l'atome absorbeur (S_i). Nous avons pu montrer aussi que les orbitales $4p_i$ de l'atome absorbeur sont toujours polarisées en spin par le ou les électrons célibataires dans les orbitales $3d_i$ sur le même site. Enfin, nous avons pu également relier quantitativement des paramètres magnétiques macroscopiques (comme la constante de Curie de l'atome absorbeur) à des paramètres du signal.

Notre approche expérimentale originale a donc ouvert de nouvelles perspectives pour l'étude de systèmes moléculaires par XMCD au seuil K des métaux de transition, qui est aujourd'hui mieux compris. Un certain nombre de questions reste cependant en suspens, en particulier les hypothèses avancées sur l'origine d'un seul pic dans le pré-seuil du spectre XANES au seuil K du Mn, du Fe et du Co dans nos séries (Chapitre III), une détermination théorique des spectres devrait permettre de trancher entre les différentes hypothèses avancées. Étant donné que les paramètres externes peuvent influencer l'intensité du signal XMCD, une étude pour un champ magnétique plus élevé que 1.3 T serait aussi intéressante, typiquement dans le cas de l'ABP **MnFe** qui présente un comportement particulier. Cela permettrait aussi de mieux comprendre le paramètre commun dans l'expression de l'intensité du signal. L'étude pourrait être étendue à des ABPs trimétalliques pour voir les effets d'une substitution partielle d'un site sur les signaux XMCD de chaque métal de transition (Annexe 1). L'étude approfondie de la série d'ABPs $Cs_xCu_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$, avec $x = 0-4$ (Annexe 2) doit être menée. L'insertion du cation Cs^+ pourrait en effet favoriser l'effet Jahn-Teller du polyèdre de coordination du Cu. L'étude de l'impact de cette distorsion structurale originale sur le signal XMCD permettrait de compléter les résultats obtenus sur les ABPs bimétalliques de cette thèse. Enfin, l'ensemble des études présentées dans cette thèse peut être complété par une détermination plus précise de la structure locale des différents sites, que ce soit par l'extraction de paramètres structuraux quantitatifs à partir des signaux EXAFS ou des calculs théoriques pour reproduire les spectres XANES puis XMCD.

Références

- [1] O. Sato et al, "Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide," *Science.*, vol. 272, no. 5262, pp. 704–705, 1996.
- [2] J. -D Cafun et al., "Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogues: Role of the Cyanide Ions as Active Electron Transfer Bridges Modulated by Cyanide–Alkali Metal Ion Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 33, pp. 11552–11559, 2010.
- [3] J. -D Cafun et al., "XMCD at the transition metal K-edges as a probe of small pressure-induced structural distortions in Prussian blue analogues," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 38, pp. 19645–19655, 2013.
- [4] Anonyme, "Miscellena berolinensia ad incrementum scientiarum," vol. 1, p. 277, 1710.
- [5] J. F. Keggin and et al, "Structures and formulæ of the prussian blues and related compounds [4]," *Nature*, vol. 137, no. 3466, pp. 577–578, 1936.
- [6] V. Escax *et al.*, "Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues $C_xCo_4[Fe(CN)_6]_y$ (Cl = Alkali Cation). 3. Control of the photo- and thermally induced electron transfer by the $[Fe(CN)_6]$ vacancies in cesium derivatives," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 50, pp. 12536–12543, 2001.
- [7] H. G. A. Ludi, *Structure & Bonding*. Berlin / Heidelberg, 1973.
- [8] A. Bleuzen et al., "CoFe Prussian Blue Analogues under Variable Pressure. Evidence of Departure from Cubic Symmetry: X-ray Diffraction and Absorption Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 45, pp. 17709–17715, Nov. 2008.
- [9] Y. Moritomo *et al.*, "Structural Transition Induced by Charge-Transfer in $RbMn[Fe(CN)_6]$ - Investigation by Synchrotron-Radiation X-ray Powder Analysis," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 71, no. 9, pp. 2078–2081, 2002.
- [10] A.J.M. Herrera et al., "Linked references are available on JSTOR for this article: Mixed valency and magnetism cyanometallates and Prussian blue," vol. 366, no. 1862, pp. 127–138, 2008.
- [11] J.-H. Her *et al.*, "Anomalous Non-Prussian Blue Structures and Magnetic Ordering of $K_2MnII[MnII(CN)_6]$ and $Rb_2MnII[MnII(CN)_6]$," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 4, pp. 1524–1534, 2010.
- [12] J. Lejeune, "Propriétés de commutation des analogues CoFe du bleu de Prusse: vers un contrôle de la position en énergie des états stable et métastable," Thèse de l'Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
- [13] G. Fornasieri and et al., "Magnetism and Photomagnetism of Prussian Blue Analogue Nanoparticles Embedded in Porous Metal Oxide Ordered Nanostructures," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 3–4, pp. 259–271, 2018.
- [14] A. Bordage et al., "Investigation of Prussian Blue Analogs by XMCD at the K-edge of transition metals," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, no. 1, 2016.
- [15] V. Trannoy *et al.*, "Transforming a Diamagnetic Ordered Mesoporous Silica Monolith into a Room Temperature Permanent Magnet through Multiscale Control of the Magnetic Properties," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 12, pp. 1254–1261, 2018.
- [16] M. Verdaguer *et al.*, "Molecules to build solids: high TC molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 190–192, pp. 1023–1047, 1999.

- [17] J. Lejeune *et al.*, "Microscopic origin for multistability in a photomagnetic CoFe prussian blue analogue," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 25, pp. 3980–3983, 2012.
- [18] V. Escax *et al.*, "Photo-induced electron transfer in ferrimagnetic Prussian-blue analogues $X_lxCo_4[Fe(CN)_6]_y$ (Xl = alkali cation)," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 6, no. 8–10, pp. 1165–1173, Aug. 2003.
- [19] A. Bleuzen *et al.*, "Photomagnetism in $C_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3-n} \cdot n H_2O$ Prussian blue analogues: Looking for the maximum photo-efficiency," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 6, no. 3, pp. 343–352, 2003.
- [20] A. Bleuzen *et al.*, "Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues $C(x)(l)Co_4[Fe(Cn)_6](y)$ (C(i) = alkali cation). 1. Conditions to observe the phenomenon," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 28, pp. 6648–6652, 2000.
- [21] S. Ohkoshi *et al.*, "Temperature- and photo-induced phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, no. 17–18, pp. 1830–1840, 2005.
- [22] Daniel M. Pajerowski *et al.*, "Tuning the Sign of Photoinduced Changes in Magnetization: Spin Transitions in the Ternary Metal Prussian Blue Analogue $Na_xNi_{1-x}Co_x[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 12927–12936, 2009.
- [23] C. Avendano *et al.*, "Temperature and light induced bistability in a $Co_3[Os(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ prussian blue analog," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 38, pp. 13123–13125, 2010.
- [24] J. Lejeune *et al.*, "Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, no. 6, pp. 534–540, Jun. 2014.
- [25] L. Bris *et al.*, "Optical and magnetic properties of the photo-induced state in the coordination network $Na_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 14H_2O$," *New J. Chem.*, vol. 33, no. 6, p. 1255, 2009.
- [26] A. Bordage *et al.*, "Evidence of the Core–Shell Structure of (Photo)magnetic CoFe Prussian Blue Analogue Nanoparticles and Peculiar Behavior of the Surface Species," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 32, pp. 10332–10343, 2018.
- [27] V. Escax *et al.*, "Nature of the long-range structural changes induced by the molecular photoexcitation and by the relaxation in the prussian blue analogue $Rb_{1.8}Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 13H_2O$. A synchrotron x-ray diffraction study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 20, pp. 4763–4767, 2003.
- [28] S. F. Jafri *et al.*, "Weak Ferromagnetic Interaction at the Surface of the Ferrimagnetic $Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 11H_2O$ Photoexcited State," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 13, pp. 7610–7619, 2018.
- [29] C. Cartier dit Moulin *et al.*, "Structural Rearrangements Induced by Photoexcitation in a RbCoFe Prussian Blue Derivative," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 8, pp. 1287–1289, 2007.
- [30] A. Bleuzen *et al.*, "Photomagnetism in 5 nm nanocrystals of the alkali cation free-CoFe Prussian blue analogue embedded in a silica matrix," *Chem. Squared*, vol. 4, p. 1, Mar. 2020.
- [31] J. M. Herrera *et al.*, "Mixed valency and magnetism in cyanometallates and Prussian blue analogues," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, no. 1862, pp. 127–138, 2008.
- [32] R. Moulin, "Matrices de silice mésoporeses pour le développement de nanomatériaux multifonctionels," Thèse de l'Université Paris-Saclay; Paris-Sud, 2016.

- [33] F. Baudalet et al., "ODE: a new beam line for high-pressure XAS and XMCD studies at SOLEIL," *High Press. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 136–139, 2011.
- [34] S. Pizzini, "Structure, magnétisme local et dynamique de l'aimantation de couches minces couplées étudiées par Spectroscopie d'Absorption X et effet Kerr magnéto-optique: Habilitation à diriger des recherches," 2006.
- [35] N. Bouldi, "Theory of X-ray circular dichroism and application to Nadejda Bouldi To cite this version: HAL Id: tel-01803912," Thèse de l'université de Pierre et Marie Curie, 2018.
- [36] B.T. Thole et al, "X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 12, pp. 1943–1946, 1992.
- [37] P. Carra et al, "X-ray circular dichroism and local magnetic fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 5, pp. 694–697, 1993.
- [38] C. T. Chen et al., "Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 1, pp. 152–155, 1995.
- [39] R. Torchio et al., "XAS and XMCD spectroscopies to study matter at high pressure: Probing the correlation between structure and magnetism in the 3d metals," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 277, pp. 80–94, 2014.
- [40] F. Baudalet et al., "X-ray absorption spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism simultaneous measurements under high pressure: the iron bcc–hcp transition case," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 11, pp. S957–S966, 2005.
- [41] E. Dujardin et al., "Synthesis and Magnetization of New Room-Temperature Molecule-Based Magnets: Effect of Stoichiometry on Local Magnetic Structure by X-ray Magnetic Circular Dichroism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 44, pp. 11347–11352, 1998.
- [42] G. Champion et al., "Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $\text{Cl}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (Cl = Alkali Cation). 4. Characterization of the Ferrimagnetism of the Photoinduced Metastable State in $\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ by K Edges X-ray Magnetic," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 50, pp. 12544–12546, 2001.
- [43] M. Verdaguer et al., "K edge X-ray magnetic circular dichroism in molecule-based magnets," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 208–209, pp. 765–767, 1995.
- [44] A. Kraft, "On the Discovery and History of Prussian Blue," *Bull. Hist. Chem.*, vol. 32, no. 2, pp. 61–67, 2008.
- [45] L. Georges, "La SABIX," *Joseph Louis Gay-LUSSAC Biographie*. [Online]. Available: <http://www.sabix.org/bulletin/b5/gay-lussac.html>.
- [46] J. F. Keggin and F. D. Miles, "Structure and formulae of the Prussian Blues and related compounds," *Nature*, pp. 577–578, 1936.
- [47] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [48] S. SOLEIL, "SOLEIL en questions." [Online]. Available: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions>.
- [49] R. Lafay, "Fluid Mobile Elements partitioning during experimental serpentinization Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinisation expérimentale en condition

alcaline HAL Id: tel-01053911," Thèse de l'université de Grenoble, 2016.

- [50] A. Juhin *et al.*, "X-ray linear dichroism in cubic compounds: The case of Cr³⁺ in MgAl₂O₄," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 19, p. 195103, Nov. 2008.
- [51] R. Stumm von Bordwehr, "A History of X-ray absorption fine structure," *Ann. Phys. (Paris)*, vol. 14, no. 4, pp. 377–465, 1989.
- [52] V. Briois *et al.*, "Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination . To cite this version: HAL Id: hal-00124993," 2007.
- [53] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA and ARTEMIS Interactive Graphical Data Analysis using IFEFFIT," *Phys. Scr.*, p. 1007, 2005.
- [54] O. Proux *et al.*, "High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Spectroscopy: A Powerful New Structural Tool in Environmental Biogeochemistry Sciences," *J. Environ. Qual.*, vol. 46, no. 6, pp. 1146–1157, 2017.
- [55] P. Glatzel *et al.*, "Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy," *Catal. Today*, vol. 145, no. 3–4, pp. 294–299, 2009.
- [56] P. Glatzel *et al.*, "Reflections on hard x-ray photon-in/photon-out spectroscopy for electronic structure studies," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 188, pp. 17–25, 2013.
- [57] F. Baudalet *et al.*, "ODE: a new beam line for high-pressure XAS and XMCD studies at SOLEIL," *High Press. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 136–139, Mar. 2011.
- [58] F. Baudalet *et al.*, "Magnetic properties of neodymium atoms in Nd-Fe multilayers studied by magnetic x-ray dichroism on Nd LII and Fe K edges," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 7, pp. 5857–5866, Mar. 1991.
- [59] O. Mathon, F. Baudalet, J.-P. Itié, S. Pasternak, A. Polian, and S. Pascarelli, "XMCD under pressure at the Fe K edge on the energy-dispersive beamline of the ESRF," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 11, no. 5, pp. 423–427, Sep. 2004.
- [60] S. Pascarelli and O. Mathon, "Advances in high brilliance energy dispersive X-ray absorption spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 21, p. 5535, 2010.
- [61] F. Baudalet *et al.*, "New scientific opportunities for high pressure research by energy-dispersive XMCD," *High Press. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 429–444, Jul. 2016.
- [62] L. Patrick, "The Change of Ferromagnetic Curie Points with Hydrostatic Pressure," *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 384–392, 1954.
- [63] S. Pizzini *et al.*, "Quarter-Wave Plates and X-ray Magnetic Circular Dichroism on ID24 at the ESRF," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 5, no. 5, pp. 1298–1303, Sep. 1998.
- [64] T. Matsuda *et al.*, "Control of the alkali cation alignment in Prussian blue framework," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 25, pp. 7620–7623, 2012.
- [65] O. Kahn and B. Briat, "Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1.—Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III)," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 268–281, 1976.
- [66] O. Kahn and B. Briat, "Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 2.—Antiferromagnetic coupling in binuclear oxo-bridged iron(III) complexes," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 1441–1446, 1976.

- [67] T. Mallah et al, "Hexacyanometalates: Molecular Precursors for High-Spin Molecules and High-T_C Molecule-Based Magnets," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 273, no. 1, pp. 141–151, 1995.
- [68] T. Mallah et al, "High-T_C Molecular-Based Magnets: Ferrimagnetic Mixed-Valence Chromium(III)-Chromium(II) Cyanides with T_C at 240 and 190 Kelvin," *Science.*, vol. 262, no. 5139, pp. 1554–1557, 1993.
- [69] G. Binasch et al, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, 1989.
- [70] A. Bianconi et al, "Multiple-scattering resonances and structural effects in the x-ray-absorption near-edge spectra of FeII and FeIII hexacyanide complexes," *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 12, pp. 6502–6508, 1982.
- [71] T. Yokoyama et al, "Characterization of magnetic CoFe cyanides by x-ray-absorption fine-structure spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 13, pp. 8257–8266, 1998.
- [72] A. Lever, "Inorganic electronic spectroscopy," Elsevier Amsterdam, Ed. 1984, pp. 297–332.
- [73] K.H. Hallmeier et al, "XANES and EXAFS investigations of bonding and structure of Ni and Co derivatives from Prussian Blue coordination compounds," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 4, no. 3, pp. 153–156, 2001.
- [74] N. Kosugi et al, "Polarized Cu K-edge XANES of square planar CuCl₄²⁻ ion. Experimental and theoretical evidence for shake-down phenomena," *Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 249–256, 1984.
- [75] D. Lahiri et al., "Understanding temperature and magnetic-field actuated magnetization polarity reversal in the Prussian blue analogue Cu_{0.73}Mn_{0.77}[Fe(CN)₆].zH₂O, using XMCD," *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 3, p. 036101, 2016.
- [76] A. Kumar et al., "Structural and magnetic properties of Fe[Fe(CN)₆].4H₂O," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 1–7, 2005.
- [77] A. Rogalev and F. Wilhelm, "Magnetic circular dichroism in the hard X-ray range," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 116, no. 13, pp. 1285–1336, 2015.
- [78] A. N'Diaye et al., "A cookbook for the investigation of coordination polymers by transition metal K -edge XMCD," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 28, no. 4, pp. 1127–1136, 2021.
- [79] Y. Prado et al, "Magnetic Anisotropy of Cyanide-Bridged Core and Core-Shell Coordination Nanoparticles Probed by X-ray Magnetic Circular Dichroism," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 21, pp. 6685–6694, 2013.
- [80] H. A. Jahn et E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy," *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, vol. 161, no. 905, pp. 220–235, 1937.
- [81] I. B. Bersuker, "Jahn–Teller and Pseudo-Jahn–Teller Effects: From Particular Features to General Tools in Exploring Molecular and Solid State Properties," *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 3, pp. 1463–1512, 2021.
- [82] M. Atanasov et al, "DFT-Based Studies on the Jahn–Teller Effect in 3d Hexacyanometalates with Orbital Degenerate Ground States," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 37, pp. 9145–9163, 2007.

- [83] B-N. Figgis et al, "Crystal structures of the simple monoclinic and orthorhombic polytypes of tripotassium hexacyanoferrate(III)," *Aust. J. Chem.*, vol. 31, no. 6, p. 1195, 1978.
- [84] V. Escax Bastet, "Photomagnétisme dans des analogues cobalt-fer du bleu de Prusse: de l'excitation moléculaire à l'aimantation macroscopique," Université Paris VI - UPMC (Paris), 2002.

Annexes

Annexe 1. ABPs trimétalliques NiCoFe et NiCrFe

A1.1 Synthèse des ABPs trimétalliques

Deux autres séries ont ainsi été synthétisées au cours de cette thèse avec le même mode opératoire que les séries **AFe** et **ACr**, et les paramètres de leurs synthèses sont résumés dans les Tableau A1.1 pour la série **NiCoFe** et Tableau A1.2 pour la série **NiCrFe**.

Nom	Formule attendue	Masse du précurseur 2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Masse du précurseur 2 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Couleur de la poudre
Ni₂₅Co₇₅Fe	$(\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$	363	1087	Marron foncé
Ni₅₀Co₅₀Fe	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$	727	724	Marron foncé
Ni₇₅Co₂₅Fe	$(\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$	368	1095	Marron

Tableau A1.1. Récapitulatif pour la synthèse de la série **NiCoFe**, indiquant la formule attendue, la masse de chaque sel de nitrate utilisée et la couleur de la poudre obtenue. La masse du précurseur 1 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) est la même pour les 3 échantillons ($m = 329$ mg).

Nom	Formule attendue	Masse du précurseur 1 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (mg)	Masse du précurseur 1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (mg)	Couleur de la poudre
NiCr₂₅Fe₇₅	$\text{Ni}_4[\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}(\text{CN})_6]_{2.7}$	79	246	Jaune clair
NiCr₅₀Fe₅₀	$\text{Ni}_4[\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{CN})_6]_{2.7}$	159	163	Jaune
NiCr₇₅Fe₂₅	$\text{Ni}_4[\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{CN})_6]_{2.7}$	246	85	Jaune orange

Tableau A1.2. Récapitulatif pour la synthèse de la série **NiCrFe**, indiquant la formule attendue, la masse de chaque hexacyanometallate utilisée et la couleur de la poudre obtenue. La masse du précurseur 2 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est la même pour les 3 échantillons ($m = 1456$ mg).

A1.2 Diffraction des rayons X

J'ai déterminé la structure des ABPs de la série **NiCoFe** et **NiCrFe** par diffraction des rayons X sur poudre, et calculé les paramètres de maille lecture directe de la position

des pics. Les diagrammes de diffraction sur poudre des ABPs **NiCoFe** et **NiCrFe** sont présentés, respectivement sur les Figure A1.1 et Figure A1.2

On remarque que les diffractogrammes de ces ABPs se ressemblent et présentent un seul pic pour chacune des réflexions, ce qui indique que ces ABPs sont constitués d'une seule phase. Ils peuvent être indexés dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, pour le groupe d'espace (Fm-3m). Les paramètres de maille déterminés par lecture directe de la position des pics pour la série **NiCoFe** ($a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}\text{Fe}$, $a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{Fe}$, $a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}\text{Fe}$) et pour la série **NiCrFe** ($a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{NiCo}_{75}\text{Fe}_{25}$, $a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{NiCo}_{75}\text{Fe}_{50}$, $a = 10.256 \text{ \AA}$ pour $\text{NiCo}_{25}\text{Fe}_{75}$).

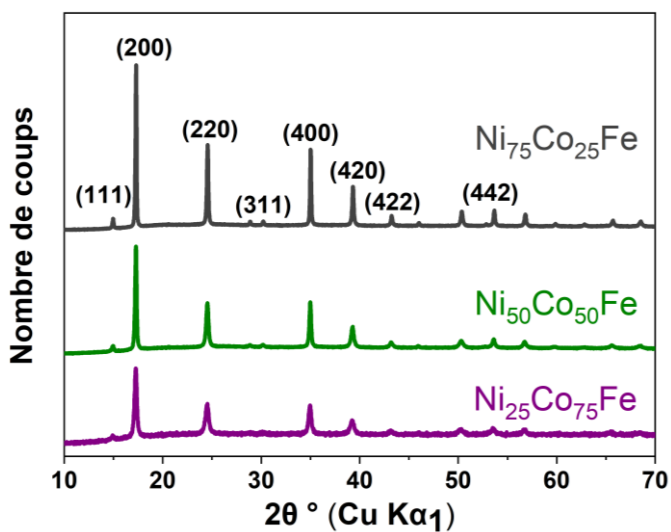


Figure A1.1 Diffractogrammes des ABPs de la série **Ni_xCo_{1-x}Fe**

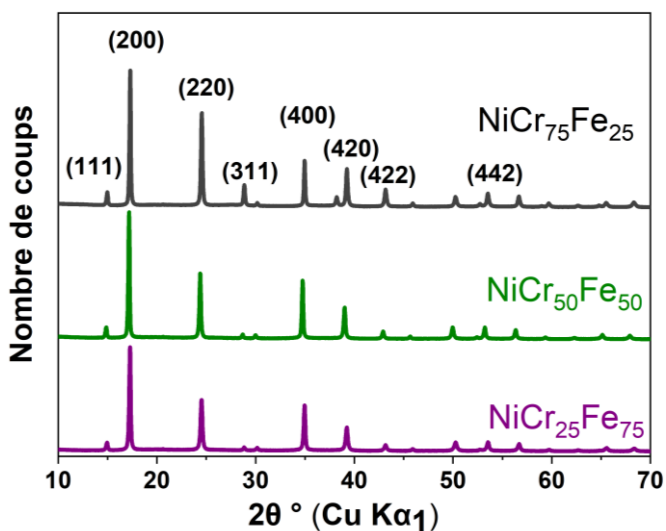


Figure A1.2. Diffractogrammes des ABPs de la série **Ni₄Cr_{1-x}Fe_x**

Annexe 2. Série Cs_xCuFe

A2.1 Protocole expérimental

La dernière série étudiée au cours de cette thèse est celle des ABPs $\text{Cs}_x\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}$, avec $x = 0-4$. Le cas $x = 0$ correspond à l'ABP **CuFe** décrit plus haut dans le chapitre II. Afin de mieux contrôler la quantité d'ions Cs^+ insérés, le protocole de synthèse est adapté [84] : la solution aqueuse contenant les sels de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ est placée dans l'ampoule à décanter et ajoutée goutte-à-goutte à la solution aqueuse d'hexacyanoferrate de fer, placée cette fois dans le bécher (Figure A2.1). Le reste du protocole est identique. Les volumes, masses et concentrations des précurseurs pour les 4 ABPs **Cs_xCuFe** ($x = 1-4$) sont regroupés dans le Tableau A2.1.

A2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Pour la série **Cs_xCuFe** , le diffractogramme a été enregistré en variant 2θ de 10° à 120° , pour une durée d'acquisition de 23h ; cela permet de prendre mieux en compte l'ensemble du bruit de fond et d'avoir un rapport signal/bruit meilleur, ce qui est important pour l'analyse par affinement Rietveld (Section II.1.3). La Figure A2.2 présente les diffractogrammes des ABPs de cette série, avec les raies caractéristiques et un zoom sur les raies (200) et (220).

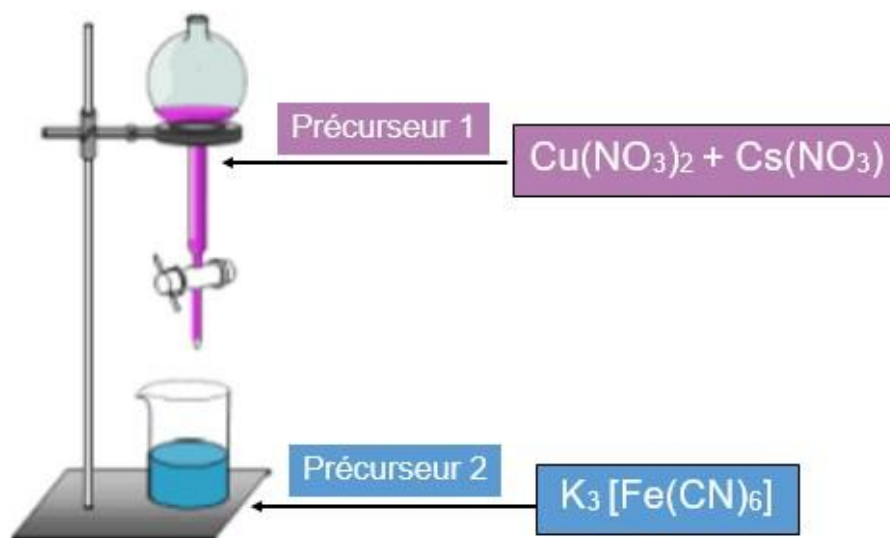


Figure A2.1. Schéma du mode opératoire pour la synthèse de la série **Cs_xCuFe** .

Nom	Formule attendue	Précurseur 1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Précurseur 1 $\text{Cs}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Précurseur 2 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Cs₁CuFe	$\text{Cs}_1\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	V = 100 mL m = 604 mg c = $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	V = 100 mL m = 124 mg c = $6.25 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	V = 400 mL m = 1647 mg c = $125 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹
Cs₂CuFe	$\text{Cs}_2\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}$	V = 100 mL m = 605 mg c = $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	V = 100 mL m = 244 mg c = $125 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	V = 400 mL m = 1647 mg c = $125 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹
Cs₃CuFe	$\text{Cs}_3\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.7}$	V = 400 mL m = 604 mg c = $6.25 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	V = 400 mL m = 2924 mg c = $3.75 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	V = 100 mL m = 1646 mg c = $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹
Cs₄CuFe	$\text{Cs}_4\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$	V = 200 mL m = 605 mg c = $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	V = 200 mL m = 5847 mg c = $15 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	V = 50 mL m = 1646 mg c = $1 \cdot 10^{-1}$ mol.L ⁻¹

Tableau A2.1. Récapitulatif pour la synthèse de la série **Cs_xCuFe** (x=1-4), indiquant la formule attendue, ainsi que le volume, la masse et la concentration de chaque précurseur. On obtient une couleur verte pour **Cs₁CuFe** et **Cs₂CuFe**, et marron pour **Cs₃CuFe** et **Cs₄CuFe**, n'est pas précisé pour le césium car il s'hydrate très vite au contact de l'air.

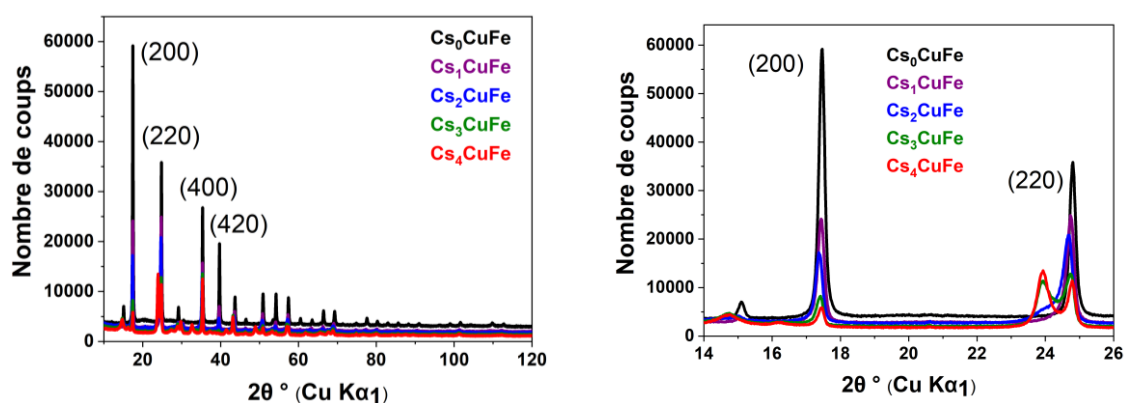


Figure A2.2. Diffractogramme expérimental des ABPs de la série **Cs_xCuFe** et zoom sur les raies de réflexion (200) et (220).

A2.3 Magnétométrie SQUID pour les ABPs Cs_xCuFe

Une variation significative du champ coercitif en fonction de la quantité d'ions Cs^+ insérée dans la maille est observée.

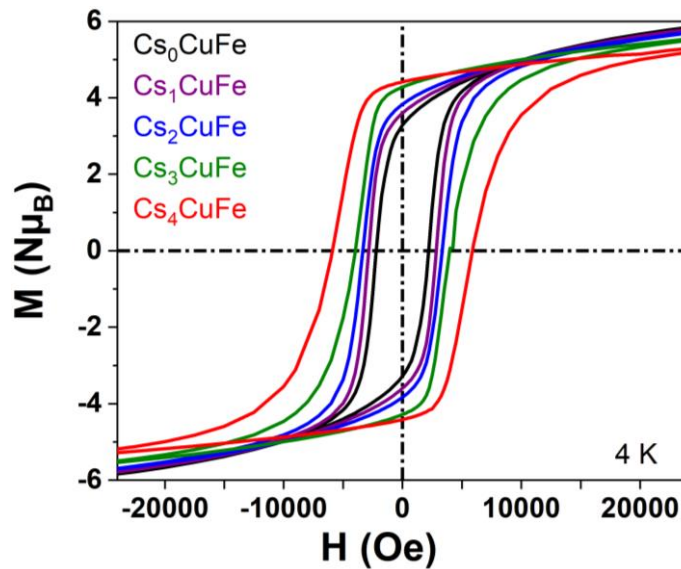


Figure A2.3. Aimantation en fonction du champ magnétique de 1.3 T à 4 K des ABPs de la série Cs_xCuFe .

A2.4 XAS aux seuils K du Fe et du Cu

Les spectres XANES enregistrés en HERFD sur FAME-UHD aux seuils K du Fe et Cu pour les ABPs de la série Cs_xCuFe sont présentes les Figure A2.4 et Figure A2.5.

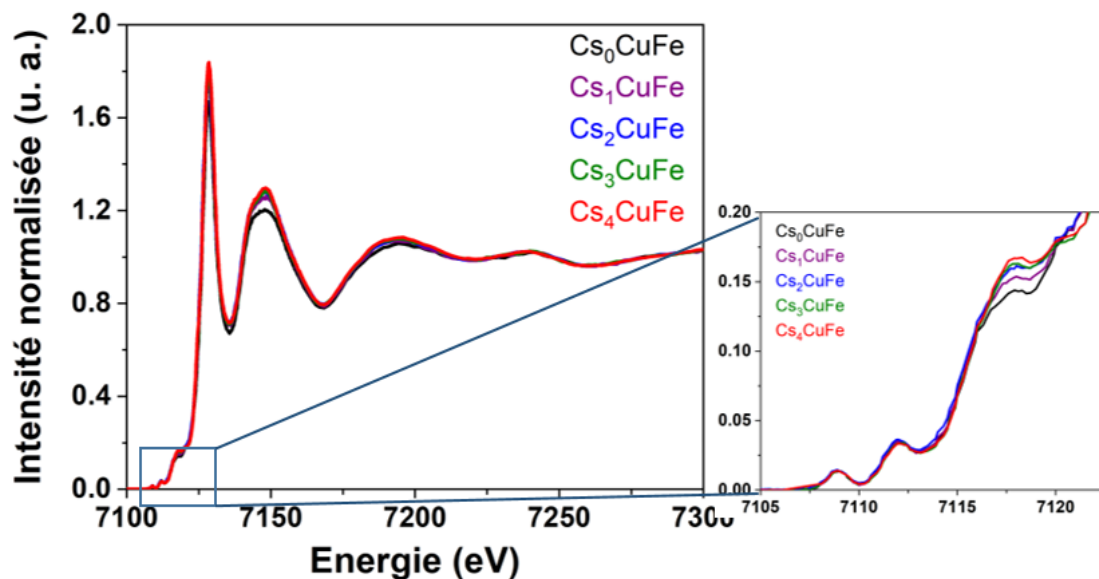


Figure A2.4. Spectres HERDF-XANES normalisés de la série **Cs_xCuFe** enregistrés au seuil de K de Fe, avec un zoom sur la région du pré-seuil.

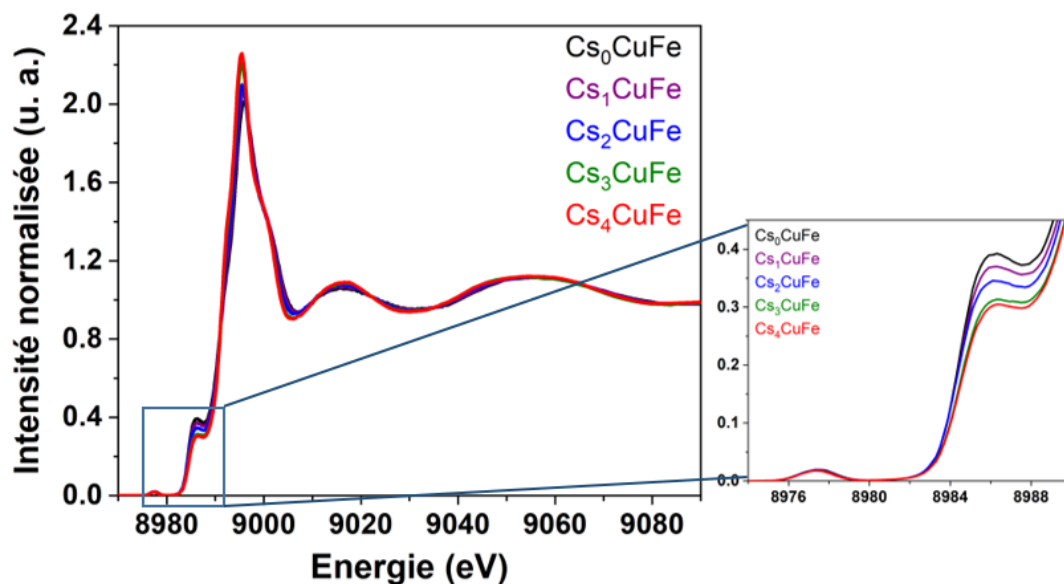


Figure A2.5. Spectres HERDF-XANES normalisés de la série **Cs_xCuFe** enregistrés au seuil de K de Cu, avec un zoom sur la région du pré-seuil.

Annexe 3. Aire sous le pic des signaux XMCD au seuil K de A

L'aire sous le pic δ_2 (appelée $A(\delta_2)$), sous le pic δ_1 (appelée $A(\delta_1)$), leur somme ($A(\delta_2+\delta_1)$) et leur différence ($A(\delta_2-\delta_1)$) sont représentées sur la Figure A3.1 en fonction de S_A . Les signaux XMCD correspondants sont données figures IV.1, et IV.7.

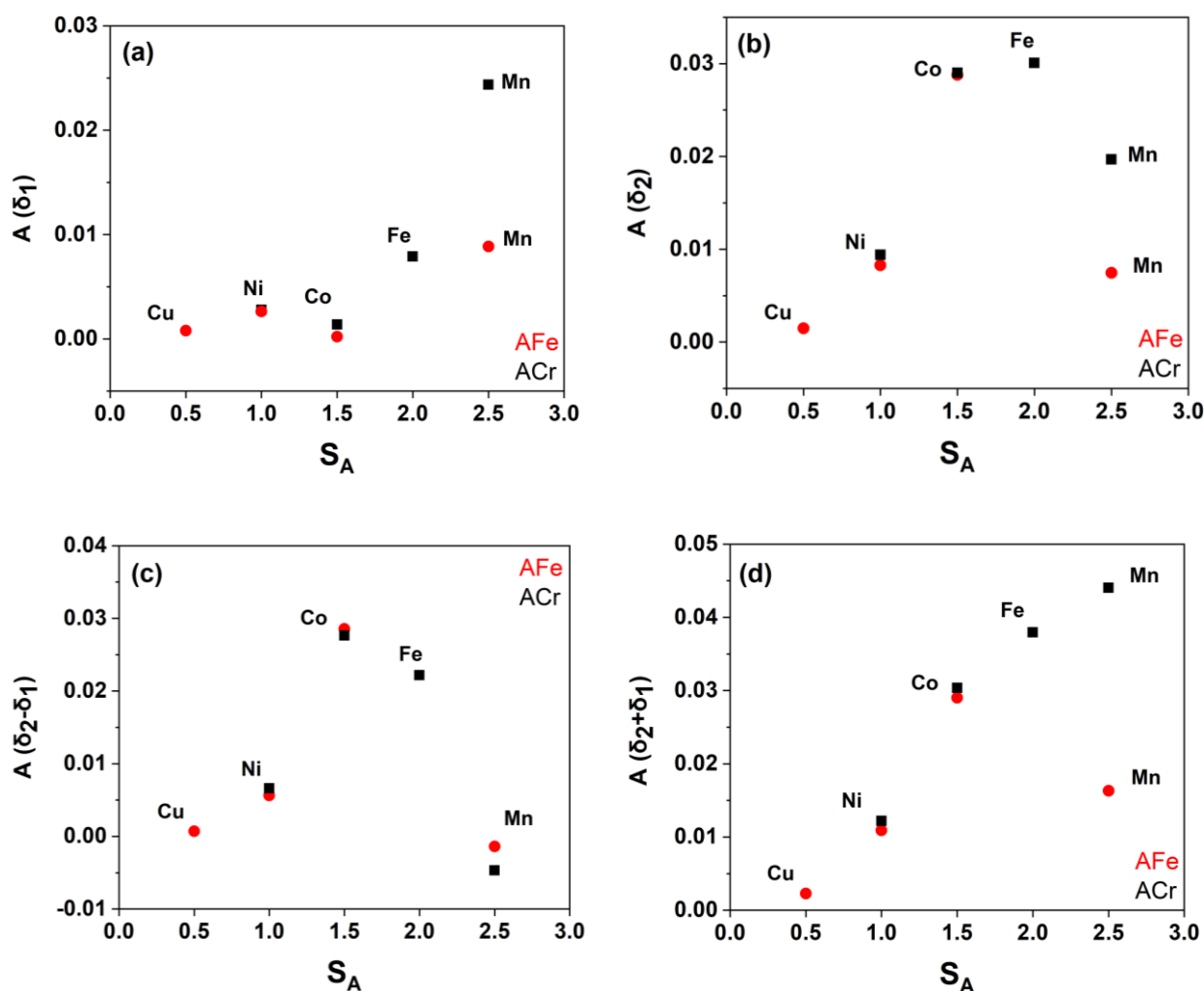


Figure A3.1. Aire sous le pic en fonction du spin total S_A de l'ion A^{2+} (a) pour le pic (δ_1), (b) pour le pic (δ_2), (c) pour la contribution ($\delta_2-\delta_1$) et (d) pour la contribution ($\delta_2+\delta_1$) des ABPs de la série **AFe** (cercles rouges) et des ABPs de la série **ACr** (carrés noirs).

Annexe 4. Valeur des intensités et aires des signaux pour les séries AFe et ACr au seuil de A et de B

ABPs	Seuil K de A		Seuil K de B	
	I _{seuil}	A _{seuil}	I _{seuil}	A _{seuil}
MnCr	0.0228	0.04403	0.0097	0.02016
FeCr	0.0164	0.03796	0.00054	0.00092
CoCr	0.0119	0.03037	0.0071	0.01545
NiCr	0.0052	0.01218	0.0091	0.01978
MnFe	0.0076	0.0157	0.00342	0.0093
CoFe	0.0113	0.05766	0.00194	0.0056
NiFe	0.0047	0.01654	0.00718	0.0196
CuFe	0.00061	0.0048	0.00544	0.0144

Figure A4.1 Valeur absolue de l'intensité du seuil (I_{seuil}) et la somme des valeurs absolues (A_{seuil}) des signaux XMCD aux seuils K de A et de B pour les ABPs **ACr** et **AFe**.

Annexe 5. Publication




electronic reprint

 JOURNAL OF
SYNCHROTRON
RADIATION
ISSN: 1400-0775
journals.iucr.org/s

A cookbook for the investigation of coordination polymers by transition metal *K*-edge XMCD

Adama N'Diaye, Amélie Bordage, Lucie Nataf, François Baudelet, Thierry Moreno and Anne Bleuzen

J. Synchrotron Rad. (2021), **28**, 1127–1136

 **IUCr Journals**
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Author(s) of this article may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <https://journals.iucr.org/services/authorrights.html>

A cookbook for the investigation of coordination polymers by transition metal *K*-edge XMCD

Adama N'Diaye,^a Amélie Bordage,^{a*} Lucie Nataf,^b François Baudalet,^b Thierry Moreno^b and Anne Bleuzen^a

^aICMMO, Université Paris Saclay, CNRS, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France, and

^bSynchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

*Correspondence e-mail: amelie.bordage@universite-paris-saclay.fr

Received 19 January 2021

Accepted 8 May 2021

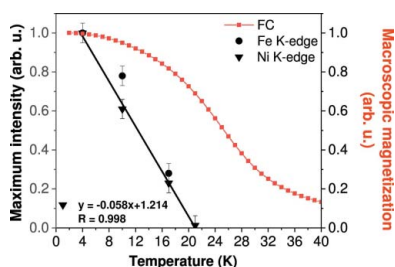
Edited by K. Kvashnina, ESRF – The European Synchrotron, France

Keywords: transition metal *K*-edge XMCD; coordination polymers; external parameters; measurements reproducibility; normalization procedure.

In order to disentangle the physical effects at the origin of transition metal *K*-edge X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in coordination polymers and quantify small structural distortions from the intensity of these signals, a systematic investigation of Prussian blue analogs as model compounds is being conducted. Here the effects of the temperature and of the external magnetic field are tackled; none of these external parameters modify the shape of the XMCD signal but they both critically modify its intensity. The optimized experimental conditions, as well as a reliable and robust normalization procedure, could thus be determined for the study of the intrinsic parameters. Through an extended discussion on measurements on other XMCD-dedicated beamlines and for other coordination compounds, we finally provide new transition metal *K*-edge XMCD users with useful information to initiate and successfully carry out their projects.

1. Introduction

X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) has proven to be a rich technique in several fields, using either soft X-rays or hard X-rays (Funk *et al.*, 2005; Nakamura & Suzuki, 2013; van der Laan & Figuerao, 2014; Rogalev & Wilhelm, 2015; Rogalev *et al.*, 2016). The *K*-edge of transition metals (TMs) lies in the hard X-ray regime, which enables experiments to be performed with demanding sample environments such as diamond anvil cells, for instance to probe magnetism under pressure (Torchio *et al.*, 2014; Baudalet *et al.*, 2016; Itié *et al.*, 2016). Additionally, XMCD retains the chemical sensitivity of X-ray absorption spectroscopy (XAS), which is priceless when two or more TMs are present. Many kinds of compounds could thus be investigated and their properties better understood, for instance oxides (Subías *et al.*, 2009; Ramos *et al.*, 2009), alloys (Dartyge *et al.*, 1995), magnetic multilayers (Pizzini *et al.*, 1995), intermetallic compounds (Boada *et al.*, 2010*a*), molecular magnets (Train *et al.*, 2004) or Prussian blue analogs (PBAs) (Verdaguer *et al.*, 1995, 1999; Dujardin *et al.*, 1998; Champion *et al.*, 2001; Cafun *et al.*, 2013; Lahiri *et al.*, 2016). All these results were obtained thanks to worldwide-available beamlines allowing for TM *K*-edge XMCD measurements, using either a scanning setup (Rogalev & Wilhelm, 2015; Haskel *et al.*, 2007; Nakamura & Suzuki, 2013; Poldi *et al.*, 2020)¹ or a dispersive one, for instance on ODE (Baudalet *et al.*, 2011, 2016) at SOLEIL (France), ID24



¹ These references are examples of scanning beamlines for XMCD measurements but do not intend to be a complete list.

(Mathon *et al.*, 2004; Pascarelli *et al.*, 2016) at ESRF, EDXAS (Cezar *et al.*, 2010) at LNLS (Brazil), or BL-08 (Patra *et al.*, 2019) at Indus-2 (India). In parallel to these experimental works, several attempts have been made during the last 30 years to understand and disentangle the physical effects originating TM *K*-edge XMCD (Schütz *et al.*, 1987; Ebert *et al.*, 1988; Brouder & Hikam, 1991; Guo, 1998; Bouldi *et al.*, 2017, 2018) but with little success, especially for coordination polymers such as PBAs.

However, TM *K*-edge XMCD has recently appeared as a potentially new tool to quantify small structural distortions in coordination polymers such as PBAs or molecular magnets thanks to Bleuzen and co-workers (Cafun *et al.*, 2013). They demonstrated (i) that significant variations in the XMCD intensity occurred for a piezo-induced structural distortion in a family of model Ni–Fe PBAs, and (ii) that the behaviour of the intensity with pressure was different at the Fe and Ni *K*-edges. This study opened new possibilities to gain novel insights into TM *K*-edge XMCD and also suggested for the first time that the intensity of the XMCD signal could bring new information on PBAs. The previous studies of PBAs by TM *K*-edge XMCD indeed mainly concentrated on the relative sign of the XMCD signal measured at each *K*-edge of the TM contained in the PBA (Verdaguer *et al.*, 1995, 1999; Dujardin *et al.*, 1998; Champion *et al.*, 2001). Therefore we are engaged in a fundamental investigation of TM *K*-edge XMCD in coordination polymers. Our goal is first to disentangle the physical effects involved in these signals and then to establish a new methodology to quantify small structural distortions from the intensity of the TM *K*-edge XMCD signals in order to gain a better understanding of the structure–property relationships in these compounds. To do so, we have developed a completely new experimental approach: a systematic laboratory, TM *K*-edge XMCD and XAS investigation of a series of targeted model compounds. We chose PBAs ($Y_xA_4[B(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$; Y = alkali cation; A , B = $3d$ transition metals; x = 0–4) as model compounds because their isostructurality and chemical versatility enable such series of model compounds to be built. We can indeed independently vary structural and/or electronic parameters, for instance the number of $3d$ electrons either in the A or B site of the A –NC– B linkage. Such an experimental and chemical approach has never been used to try to (i) understand TM *K*-edge XMCD and (ii) use its intensity to obtain relevant information on the coordination polymers.

However, such investigation of internal effects is worth the effort only if any change in the XMCD intensity can be unambiguously attributed to a change in this internal parameter, without any doubts about the effect of the experimental conditions or data treatment. Bouldi (2017) indeed already observed for metallic Co that the XMCD amplitude (i) is 16% larger with a 2.1 T field than a 1.3 T field, even though the saturating field for Co is 1 T, and (ii) changed by 7% between measurements at 4 K and 300 K, when the Curie temperature is 1393 K at ambient pressure (Lyle, 1954). Such an effect at a temperature much smaller than the Curie temperature turns out to be highly critical in PBAs for which

the very highest observed Curie temperatures are around room temperature for VCr PBAs (Dujardin *et al.*, 1998). So the present paper focuses on preliminary but crucial work performed on two reference PBAs, namely $Ni_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$ (hereafter called NiFe) and $Co_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$ (hereafter called CoFe): a detailed investigation of the effects of external parameters on the TM *K*-edge XMCD signals of PBAs. Such knowledge, priceless in any XMCD experiments, becomes critical in the investigation of PBA or any other coordination/molecular compounds. A manual normalization procedure had to be developed for our project and completes this work.

All the presented and discussed data were recorded on the dispersive ODE beamline (Baudalet *et al.*, 2011) at Synchrotron SOLEIL (Gif sur Yvette, France). After a presentation of the experimental details in Section 2, we first present in Section 3 TM *K*-edge XMCD on ODE, with a presentation of the general considerations and of an optimized normalization procedure of the data. Next, in Section 4, we detail how we constrained the external parameters (temperature, magnetic field) for our TM *K*-edge XMCD measurements of PBAs; for this investigation, the maximum and integrated intensities of the XMCD signals display the same trends, so only the results for the maximum intensity are shown. Finally, in Section 5, the retained measurement and data treatment procedures are set out; they are further discussed for their extension to measurements on other XMCD-dedicated beamlines and for other coordination compounds, with the aim to provide new TM *K*-edge XMCD users with useful information to initiate and successfully carry out their projects.

2. Experimental details

2.1. Samples

NiFe and CoFe were synthesized by a drop-by-drop addition of a 400 ml aqueous solution of potassium hexacyanoferrate(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ ($c = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) to a 100 ml aqueous solution of nickel $Ni^{II}(NO_3)_2$ or cobalt $Co^{II}(NO_3)_2$ nitrate ($c = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). The precipitates were washed with distilled water and centrifuged three times, and finally allowed to dry in air at room temperature. The samples were characterized by powder X-ray diffraction at room temperature using the Philips X'Pert diffractometer (Cu $K\alpha_1$ radiation) of the ICMMO instrumentation platform. All diagrams were recorded over the 2θ angle range of 10 – 70° in steps of 0.01° . An aluminium sample holder was used for all measurements. The cell parameter of NiFe is $10.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and that of CoFe is $10.31 \pm 0.02 \text{ \AA}$, which are the expected values for these two PBAs (Cafun *et al.*, 2013; Bleuzen *et al.*, 2008).

2.2. SQUID magnetometry

The macroscopic magnetic properties of NiFe and CoFe were characterized using the Quantum Device XL-7 SQUID magnetometer of the ICMMO instrumentation platform.

5.6 mg of PBA powder was placed in a capsule and 17 mg of eicosane was added to ensure that the particles would not move with the application of the magnetic field. Field-cooled measurements were performed over the 2–100 K temperature range under a 1.3 T magnetic field. The magnetic field dependence of the magnetization up to 4 T was recorded at 4 K.

2.3. TM *K*-edge XAS on SAMBA

X-ray absorption spectra in the transmission mode were recorded for both PBAs at the Fe/Co/Ni *K*-edges on the SAMBA beamline (Briois *et al.*, 2011) at SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France), which is a conventional scanning beamline. We used a Si(220) monochromator (resolution ~ 1 eV) and recorded the spectra in continuous mode. Measurements were performed at room temperature on pellets. Thanks to the use of a defocused beam, no radiation damage was observed. Following the measurements, the spectra were energy-calibrated and conventionally normalized using the *ATHENA* software (Ravel & Newville, 2005).

3. Transition metal *K*-edge XMCD on ODE

3.1. General considerations

The ODE beamline (Baudelet *et al.*, 2011) is based on a dispersive setup, installed on a bending magnet at Synchrotron SOLEIL. The description, advantages and drawbacks of dispersive setups can be found elsewhere (Baudelet *et al.*, 1991; Mathon *et al.*, 2004, 2007; Pascarelli & Mathon, 2010; Torchio *et al.*, 2014; Baudelet *et al.*, 2016). All the measurements are performed in transmission. Two polychromators are available: Si(311) and Si(111). The use of the Si(311) enables a resolution improved by a factor of two with respect to the Si(111), but with an energy band above the edge reduced by a factor of two (Baudelet *et al.*, 1991).

The setup of the beamline does not allow the helicity to be changed during measurements and so the XMCD measurements are performed by flipping the applied magnetic field direction, either parallel or anti-parallel to the beam propagation direction (it is achieved by changing the direction of the current in the coils of the electromagnet). The X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum is derived from the transmitted intensity recorded for one orientation of the magnetic field. The XMCD signal is directly derived from the measured transmitted intensities for each orientation of the magnetic field, and is defined as

$$\text{XMCD} = \mu^+ - \mu^- = \log(I^-/I^+). \quad (1)$$

In order to work exclusively from the transmitted intensities and be free from possible linear derivation due to beam variations², the following sequence of measurements is adopted,

² This was critical for the previous generation of synchrotron facilities, but has become less useful at SOLEIL thanks to the top-up mode which prevents a decrease of the electron beam current.

$$I_0^+, I_1^-, I_1^+, I_2^-, I_2^+, \dots, I_N^-, I_N^+,$$

where N is the number of iterations.³ The XMCD signal is then defined as

$$\text{XMCD}_N = \frac{1}{2N} \log \frac{I_0^+ (I_1^+)^2 \dots (I_{N-1}^+)^2 I_N^+}{(I_1^-)^2 \dots (I_N^-)^2}. \quad (2)$$

The intensity of the XMCD signal is tightly related to the circular polarization rate of the X-ray beam. Since ODE is installed on a bending magnet, the circular polarization is achieved by selecting out-of-orbit emission from the bending magnet thanks to slits (Baudelet *et al.*, 1991), whose position and size define the circular polarization rate. The circular polarization rate is not experimentally measured on ODE, but a fixed opening of the slits during the whole measurements campaign allows the circular polarization rate to be fixed. This instrumental constraint only implies to measure a given series of samples at all relevant edges during the same beam time, so that the beamline optical setup and consequently the circular polarization rate are fixed. A significant advantage of ODE is indeed that, for a given opening of the slits, the circular polarization rate is constant over the TM *K*-edge energy range: $\pm 1\%$ variation for the Si(111) polychromator, and $\pm 2\%$ variation for the Si(311) one. With respect to the Si(111) polychromator, the Si(311) polychromator offers a higher stability over the vertical divergence of the beam; a slight change in the slits opening will therefore modify the circular polarization rate to a lesser extent and so the intensity of the XMCD signals. Details are given in Appendix A. Nevertheless, for a more reliable comparison of the XMCD signals measured during different beam times or with data recorded on other beamlines, a key point is to record the XMCD signal of the metallic foil of each investigated edge to renormalize the XMCD intensity.

Regarding the value of the applied magnetic field, it must exceed (i) the coercive field of the studied sample in order to reverse the magnetization (Pizzini *et al.*, 1998) and (ii) the closure point of the hysteresis. When a cryostat is used, the highest magnetic field is 1.3 T, but it can be increased up to 2.1 T for measurements at room temperature; a 7 T magnetic field will also be available soon on ODE. Element-selective magnetization curves can be measured following an appropriate procedure, determined for a given sample from its macroscopic magnetization data.

The cryostat available on ODE was designed for diamond anvil cells (DACs). A DAC can be used as a sample holder for ambient pressure experiments, on condition that no pressure-transmitting medium is used. The main advantage of a DAC is that the parallel surfaces of the diamonds allow for a better homogeneity of the sample. In the TM *K*-edges range, the diamonds of the DAC may strongly absorb the incoming photons; therefore, one DAC was adapted by replacing the two diamonds with plexiglas plates. All the DACs available on ODE, either with diamonds or plexiglas plates, are made of

³ I_0^+ is here the very first measured transmitted intensity and must not be mistaken with the incoming intensity from the polychromator.

amagnetic materials and optimized for XMCD measurements at low temperatures.

Finally, it must be noted that a damping effect of the white line due to a too thick sample (absorption edge jump above 0.6) can occur. This artefact arises in the particular case of scattering samples measured on a dispersive setup: the intensity of the white line is artificially lowered if the absorption edge jump does not lie in the 0.2–0.5 range. It can be easily avoided by a careful attention to the preparation of the sample.

3.2. Experimental details for the present data

XANES spectra and XMCD signals were recorded for NiFe at the Fe and Ni *K*-edges, and for CoFe at the Fe and Co *K*-edges. We used the Si(311) polychromator in order to obtain a high resolution in the white line region of the spectra. Measurements for a variable magnetic field were performed at 4.5 ± 0.5 K using the He-cooled cryostat; it was varied from 0.1 T up to 1.3 T by varying the current within the electromagnet for a fixed gap between the poles. Measurements for a variable temperature were performed at 1.3 T. The XMCD measurements were performed using the procedure described in Section 3.1. Samples were placed in a DAC without pressure-transmitting medium. Attenuators of appropriate thickness were placed before the sample to avoid radiation damage. The XANES spectrum of a metallic foil was recorded at each edge for energy calibration. The data were acquired during the same two-weeks measurements campaign, in order to work with the same settings of the beamline optics and so with a constant circular polarization rate.

3.3. Normalization of the XANES spectra and XMCD signals

3.3.1. Need of a robust procedure. A critical step in the quantification of the small structural distortions in PBAs using the TM *K*-edge XMCD signals is the normalization of these signals. This normalization is critically dependent on the XANES spectra normalization, as the factor used to set the absorption edge jump to 1 is also used to normalize the intensity of the corresponding XMCD signal.

A strong limitation arising from the use of a dispersive setup to record XAS data can be the available energy range, which depends (i) on the curvature radius of the Si polychromator and (ii) on the investigated edge. In our case, we use the Si(311) polychromator to obtain a high resolution of the XANES spectrum, where most of the XMCD spectral features are observed, and we investigated TM *K*-edges down to Mn, whose energy (6.539 keV) represents a low-energy limit on ODE. Consequently, the available energy range above the white line extends only up to 60–200 eV depending on the edge. A larger energy range could be obtained by switching to a Si(111) polychromator, but this was not a relevant choice for our project. It must also be noted that, whatever the polychromator, the higher the energy of the edge, the larger the available energy range above the edge. This drawback of a short range above the edge directly impacts the normalization process of the XANES spectra. First, a classical normalization

of the XANES spectrum using the *ATHENA* (or equivalent) software is not always possible: for a too short energy range above the edge (as in our case at the Mn *K*-edge), the software may not succeed in defining the appropriate post-edge line and consequent background. Then, in the cases when the normalization software mathematically manage to normalize one spectrum, we observed that repetitive normalizations of the same XANES spectrum can all lead to reasonably normalized XANES spectra but with slightly different values of the absorption edge jump used to normalize the spectrum to 1. It may have little effect when considering only the XANES spectra, but it can lead to relatively significant artefacts in the normalized XMCD intensity given the very small intensity of the TM *K*-edge XMCD signals of PBAs.

Therefore, within the frame of our project, we had to set up a manual XANES and XMCD data treatment procedure based on the use of a long *k*-range EXAFS spectrum measured on another beamline using a conventional scanning mode. This procedure allowed us to be free from possible artefacts in the XMCD normalized intensity, and so to trustfully compare the signals within model-PBAs series.

3.3.2. Normalization of the XANES spectrum. The first step in this normalization procedure is to obtain a long *k*-range EXAFS reference spectrum for each compound and edge measured on ODE; here they were obtained by transmission XAS measurements in the conventional scanning mode on the SAMBA beamline. These SAMBA spectra, thanks to measurements up to 800–1000 eV above the edge, could be reliably normalized using *ATHENA* [Figure 1(a)]. From this long *k*-range EXAFS reference spectrum, the ODE spectrum is manually normalized in three steps, illustrated in Figure 1 for the example of CoFe at the Fe *K*-edge. First, the pre-edge region is set to zero by a simple translation [Figure 1(b)]. Then, a baseline is subtracted from the full ODE spectrum; the post-edge region is thus corrected so it becomes parallel to the post-edge region of the SAMBA spectrum [Figure 1(c)]. Finally, the ODE spectrum is multiplied by a factor to set the absorption edge jump to 1. The normalization is checked by comparing the ODE and SAMBA spectra [Figure 1(d)]: the two of them must superimpose. It is to be noted that the distortion sometimes observed for the ODE spectrum cannot always be corrected enough so that the two spectra superimpose on the whole post-edge energy range measured on ODE; in that case, we concentrate on the region around the white line and multiple-scattering feature, since the main spectral features of the XMCD signals are related to these XANES features.

3.3.3. Normalization of the XMCD signal. The processing of the XMCD signals is done in two steps. First, the XMCD baseline is set to zero. In some cases, a background must be carefully defined and subtracted from the measured XMCD signal, so that the XMCD signal is defined with a flat baseline; strong oscillations due to instabilities between the intensities measured for the two magnetic field directions may indeed be present in the signal (it is to be noted that a homogeneous sample drastically reduces these oscillations). The second step is the normalization itself: the XMCD signal obtained in the

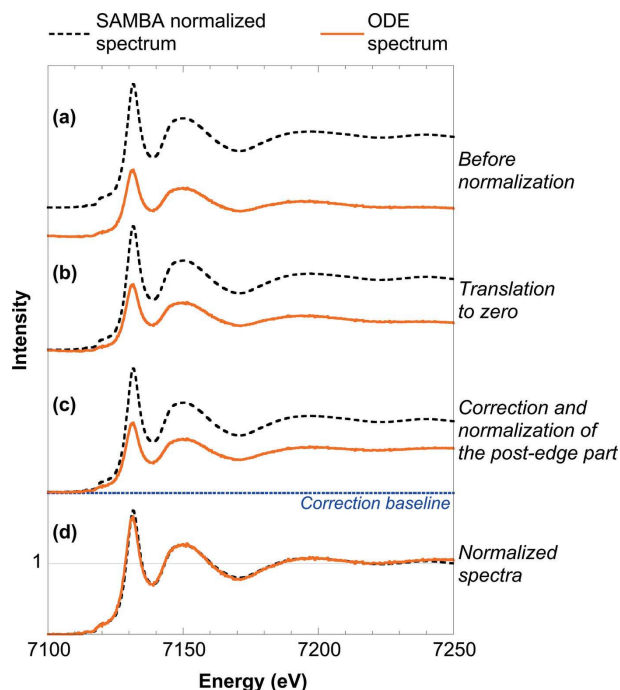


Figure 1
Normalization procedure of the XANES spectrum recorded on ODE in the dispersive setup using the normalized EXAFS spectrum recorded on SAMBA in the conventional scanning mode for the example of CoFe at the Fe *K*-edge. From top to bottom, (a) before the normalization of the ODE spectrum, (b) pre-edge part adjustment, (c) post-edge part normalization, and (d) after the full normalization procedure for the ODE spectrum.

first step is multiplied by the factor used to normalize the absorption edge jump of the XANES spectrum to 1.

4. Effect of external parameters on the signal

The XMCD signals presented in this section were normalized using the procedure described in Section 3.3. In addition, for a more direct comparison between the signals at the two edges, and between XMCD and SQUID data, the intensity of the signal at 1.3 T and 4 K was normalized to 1, with a subsequent renormalization of the points at other temperatures/magnetic fields.

4.1. Effect of temperature

To evaluate the impact of the temperature on the signal, Fe and Ni *K*-edge XMCD signals were recorded for NiFe at different temperatures between 4 K and its Curie temperature $T_C = 21$ K (Cafun *et al.*, 2013). The signals recorded at the Fe and Ni *K*-edges are displayed in Figure 2. When increasing the temperature from 4 K, it is noticeable that the shape of the XMCD signals does not change. However, a clear decrease of the intensity as the temperature increases can be observed. These variations were expected, as the ferromagnetic ordering is progressively relaxed as the temperature gets closer to the Curie temperature.

The variation of the maximum intensity at both Fe and Ni *K*-edges for NiFe is displayed in Figure 3, along with the

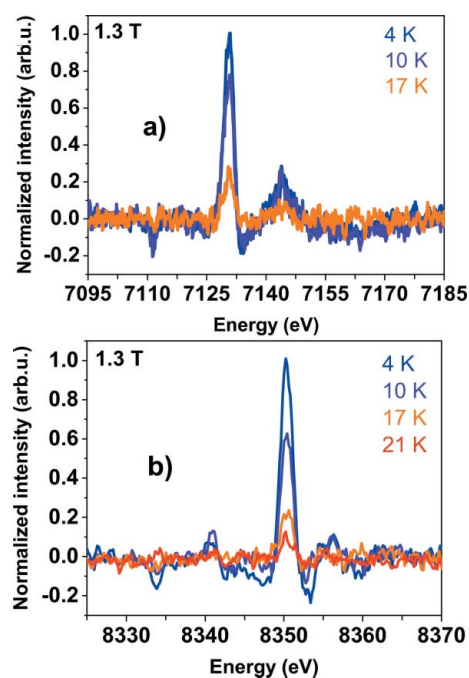


Figure 2
Normalized (a) Fe and (b) Ni *K*-edge XMCD signals of NiFe recorded at 1.3 T for a variable temperature.

variation of the macroscopic magnetization recorded by SQUID magnetometry also at 1.3 T. First, we can observe that the variation of the XMCD intensity is strictly linear at the Ni *K*-edge and tends to be at the Fe *K*-edge. The different temperature dependences of the XMCD maximum intensities probably reflect different magnetic behaviour of the Ni and Fe sub-lattices. Second, if the intercept of the linear variation of the intensity of the XMCD signal at the Ni *K*-edge with the *x*-axis corresponds well to the magnetic ordering temperature of NiFe, it is interesting to notice that, whatever the edge, the evolution of the XMCD intensity with temperature is different

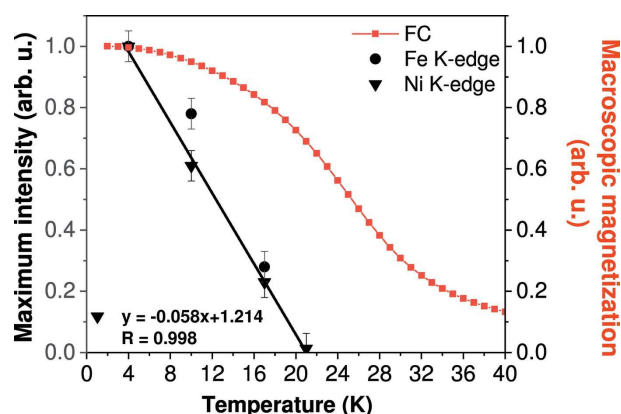


Figure 3
Evolution for NiFe of the maximum intensity of the XMCD signals as a function of temperature at both Fe (circles) and Ni (triangles) *K*-edges along with the macroscopic magnetization recorded by SQUID magnetometry (red curve). All the data were recorded for a 1.3 T magnetic field. The macroscopic magnetization at 4 K (47.4×10^3 emu mol⁻¹) was renormalized so that the value is also set to 1.

from the variation of the macroscopic magnetization with temperature. The slope of the curve is steeper for the XMCD signals at both the Ni and Fe *K*-edges than for the magnetization, which suggests that the intensity of the XMCD signal does not solely and directly reflect the magnetic moment carried by the absorbing atom, as macroscopically measured for the whole sample in a SQUID magnetometer.

Furthermore, Figure 3 shows that (i) at the Ni *K*-edge, the intensity of the XMCD signals varies by $\sim 6\%$ per Kelvin, and (ii) at the Fe *K*-edge, a variation of $\sim 25\%$ is observed between 4 K and 10 K. This variation of the XMCD intensity with temperature underlines the importance of constraining the temperature to reliably analyze and interpret variations in the XMCD signals intensity in PBAs. Such an important variation of the intensity with temperature can indeed be critical in the study of the effect of intrinsic physical parameters on this intensity for PBAs. For instance, at the Fe *K*-edge of NiFe, the $\sim 25\%$ observed here between 4 K and 10 K are of the order of magnitude of the variation observed between 0 and 0.8 GPa by Bleuzen and co-workers (Cafun *et al.*, 2013). It is also not negligible when compared with the $\sim 40\%$ variation observed at ambient pressure between NiFe and a Cs-containing NiFe PBA ($\text{Cs}_1\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) (Cafun *et al.*, 2013). Our results on NiFe and the previous work by Bouldi (2017), which revealed a variation of the intensity of 7% between 4 K and room temperature for Co metal ($T_C = 1393$ K), show that XMCD signals at the TM *K*-edges are temperature sensitive, whatever the family of compounds. However, as expected, the present results underline that the effect is much more marked for compounds with low Curie temperatures, which is the main case for coordination polymers.

Therefore, the temperature must be very precisely constrained and controlled during the whole experiment. On ODE, the 4.5 ± 0.5 K temperature is reached using a He-cryostat, and higher temperatures are controlled through a heater. Therefore, even if they present the major advantage of a lower He consumption, intermediate temperatures such as 10 K cannot be retained as the measurement temperature for our project, as the heater regulation induces an additional source of artefact due to potential defects in the temperature control.

It must be finally underlined that the effect described here is purely related to the measurements conditions, since all the investigated temperatures lie below the Curie temperature of our PBA. Nevertheless, it is interesting to remember that, for compounds with temperature-dependent ordered magnetic states, XMCD measurements at different temperatures can also bring valuable information on the different states and on the transition between them (Chaboy *et al.*, 1998; Bartolomé *et al.*, 2005; Laguna-Marco *et al.*, 2009; Carvallo *et al.*, 2010; Boada *et al.*, 2010b; Alonso *et al.*, 2012).

4.2. Effect of magnetic field

Another critical parameter in an XMCD experiment is the value of the external magnetic field. Most often, this value is fixed above the saturation magnetization of the sample to

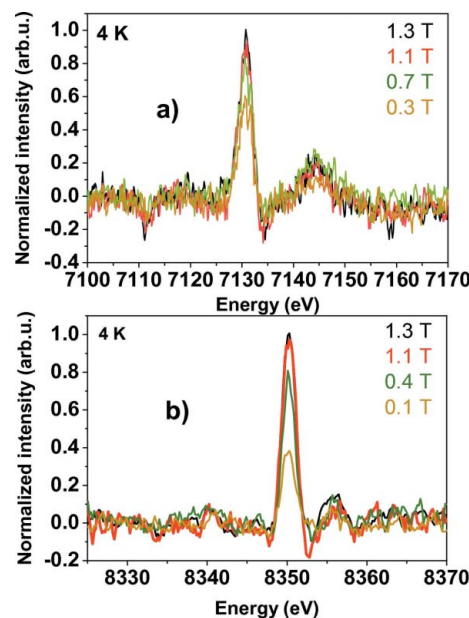


Figure 4
Normalized (a) Fe and (b) Ni *K*-edge XMCD signals of NiFe recorded at 4 K for a decreasing variable magnetic field.

avoid any artefact from the magnetic field. Nevertheless, in some cases, an external magnetic field higher than the saturation magnetization still influences the intensity of the XMCD signal, as observed for instance in the case of Co metal (Bouldi, 2017). In PBAs, this question is even more critical as the magnetization of some of them tends to a saturation value but never completely reaches it. Therefore, reaching magnetization saturation is not realistic for all compounds. In order to evaluate the effect of the external magnetic field, we recorded the XMCD signals for an increasing or a decreasing magnetic field between 0.1 T and 1.3 T (maximum value currently reachable by ODE's electromagnet) for CoFe and NiFe at both edges.

Both PBAs display the same behaviour with magnetic field, so only the signals of NiFe at the Fe and Ni *K*-edges are shown in Figures 4(a) and 4(b) for the case of a decreasing magnetic field. As for the temperature, this external parameter does not modify the number of spectral features and the shape of the XMCD signals, whatever the investigated PBA (NiFe or CoFe), the edge (Fe or Ni/Co *K*-edge) or the way to reach the magnetic field value.

But a modification of the external magnetic field value significantly changes the intensity of the signal. The variation of the maximum intensity of the XMCD signals of NiFe at both edges is plotted in Figure 5 along with the macroscopic magnetization recorded by SQUID magnetometry; all the data were normalized to 1 at 1.3 T for a more direct comparison. It is interesting to notice first that the evolution of the intensity displays a similar behaviour for both an increasing and decreasing magnetic field and also whatever the investigated edge. This variation of the intensity follows the trend of the macroscopic magnetization, with a strong increase of the intensity for low values of the magnetic field

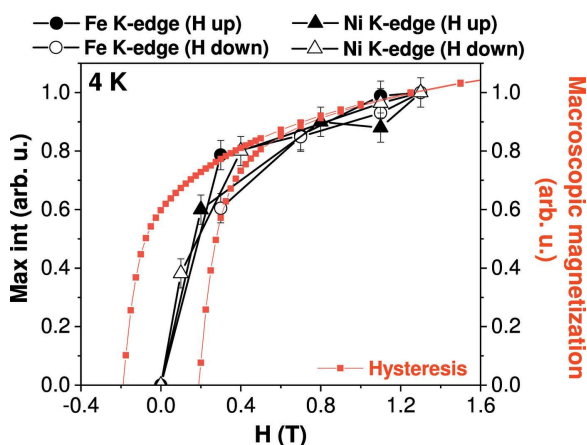


Figure 5

Evolution for NiFe of the maximum intensity of the XMCD signals as a function of the applied external magnetic field for Fe (circle symbols) and Ni (triangle symbols) for an increasing (black symbols) and decreasing (white symbols) magnetic field, compared with the macroscopic magnetization recorded by SQUID magnetometry (red line). The macroscopic magnetization at 1.3 T ($47.4 \times 10^3 \text{ emu mol}^{-1}$) was renormalized so that the value is also set to 1.

followed by a slow increase over the 0.5–1.3 T magnetic field range out of the hysteresis loop. Like magnetization, the intensity of the XMCD signals does not reach a plateau. So TM *K*-edge XMCD reflects the macroscopic magnetic behaviour of the PBAs despite it probes the *4p* orbitals, which present a magnetic character only through the hybridization with and/or polarization from the magnetic *3d* orbitals.

So magnetic field, as temperature, is a critical parameter in our XMCD experiments on PBAs and so must be very precisely constrained. Since reaching magnetization saturation is not realistic for our PBAs, all the experiments must be performed at the highest available magnetic field, 1.3 T on ODE when a cryostat must be used. It is to be noted that, whatever the PBA, 1.3 T enables to be both above the closure point of the hysteresis loop and above the coercive field so that the magnetization can be reversed without artefact (Pizzini *et al.*, 1998).

As for temperature, the effect related to the different values of the magnetic field described here is purely related to the measurements conditions, since all the measurements are performed below the Curie temperature and so in the same magnetic ordering state. Nevertheless, it is interesting to point out that XMCD measurements at different magnetic field can also bring valuable information on the investigated compound (Train *et al.*, 2004; Bartolomé *et al.*, 2005; Osawa *et al.*, 2007; Boada *et al.*, 2010b; Chaboy *et al.*, 2010; Guglieri *et al.*, 2012; Koumoussi, 2015; Jafri, 2016; Lahiri *et al.*, 2016; Platunov *et al.*, 2019; Pajeroski *et al.*, 2020). Finally, our goal here was to optimize the value of the applied magnetic field for our PBAs but not to perform element-selective magnetic hysteresis from XMCD; these measurements require either the direction of the magnetic field to be fixed and the helicity of the photons switched (Pizzini *et al.*, 1997), or to apply an appropriate procedure if the helicity cannot be switched.

5. Discussion

5.1. Retained measurements and data treatment procedures for TM *K*-edge XMCD of PBAs on ODE

The results presented in Section 4 clearly demonstrate the high sensitivity of the XMCD intensity to external parameters in the case of PBAs. Since our goals are to disentangle the physical effects originating TM *K*-edge XMCD and quantify small structural distortions from variations in the XMCD intensity, we must ensure that no artefact arises from these external factors in the study of model-compounds series. Our present results enable a measurement procedure to be defined for all our TM *K*-edge XMCD measurements of PBAs on ODE:

- (i) For a given series of samples, the measurements at all relevant edges must be performed during the same campaign without changes in the beamline optical setup.
- (ii) The sample must be thin enough so that the absorption edge jump lies within the 0.2–0.5 range.
- (iii) Measurements must be performed at $4.5 \pm 0.5 \text{ K}$.
- (iv) For the magnetic field, defined by the gap between the electromagnet poles, this gap must be (i) calibrated and carefully respected using a gauge and (ii) the smallest possible in order to obtain the highest possible magnetic field (1.3 T here because of the cryostat). For our investigated PBAs, measurements at 1.3 T also ensure that the applied magnetic field is much higher than the coercive field (here, $H_C = 0.2 \text{ T}$ for NiFe and 0.12 T for CoFe) and also than the closure field of the magnetization hysteresis.

With regard to the data treatment, for our TM *K*-edge measurements on ODE performed using the Si(311) polychromator, a two-step process is necessary: (i) exact normalization of the XANES spectra using the long *k*-range EXAFS spectrum recorded in the conventional scanning mode as a reference, and then (ii) normalization of the XMCD signal. The retained manual procedure for our project to trustfully compare the XMCD signals recorded for different samples is:

- (i) Each sample measured on ODE must be measured in the conventional scanning mode on another XAS beamline, here the SAMBA beamline at SOLEIL.
- (ii) The X-ray absorption spectrum measured using the conventional scanning mode must be conventionally normalized using *ATHENA* or a similar software.
- (iii) The XANES spectrum recorded on ODE is manually normalized using the spectrum measured in the conventional scanning mode as a reference.
- (iv) The XMCD signal baseline is set flat and to zero, and the signal normalized using the factor defined to set the edge jump of the XANES spectrum to 1.

Figure 6 shows that, if these experimental conditions are fulfilled and the data treatment procedure applied, the XMCD signal measured for two different DAC loads superimposes, which demonstrates that (i) a control of the external parameters and (ii) an optimized data treatment enable a reproducible set of data.

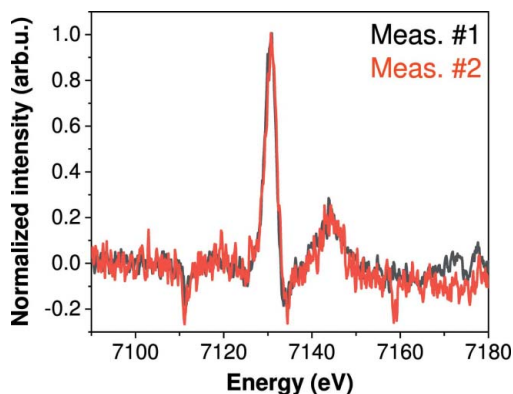


Figure 6
Fe *K*-edge XMCD signals of NiFe recorded in the exact same experimental conditions (4 K, 1.3 T) for two different DAC loads and normalized using our manual procedure.

5.2. Key points for TM *K*-edge XMCD measurements of other coordination polymers

These measurements and data treatment procedures were optimized for our project based on PBA and TM *K*-edge experiments on the ODE beamline. But they can be adapted and extrapolated to the study of any other coordination polymers on another XMCD-dedicated beamline, on condition of keeping in mind some key points that we detail now.

(1) The constraints related to the experimental conditions (temperature, external magnetic field, type of setup and detection mode, circular polarization rate...) impose to complete a whole study on the same beamline to minimize the number of possible artefacts.

(2) Since the main feature in the TM *K*-edge XMCD signal corresponds to the white line of the XANES spectrum, careful attention must be given to avoid any artefact in the white line region. For experiments on a dispersive setup, this implies optimizing the thickness of the sample to avoid the damping effect of the white line. For experiments on a beamline based on the conventional scanning mode and with measurements in the total fluorescence yield detection mode, measurements must be free from self-absorption effects or carefully corrected (Goulon *et al.*, 1982; Rogalev & Wilhelm, 2015).

(3) The measurements of a series of samples must be performed at the same and lowest possible temperature.

(4) The measurements of a series of samples must be performed at the same and highest possible magnetic field. An important point if the setup does not allow the helicity inversion is to have a magnetic field much higher than the coercive field of the samples (Pizzini *et al.*, 1998) and, if the macroscopic magnetization presents a hysteresis, above its closure point.

(5) To perform an element-selective magnetization curve from XMCD, either the magnetic field direction is fixed and the helicity switched (Pizzini *et al.*, 1997), or an appropriate procedure must be implemented.

(6) The circular polarization rate must be measured or/and the XMCD of metallic foil recorded as a reference.

(7) For favourable cases, a classical normalization with already existing softwares can lead to robustly normalized data. But, if needed, a manual normalization procedure must be optimized (this work; Bouldi, 2017). A key point is to carefully apply the same normalization procedure to all samples.

(8) For measurements performed using a dispersive setup, in the unfavourable cases of a short range above the edge (either because of the polychromator or/and the edge energy), one of the critical points for the data treatment is to have a reference long *k*-range EXAFS spectrum to reliably normalize the dispersive XANES spectrum, whatever the chosen normalization procedure (with an already existing software or a manual procedure). It must be noted that a combination of measurements from a dispersive setup and a conventional scanning beamline can also bring valuable complementary information on the sample (Pascarelli *et al.*, 2016), independently from being used as a reference for the normalization.

(9) If both the magnetic field and the helicity of the X-ray beam can be changed, the following measurements procedure may help to further reduce systematic errors in the XMCD signal. The helicity is fixed for the left circular polarization, and the XMCD is acquired for each magnetic field direction. The helicity is then switched to the right circular polarization and the XMCD is acquired again for each magnetic field direction. The final XMCD signal is the average of these two signals (Mathon *et al.*, 2004).

(10) For measurements at other edges, details about experimental aspects and data analyses can be found in papers by Rogalev and co-authors for the tender and hard X-ray range (Rogalev & Wilhelm, 2015; Rogalev *et al.*, 2016), and by van der Laan and Figueroa for the soft X-ray range (van der Laan & Figueroa, 2014).

6. Conclusion

To conclude, all the results presented here demonstrate the importance of constraining the external parameters to trustfully study the effects of intrinsic parameters. For our project dedicated to PBAs and undertaken on the ODE beamline, we could thus set up the appropriate measurement conditions for TM *K*-edge XMCD signals of PBAs: measurements must be performed at strictly 4.5 ± 0.5 K and 1.3 T (defined through a calibrated gap of the electromagnet), and with the same beamline optics setup during the whole beam time. We also presented an optimized manual procedure for the treatment of our data.

As an example, we already successfully applied these measurement and normalization procedures to study a series of bimetallic $A_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$ PBAs, in which *A* is varied (*A* = Mn, Co, Ni, Cu), in order to evaluate the effect of a change in the number of 3*d* electrons at the *A* site of the PBA on the TM *K*-edge XMCD signal. Thanks to these procedures, the variation of the intensity of the XMCD signal could be unambiguously assigned to the variation of the physical parameter that has been varied along the series of compounds, clearly showing a correlation between the total spin of the

absorbing atom and the XMCD signal (N'Diaye *et al.*, unpublished). Further work on other relevant model series is also in progress. Combined, these results will enable to fully disentangle the physical effects that originate these signals in coordination polymers and hence open TM *K*-edge XMCD to new studies.

APPENDIX A

Evolution of the circular polarization rate on ODE

The circular polarization rate on ODE has been determined at the position of the sample. Figure 7 displays this circular polarization rate over the 0.5–0.7 mrad range of the vertical divergence of the beam for the TM *K*-edge range (7–9 keV) and at 15 keV for each polychromator. Figure 7(a), which shows the results for the Si(111) polychromator, clearly demonstrates that, for a given vertical divergence, the change of energy over this range does not impact the circular polarization rate, with only $\pm 1\%$ variation between 7 and 15 keV. This means that, as long as the slits opening, and thus the vertical divergence, do not change, the circular polarization rate is constant, and so the intensity of the XMCD signal recorded at different TM *K*-edges can be compared. Nevertheless, if the opening of the slits, and thus the divergence, is modified, the circular polarization rate also changed; this underlines that reference XMCD signals must be recorded to

compare data acquired during different beam times. The case of the Si(311) polychromator is shown in Figure 7(b). In the TM *K*-edge energy range, the variations of the circular polarization rate are slightly higher than with the Si(111) polychromator (4% between 7 and 9 keV), but are still small enough to be considered negligible and with no significant effect on the XMCD signal intensity. But, contrary to the Si(111) polychromator, the Si(311) offers a more stable circular polarization rate over vertical divergence, meaning that slight changes in the slits opening will almost not affect the circular polarization rate.

Acknowledgements

The authors thank E. Rivière, R. Saint-Martin and F. Brisset (ICMMO) for technical support for SQUID magnetometry, powder XRD and EDS analyses, respectively, as well as J. Coquet (ODE beamline, Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France) for the technical support during the experiments on the ODE beamline. The authors also acknowledge SOLEIL for the provision of synchrotron radiation facility on the ODE beamline through proposals 20170929, 20180264 and on the SAMBA beamline through proposal 20180264.

Funding information

Financial support was provided for the whole TM *K*-edge XMCD project and the PhD grant of A. N'Diaye by ANR MagDiDi (ANR-17-CE29-0011).

References

- Alonso, J., Fdez-Gubieda, M. L., Sarmiento, G., Chaboy, J., Boada, R., García Prieto, A., Haskel, D., Laguna-Marco, M. A., Lang, J. C., Meneghini, C., Fernández Barquín, L., Neisius, T. & Orue, I. (2012). *Nanotechnology*, **23**, 025705.
- Bartolomé, F., Herrero-Albillos, J., García, L., Bartolomé, J., Jaouen, N. & Rogalev, A. (2005). *J. Appl. Phys.* **97**, 10A503.
- Baudelet, F., Dartyge, E., Fontaine, A., Brouder, C., Krill, G., Kappler, J.-P. & Piecuch, M. (1991). *Phys. Rev. B*, **43**, 5857–5866.
- Baudelet, F., Kong, Q., Nataf, L., Cafun, J.-D., Congeduti, A., Monza, A., Chagnot, S. & Itié, J.-P. (2011). *High. Press. Res.* **31**, 136–139.
- Baudelet, F., Nataf, L. & Torchio, R. (2016). *High. Press. Res.* **36**, 429–444.
- Bleuzen, A., Cafun, J.-D., Bachschmidt, A., Verdaguer, M., Münsch, P., Baudelet, F. & Itié, J.-P. (2008). *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17709–17715.
- Boada, R., Piquer, C., Laguna-Marco, M. & Chaboy, J. (2010a). *Phys. Rev. B*, **81**, 100404.
- Boada, R., Piquer, C., Laguna-Marco, M. & Chaboy, J. (2010b). *Phys. Rev. B*, **82**, 052407.
- Bouldi, N. (2017). *Theory of X-ray circular dichroism and application to materials under pressure*. PhD thesis, Sorbonne Université, France.
- Bouldi, N., Sainctavit, P., Juhin, A., Nataf, L. & Baudelet, F. (2018). *Phys. Rev. B*, **98**, 064430.
- Bouldi, N., Vollmers, N., Delpy-Laplanche, C., Joly, Y., Juhin, A., Sainctavit, P., Brouder, C., Calandra, M., Paulatto, L., Mauri, F. & Gerstmann, U. (2017). *Phys. Rev. B*, **96**, 085123.
- Briois, V., Fonda, E., Belin, S., Barthe, L., La Fontaine, C., Langlois, F., Ribbens, M. & Villain, F. (2011). *UVX 2010*, pp. 41–47.
- Brouder, C. & Hikam, M. (1991). *Phys. Rev. B*, **43**, 3809–3820.
- Cafun, J.-D., Lejeune, J., Itié, J.-P., Baudelet, F. & Bleuzen, A. (2013). *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19645–19655.

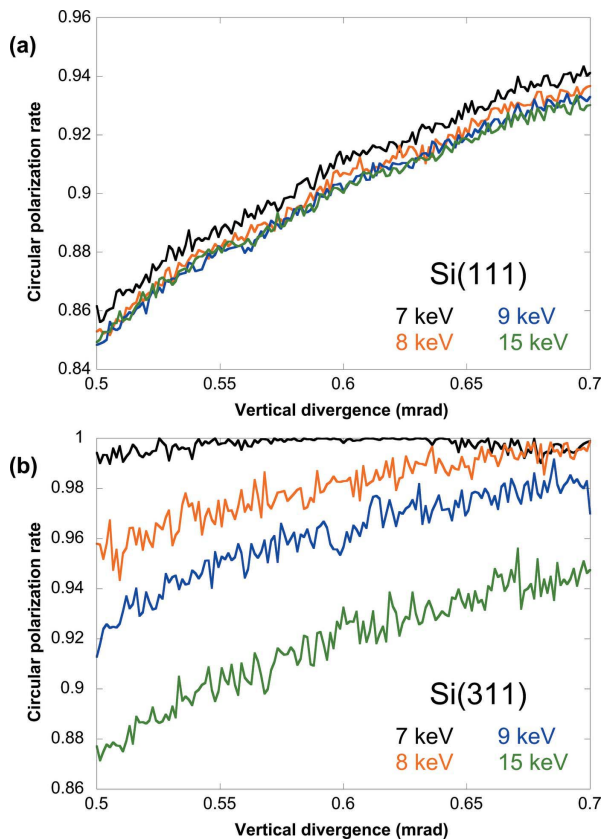


Figure 7

Calculated circular polarization rate at the sample position for the 7–9 keV energy range (TM *K*-edges) and at 15 keV in the case of (a) the Si(111) polychromator and (b) the Si(311) polychromator.

- Carvalho, C., Sainctavit, P., Arrio, M.-A., Guyodo, Y., Penn, R. L., Forsberg, B., Rogalev, A., Wilhelm, F. & Smekhova, A. (2010). *Geophys. Res. Lett.* **37**, L11306.
- Cezar, J. C., Souza-Neto, N. M., Piamonteze, C., Tamura, E., Garcia, F., Carvalho, E. J., Neueschwander, R. T., Ramos, A. Y., Tolentino, H. C. N., Caneiro, A., Massa, N. E., Martinez-Lope, M. J., Alonso, J. A. & Itié, J.-P. (2010). *J. Synchrotron Rad.* **17**, 93–102.
- Chaboy, J., Boada, R., Piquer, C., Laguna-Marco, M., García-Hernández, M., Carmona, N., Llopis, J., Ruíz-González, M., González-Calbet, J., Fernández, J. & García, M. A. (2010). *Phys. Rev. B*, **82**, 064411.
- Chaboy, J., García, L. M., Bartolomé, F., Marcelli, A., Cibir, G., Maruyama, H., Pizzini, S., Rogalev, A., Goedkoop, J. & Goulon, J. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**, 8424–8429.
- Champion, G., Escax, V., Cartier dit Moulin, C., Bleuzen, A., Villain, F., Baudalet, F., Dartyge, E. & Verdaguer, M. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12544–12546.
- Dartyge, E., Baudalet, F., Brouder, C., Fontaine, A., Giorgetti, C., Kappler, J.-P., Krill, G., Lopez, M. & Pizzini, S. (1995). *Physica B*, **208–209**, 751–754.
- Dujardin, E., Ferlay, S., Phan, X., Desplanches, C., Cartier dit Moulin, C., Sainctavit, P., Baudalet, F., Dartyge, E., Veillet, P. & Verdaguer, M. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11347–11352.
- Ebert, H., Strange, P. & Gyorffy, B. (1988). *J. Appl. Phys.* **63**, 3055–3057.
- Funk, T., Deb, A., George, S. J., Wang, H. & Cramer, S. P. (2005). *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3–30.
- Goulon, J., Goulon-Ginet, C., Cortes, R. & Dubois, J. (1982). *J. Phys. Fr.* **43**, 539–548.
- Guglieri, C., Laguna-Marco, M., García, M., Carmona, N., Céspedes, E., García-Hernández, M., Espinosa, A. & Chaboy, J. (2012). *J. Phys. Chem. C*, **116**, 6608–6614.
- Guo, G. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**, 10295–10298.
- Haskel, D., Tseng, Y., Lang, J. & Sinogeikin, S. (2007). *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083904.
- Itié, J.-P., Baudalet, F. & Rueff, J.-P. (2016). *X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy – Theory and Applications*, Vol. II, edited by J. A. van Bokhoven & C. Lamberti, pp. 385–405. Wiley.
- Jafri, S. F. (2016). *Photomagnetic cobalt ferricyanide Prussian Blue analogues probed by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, France.
- Koumoussi, E. S. (2015). *Synthesis and characterization of dinuclear [Fe(μ -CN)Co] complexes exhibiting metal-to-metal electron transfer properties*. PhD thesis, Université de Bordeaux, France.
- Laan, G. van der & Figueroa, A. I. (2014). *Coord. Chem. Rev.* **277–278**, 95–129.
- Laguna-Marco, M. A., Piquer, C. & Chaboy, J. (2009). *Phys. Rev. B*, **80**, 144419.
- Lahiri, D., Choi, Y., Yusuf, M., Kumar, A., Ramanan, N., Chattopadhyay, S., Haskel, D. & Sharma, S. M. (2016). *Mater. Res. Expr.* **3**, 036101.
- Lyle, P. (1954). *Phys. Rev.* **93**, 384–392.
- Mathon, O., Baudalet, F., Itié, J.-P., Pasternak, S., Polian, A. & Pascarelli, S. (2004). *J. Synchrotron Rad.* **11**, 423–427.
- Mathon, O., van der Linden, P., Neisius, T., Sikora, M., Michalik, J. M., Ponchut, C., De Teresa, J. M. & Pascarelli, S. (2007). *J. Synchrotron Rad.* **14**, 409–415.
- Nakamura, T. & Suzuki, M. (2013). *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021006.
- N'Diaye, A., Bordage, A., Nataf, L., Baudalet, F., Rivière, E. & Bleuzen, A. (Unpublished). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03155441>.
- Osawa, H., Kawamura, N., Matsuda, T., Arimoto, Y., Tokoro, H., Hashimoto, K. & Ohkoshi, S.-I. (2007). *AIP Conf. Proc.* **882**, 526–528.
- Pajerowski, D., Escanhoela, C. Jr, Haskel, D., Prisk, T., Frontzek, M., Phelan, D., Mihalik, M. Jr & Mihalik, M. (2020). *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 165968.
- Pascarelli, S. & Mathon, O. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5535–5546.
- Pascarelli, S., Mathon, O., Mairs, T., Kantor, I., Agostini, G., Strohm, C., Pasternak, S., Perrin, F., Berruyer, G., Chappelet, P., Clavel, C. & Dominguez, M. C. (2016). *J. Synchrotron Rad.* **23**, 353–368.
- Patra, N., Sachan, U. G. P. S., SundarRajan, S., Malhotra, S., Harad, V., Agarwal, A., Divedi, A., Jha, S. N. & Bhattacharyya, D. (2019). *J. Synchrotron Rad.* **26**, 445–449.
- Pizzini, S., Bonfim, M., Baudalet, F., Tolentino, H., San Miguel, A., Mackay, K., Malgrange, C., Hagelstein, M. & Fontaine, A. (1998). *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1298–1303.
- Pizzini, S., Fontaine, A., Garcia, L., Bobo, J.-F., Piecuch, M., Baudalet, F., Malgrange, C., Alimoussa, A., Snoeck, E. & Casanove, M. (1997). *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 38–44.
- Pizzini, S., Fontaine, A., Giorgetti, C., Dartyge, E. J.-F. B., Bobo, J. F., Piecuch, M. & Baudalet, F. (1995). *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1470–1473.
- Platunov, M., Kazak, N., Dudnikov, V., Temerov, V., Gudim, I., Knyazev, Y., Gavrilkin, S., Dyadkin, V., Dovgaliuk, I., Chernyshov, D., Hen, A., Wilhelm, F., Rogalev, A. & Ovchinnikov, S. (2019). *J. Magn. Magn. Mater.* **479**, 312–316.
- Poldi, E. H. T., Escanhoela Jr, C. A., Fonseca Jr, J., Eleotério, M. A. S., dos Reis, R. D., Lang, J. C., Haskel, D. & Souza-Neto, N. M. (2020). *J. Synchrotron Rad.* **27**, 1240–1246.
- Ramos, A., Tolentino, H., Soares, M., Grenier, S., Bunău, O., Joly, Y., Baudalet, F., Wilhelm, F., Rogalev, A., Souza, R., Souza-Neto, N., Proux, O., Testemale, D. & Caneiro, A. (2009). *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 0120896.
- Ravel, B. & Newville, M. (2005). *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537–541.
- Rogalev, A., Ollefs, K. & Wilhelm, F. (2016). *X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy – Theory and Applications*, Vol. II, edited by J. A. van Bokhoven & C. Lamberti, pp. 671–694. Wiley.
- Rogalev, A. & Wilhelm, F. (2015). *Phys. Metals Metallogr.* **116**, 1285–1336.
- Schütz, G., Wagner, W., Wilhelm, W., Kienle, P., Zeller, R., Frahm, R. & Materlik, G. (1987). *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737–740.
- Subías, G., Cuartero, V., García, J., Blasco, J., Mathon, O. & Pascarelli, S. (2009). *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012089.
- Torchio, R., Mathon, O. & Pascarelli, S. (2014). *Coord. Chem. Rev.* **277–278**, 80–94.
- Train, C., Baudalet, F. & Cartier dit Moulin, C. (2004). *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12413–12417.
- Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., Desplanches, C., Sculler, A., Train, C., Garde, R., Gelly, G., Lomenech, C., Rosenman, I., Veillet, P., Cartier, C. & Villain, F. (1999). *Coord. Chem. Rev.* **190–192**, 1023–1047.
- Verdaguer, M., Mallah, T., Hélyar, C., L'Hermite, F., Sainctavit, P., Arrio, M. A., Babel, D., Baudalet, F., Dartyge, E. & Fontaine, A. (1995). *Physica B*, **208–209**, 765–767.