

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI

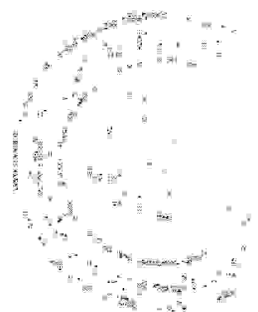
OUM EL BOUAGHI

INSTITUT DES SCIENCES EXATES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :



SOFIANE BOUHEROUM

Pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : **CHIMIE INORGANIQUE et l'état solide**

1^{er} Exp: CH-175-179

Synthèse et Etude Structurale des phosphates

mixtes mono et bivalents

Soutenue le : 08 /07 / 2006 Devant la commission d'examen :

H. MERAZIG	Professeur, Université Mentouri - Constantine	Président
C. BOUDAREN	Maître de conférences, Université Mentouri - Constantine	Rapporteur
M. BOUHENGUEL	Maître de conférences, C.U. Oum El Bouaghi	Examineur
B. ZOUCOUNE	Maître de conférences, C.U. Oum El Bouaghi	Examineur

06/4351

Sommaire

	Page
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : cristallographie moderne des poudres.....	2
1-introduction.....	3
2-origines des diagrammes des diffraction par poudre.....	3
3- fonction de profile.....	4
3.1-- Contribution instrumentale.....	4
3.2-- Contribution de l'échantillon au profile de diffraction.....	8
3.3-- Paramètres définissant un profile de raies de diffraction.....	9
3.4-- Recouvrement des pics de diffraction.....	10
4-Techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par poudre.....	11
5- Technique de décomposition du diagramme de poudre.....	12
5.1- fondements théoriques.....	13
5.1-1-Fonction d'ajustement(Fitting).....	13
5.1-2-Intensité intégrée.....	13
5.1-3 -position des pics.....	14
5.1-4- fonction de profile.....	14
5.2 Méthode de l'ajustement individuel des pics.....	15
5.3- méthode de l'ajustement individuel des pics	15
6- méthode de Rietveld.....	17
6.1-- Principe de la méthode.....	17
6.2-- Les paramètres de l'affinement structural	18
- les paramètres structuraux.....	18
- les paramètres de maille non structural.....	19
a- correction de fond continu.....	19
b- correction de Lorentz-polarisation.....	19
c- correction de l'asymétrie des pics de diffraction.....	19
d- correction de l'orientation préférentielle.....	20
e- correction de déplacement systématique de pics de diffraction.....	20

i- correction de décentrement d'échantillon	21
ii- correction de la transparence d'échantillon.....	21
6.3- Les critères de convergence.....	21
6.4-- Ecart-type dans la méthode de Rietveld.....	22
7- l'impact de méthode de Rietveld sur la cristallographie moderne.....	23
8-resolution structurale <i>ab initio</i> a partir des données de diffraction par poudre.....	24
8.1 Préparation de l'échantillon.....	24
8.2. L'enregistrement des données de diffraction.....	25
8.3. Consultation de la base de données	25
8.4. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre.....	25
8.5. Extraction des composantes de Bragg.....	27
8.6. Détermination d'un modèle structural.....	27
8.7. Affinement par la méthode de Rietveld.....	27

Chapitre II :techniques expérimentale..... 29

Chapitre III :Généralités sur les phosphates..... 34

I- Introduction.....	34
II- Définition.....	34
III-Les sources de phosphates.....	34
IV - Les applications :	35
1-la biologie :	35
2-l'ecologie et l'hydraulique.....	35
3-L'alimentation	35
4-L'industrie	35
V -Etat actuel de la classification des anions phosphoriques.....	36

CHAPITRE IV

Indexation, étude spectroscopique du $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

IV.1- introduction.....	41
IV.2- étude cristallographique.....	41

IV.2.1- Préparation de $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	41
III.2.2- Détermination des positions des raies.....	42
III.2.3- Indexation de diagramme de poudre.....	45
III.3- étude spectroscopique.....	49
III.3.1-Caractérisation par IR.....	49
III.3.2-Caractérisation par fluorescence X.....	51

CHAPITRE V :

Etude de la structure cristalline $Co_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

1-Introduction	60
2-Partie expérimentale	60
2-1 Synthèse.....	60
2-2-Etude cristallographique	60
2-3 Résolution et affinements de la structure.....	61
2-4 Description de la structure.....	63
3- liaisons hydrogènes.....	74

CHAPITRE VI :

Etude de la structure cristalline $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot H_2O$

1-Introduction.....	75
2- Synthèse	75
3-Etude cristallographique	75
a- Enregistrements des intensités.....	75
b- Résolution et affinement de la structure.....	76
4-Description de la structure.....	77
5-Les liaisons hydrogènes.....	86
• Conclusion générale.....	88
Bibliographie.....	88

Remerciements

Le contenu de ce mémoire a été effectué au laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur **Chaouki Boudaren** Maître de conférences à l'université Mentouri à qui j'exprime toute ma gratitude pour avoir accepté de diriger ce travail et pour m'avoir aidé à réaliser ce mémoire, et également pour sa patience, sa volonté, sa curiosité et son amour de la réussite.

J'adresse mes vifs Remerciements. à Monsieur **Merazig Hocine** qui m'a fait le grand honneur. pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Et pour toute l'aide qu'il m'a apporté et les sacrifices et travaux qu'il a effectués pour le laboratoire de Cristallographie, Trouver Monsieur, dans ce mémoire, l'expression de mon grand respect.

A Monsieur **Zouchoune Bachir** maître de conférences, au centre universitaire O.E.B, qui m'a fait l'honneur de juger Ce travail et participer à ce jury.

A Monsieur **Mustapha Bouhenguel** Maître de conférences au centre universitaire O.E.B d'avoir accepté de juger ce travail et faire partie du jury

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur, **M'hamed Boudraâ**, chargé de cours à l'université de Constantine, pour m'avoir aidé dans mes débuts au laboratoire, et fait bénéficier de son expérience scientifique.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

a mes parents,

a vous qui m'ont donné tout l'amour, l'affection et le soutien qu'on puisse donner à ses enfants .retrouvez en ce modeste travail un des fruits de votre labeur et le témoignage de ma gratitude et de mon grand amour.

a mes oncles et mes tantes

a mon frère et mes sœurs

Pour l'amour, les encouragements, le soutien moral que vous m'avez toujours exprimé. Retrouvez dans ce travail le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.

a mes chers amis,

Nadir, Djaber, Imed, Oualid, Mehdi et Haroune .pour l'esprit d'amitié et d'aide que vous avez fait preuve. Pour le soutien moral. Je vous souhaite également toute la réussite dans la vie.

a mes collègues,

Hamza, Maamar, Amira, Chahra, Meriem, Sabrina et Sihem.

Je n'oublierai jamais les années les bons moments qu'on a passé ensemble et bonne chance.

a mes enseignants et tous les cristallographes.

a Sofiane Bouacida et a Monsieur K.E.Bouchama

Pour les encouragements et le soutien moral que m'avez toujours exprimé. Trouvez à travers ces quelques lignes l'expression de ma grande affection et mon profond respect.

*INTRODUCTION
GENERALE*

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. Une large partie de cette matière existe sous forme cristalline: minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciment, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus, Pour cette raison, la cristallographie est une branche essentiellement interdisciplinaire qui recouvre des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

L'arrangement spatial des atomes dans la matière est étroitement lié à ses propriétés et c'est pourquoi la recherche tant fondamentale qu'appliquée recourt très souvent aux méthodes de la cristallographie. Ses méthodes de recherche se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrotronique, électrons ou neutrons. Mais la microscopie optique, la calorimétrie, la spectroscopie de RMN ou la topographie de rayons X sont aussi souvent utilisées. Les échantillons peuvent être sous forme de poudres ou de monocristaux.

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours des dernières décennies grâce à plusieurs facteurs: le développement de travaux théoriques sur la structure de la matière, la construction de nombreuses sources de radiation synchrotronique et de neutrons ainsi que le développement de nouvelles générations de détecteurs de surface.

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvée aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel.

Une large gamme des diffractomètres d'usage universel et spécialisé dans les poudres sont aujourd'hui disponibles, l'analyse des solides polycristallins commence généralement par l'enregistrement du spectre de diffraction.

Le modèle est alors examiné pour établir ou vérifier la composition de phase, la pureté, et la structure des matériaux nouvellement préparés.

L'application de la méthode de diffraction sur poudre a été grandement favorisée par les développements qui se sont produits dans un passé récent.

Le premier développement est opéré sur le mode d'enregistrement de l'intensité qui était analogique (film radiographique) et qui est devenu numérique, cette transition a eu pour conséquence numérique de l'intensité qui a eu comme conséquence l'amélioration de la précision et de la résolution des données.

Le deuxième développement est le travail réalisé par Rietveld, Young [1] et d'autres qui ont prouvé que les données de diffraction du profil de poudre peuvent être globalement utilisées dans la résolution et dans son amélioration.

Le troisième développement est la disponibilité des ordinateurs individuels qui fonctionnent non seulement comme contrôleurs d'instruments, mais qui fournissent également la puissance de calcul nécessaire à ce type de travail.

Le quatrième développement est l'invention et l'évolution rapide de l'Internet. Qui met en relation quasidirecte diverses sources et compétences de la cristallographie et aussi beaucoup plus aisément l'interconnexion de cette dernière avec plusieurs autres disciplines. Ces développements principaux ont eu comme conséquence des changements révolutionnaires qui ont ouvert de nouveaux horizons pour la technique de diffraction sur poudre.

Comme nous l'avons dit, l'apparition de la méthode de Rietveld en 1969 [2] a été un pas substantielle dans le domaine de la diffraction sur poudre, plus d'un millier de structures ont été affinées et plus d'une centaine ont été résolues à partir des seules données de diffraction sur des échantillons en poudre. Evidemment, ceci ne peut être mené à bien qu'avec l'introduction de moyens de synthèse au sein du laboratoire ainsi que de l'utilisation d'un appareillage d'enregistrement des données de diffraction.

Au plan des applications, un domaine privilégié de l'usage de la diffraction par les poudres à l'aide de sources conventionnelles de rayons X, est celui de l'étude des réactions de décomposition de solides à faible stabilité thermique, tels que les composés contenant des groupements nitrates, oxalates, phosphates etc....

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseur de phosphate mixte de Nickel-Manganèse à partir de la diffraction par les poudres. La littérature montre que la chimie des phosphates mixtes de cet élément est peu connue.

Après une description sur la cristallographie moderne des poudres (chapitre I), le travail s'articule autour des aspects suivants :

- Le chapitre II, exposera les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre.
- Le chapitre III est consacré aux quelques généralités sur les phosphates.
- Le chapitre IV comprendra successivement indexation, étude thermique et spectroscopique de la nouvelle variété de phosphate mixte de Nickel et de Manganèse $Ni Mn_2 (PO_4)_2 \cdot nH_2O$ à partir des données de la diffraction par la poudre.

Le cinquième chapitre est réservé à la synthèse et étude structurale de $\text{Co}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le dernier chapitre est relative à l'étude structurale au composé $\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

➤ Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale et les perspectives .

BIBLIOGRAPHIE

[1] R.A.Young, D.B.Wiles, J.Appl.Cryst., 15 (1982) 430.

[2] H. M.Rietveld, J.Appl.Cryst., 2 (1969) 65.

CHAPITRE I

*LA CRISTALLOGRAPHIE MODERNE
DES POUDRES*

1- INTRODUCTION

La majorité des substances solides pures sont cristallines [1]. Cependant, leurs cristaux se présentent sous plusieurs formes : monocristaux, polycristaux ou poudres.

L'échantillon qui est utilisée dans une expérience de diffraction de rayons X peut être une substance dévisés en très petites particules homogènes, une pièce de métal, de céramique ou de polymère.

Le terme poudre est définie par le nombre et la taille des particules individuelles qui la constituée (cristallites).ces derniers doivent être petits, de l'ordre de 10 micromètres ou même moins afin d'obtenir des mesures précises d'intensités diffractée par les rayons X, la poudre doit être constitué d'un grand nombre de cristallites aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phase non destructive.

Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau .elle permet également d'étudier les conditions de formations de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître les propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux .les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction de rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités collectés à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure [2].

2- ORIGINES DES DIAGRAMME DE DIFFRACTION PAR LA POUDRE

2.1-Les conditions géométriques de diffraction

Un solide polycristallin est un agrégat de grains constitués de cristallites généralement assimilés aux domaines de matière qui diffractent les rayons X de manière cohérente.d'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire hkl ne se produit que si la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (I-1)$$

où la distance réticulaire d des diffractants d'un réseau cristallin est reliée à l'angle 2θ entre le faisceau diffracté par les plans, λ étant la longueur d'onde du rayonnement et n l'ordre de diffraction. A chaque famille de plan (hkl) correspond un angle θ . D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la relation de Bragg est vérifiée. Dès lors un diagramme de diffraction devrait être une succession de pics de Dirac localisés aux angles 2θ . la loi de Bragg implique les conditions suivantes :

- Les dimensions du cristal sont considérées infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractants en position adjacente.
- Un ordre tridimensionnel parfait existe dans la structure du cristal.
- La source ponctuelle émet des rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ .

En pratique, ces conditions ne sont jamais vérifiées. L'élargissement du profil des raies de diffraction qui en résulte peut avoir pour origine:

- Des imperfections structurales au sein du réseau cristallin, par exemple :
 - des fautes d'empilement dans le cas des structures lamellaires, ainsi que des désordres linéaires et planaires.
 - des déformations de réseau, résultant de la présence de dislocations et de distorsions réticulaires.
- Des dimensions de cristallites très faibles, c'est-à-dire inférieures à un millier de longueurs d'onde, soit 1500 \AA pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. L'élargissement des raies de diffraction dû à cet effet de taille est inversement proportionnel à la taille des cristallites (équation de Scherrer).
- Des aberrations instrumentales ; elles ne sont jamais négligeables et influent sur la position et la forme des raies de diffraction.
- une longueur d'onde non strictement monochromatique. En effet, même lorsqu'un monochromateur est utilisé, celui-ci possède une bande passante $\Delta\lambda$ qui va contribuer à l'élargissement des raies de diffraction.

En traitant le diagramme de poudre, il est important de connaître les facteurs influençant la forme et la largeur de raies de diffraction. les raies de diffractions observées, $h(x)$, sont convoluées, d'un point de vue mathématique, de deux profils de nature différente : $f(x)$ représentatif des imperfections structurales propres à l'échantillon de $g(x)$, la fonction instrumentale. Cette relation mathématique qui relie ces trois fonctions de profile de raies est

donnée par :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y).g(x-y) dy \quad (I-2)$$

Où les variables x et y définissent la position angulaire de chaque point du profil et ont les mêmes dimensions que 2θ , ou $s(s=2\sin\theta/\lambda)$ si la variable réciproque est utilisée.

3- FONCTION DE PROFILE

3.1-- Contribution instrumentale

La fonction instrumentale $g(x)$ est la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence de faisceau, largeur de la fente d'analyse, etc.) ou physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon, etc. [3]

Il faut noter ici que la source de ces aberrations instrumentales diffère d'une technique de diffraction à l'autre (géométrie de Bragg-Brentano, Synchrotron, etc.). La fonction $g(x)$ dépend de l'angle de Bragg et la variation angulaire et de la largeur à mi-hauteur, FWHM (pour Full-Width at Half Maximum), des raies de diffraction est généralement représentée par : [4]

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (I-3)$$

Où U , V et W sont des constantes.

Cette fonction qui est convenable pour la modélisation des profils de diffraction des neutrons, n'est pas valide pour la diffraction des rayons X cause de la haute résolution des diffractomètres X.

Dans la diffraction des rayons X par la poudre, la forme des pics dépend de la nature de l'échantillon, qui implique l'observation des imperfections structurales de l'échantillon, dès lors la modélisation du profil de diffraction sera plus difficile. Plusieurs fonctions de profils ont été proposées pour appréhender ce problème [5]. Actuellement, la fonction la mieux adaptée est la fonction Pseudo-Voigt définie par l'expression :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta, \text{FWHM}) + (1-\eta)G(2\theta, \text{FWHM}) \quad (I-4)$$

Où **L** et **G** représentent les composantes lorentzienne et gaussienne. η le facteur de mélange entre des composantes.

$$G(2\theta) = \frac{2}{FWHM} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right] \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{FWHM} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right) \quad (I-5)$$

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi FWHM} \left[1 + \frac{4}{(FWHM)^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1} \quad (I-6)$$

Avec $2\theta_h$: la position de raie.

Le facteur de mélange peut en fait varier avec l'angle de diffraction 2θ et qui fournit la proportion du caractère Lorentzien et Gaussien, c'est-à-dire, η varie de 0 à 1 pour passer de l'expression d'une fonction de Gauss ($\eta=0$) à celle d'une fonction de Lorentz ($\eta=1$).

En raison de l'évolution angulaire différente des élargissements d'origine instrumentale et d'échantillon, il a été montré que les largeurs de composantes gaussienne et lorentzienne, varient en fait différemment avec l'angle de diffraction 2θ [6]. La composante Gaussienne présente une variation de type Caglioti modifiée :

$$(FWHM_L)^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + Z/\cos^2\theta \quad (I-6)$$

Alors que la largeur de la composante lorentzienne s'écrit :

$$FWHM_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta \quad (I-7)$$

Où U, W, Z, X et Y sont des paramètres à affiner.

3.2-- Contribution de l'échantillon au profile de diffraction

Comme nous avons mentionné ci-dessus, l'utilisation de diffractomètres de rayons X à haute résolution permet d'observer les élargissements de formes ou de largeurs de raies dûs à la microstructure de l'échantillon [7] qui est définie par :

- La taille finie T de diffraction cohérente à l'intérieur des cristallites.
- La distorsion ou la microdéformation.

Le premier effet d'élargissement est détaillé par Scherrer selon la relation [8] :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta)} \quad (I-7)$$

Où T est l'épaisseur du domaine de diffraction cohérente, K la constante de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites (constante sans dimensions, généralement proche de l'unité).

Le deuxième effet d'élargissement qui peut être produit par les défauts cristallins ou par les fluctuations locales de composition (solutions solides), est décrit par la relation suivante :

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan \theta \quad (I-7)$$

Où $\varepsilon = \Delta d/d$: paramètre de distorsion, et d : distance interéticulaire.

Selon les deux relations précédentes, on remarque que la variation de la largeur raies avec l'angle, qui est due à la distorsion, est plus importante que celle due à la taille du domaine cohérent de cristallites. Toutefois, ces deux effets peuvent être présents à la fois dans un même échantillon.

Afin de déterminer la morphologie des particules anisotropes, c'est-à-dire, la mesure de taille et de la distorsion des cristallites d'une manière anisotrope, il existe plusieurs méthodes, parmi lesquelles on cite :

- Le diagramme de williamson-hall ; méthode ancienne basée sur l'analyse des profiles de raies individuels et requièrent la détermination préalable de la largeur de chacune des raies du diagramme expérimental. Elle permet de détecter l'origine des élargissements (taille et/ou distorsion) et, le cas échéant, de mettre en évidence les effets d'anisotropie. L'expression générale utilisée dans cette méthode est :

$$\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (\text{I-7})$$

Où β ; la largeur intégrale et λ la longueur d'onde utilisée

La valeur à l'origine et la pente du graphe $\beta \cos(\theta)$ en fonction de $\sin(\theta)$ donnent respectivement la taille T et la déformation ε du réseau cristallin.

- Des méthodes récentes basées sur l'emploi des techniques d'affinement du profil global de diffraction. Les micro distorsions peuvent affecter les deux termes du profil, qui dérivent des expressions de la largeur des composantes gaussienne et lorentzienne, donc possèdent à priori deux composantes :

$$\varepsilon_G(\text{en}\%) = (\pi/1.8)[U-U_0]^{1/2} \quad (\text{I-7})$$

$$\varepsilon_L(\text{en}\%) = (\pi/1.8)[X-X_0]^{1/2} \quad (\text{I-7})$$

Où U_0 et X_0 dénotent les contributions instrumentales et spectrales à la largeur des raies.

D'autre part, la taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement lorentzien et/ou du dernier terme de la composante gaussienne :

$$T_L = \frac{180K\lambda}{\pi Y}$$

Où K ; constante de Scherrer et λ ; longueur d'onde utilisée.

On considère habituellement que les distorsions donnent un élargissement gaussien alors que les effets de taille de cristallites conduisent à des élargissements lorentziens, [9] hypothèse qui n'est généralement pas vérifiée [10]

3.3-- Paramètres définissant un profil de raies de diffraction

Les paramètres habituels qui caractérisent un profil de raie de diffraction des rayons X

sont :

- *La position* : caractérisée par l'angle $2\theta_{\max}$ repère angulaire de l'intensité maximum du profil. Le centre de gravité de la réflexion est, aussi parfois employé, et défini par ;

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

- *La largeur des pics de diffraction* peut être définie à l'aide des paramètres suivants :
 - i) La largeur à mi-hauteur FWHM qui correspond à l'intervalle angulaire à mi-hauteur de l'intensité maximum du pic. Elle est principalement utilisée dans la description de la résolution instrumentale ou pour une évaluation grossière de la taille des domaines de diffraction cohérente.
 - ii) La largeur intégrale β qui est équivalente à la largeur d'un rectangle de longueur I_{\max} et de la même surface que le pic de diffraction. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}}$$

- *L'aire relative des raies diffraction* qui est utilisée pour préciser la position et la nature des atomes dans la maille.
- *La forme des raies de diffraction* qui est affectée par les différentes contributions d'origine microstructurales et instrumentales.

3.4-- Recouvrement des pics de diffraction

Un diagramme de poudre est une représentation unidimensionnelle de la projection, par rotation, de l'ensemble des réseaux réciproques des cristallites. Cette compression engendre inévitablement le phénomène fondamental du recouvrement des raies de diffraction. A cet égard, il est intéressant d'évaluer le nombre de raies présentes dans un diagramme de diffraction. Ce nombre ne dépend que de la taille, de la symétrie de la maille élémentaire et de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Le nombre N de pics possibles jusqu'à un angle de diffraction θ est donné par l'expression [11].

$$N_{\text{poss}} = (32\pi/3) (v/\lambda^3) (\sin^3(\theta)/Z)$$

Où V est le volume de la maille et Z la multiplicité d'une réflexion générale.

Le nombre de raies possibles par degré est donné par la relation :

$$n = (4\pi^2/45) (v/\lambda^3) (\sin^2(\theta) \cos(\theta)/Z)$$

Evidemment, ce nombre augmente lorsque la symétrie du réseau diminue. Ce problème inhérent à tout diagramme de poudre est aggravé par les effets convolutés des aberrations instrumentales et d'éventuelles imperfections microstructurales. Dès lors, ce problème fondamental du recouvrement met en avant la nécessité d'une résolution instrumentale accrue et d'un traitement mathématique performant, c'est, capable de restituer de la façon la plus complète les composantes de Bragg.

4-Techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par poudre

L'obtention des grandeurs qui définissent un profil de raie de diffraction, ainsi que leurs relations avec les données structurales et microstructurales, reposent sur un traitement mathématique fondé sur l'ajustement (fitting) d'un modèle calculé au modèle observé. Cette méthode impose, en particulier, la connaissance de la forme des composants de Bragg contenues dans le diagramme de diffraction. En fait, les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre sont classées selon le but recherché. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes de décomposition d'un diagramme de poudre, dans lesquelles, aucune référence à un modèle structural n'est nécessaire :
 - Méthode d'ajustement individuel de pics.
 - Méthode de Pawley ou whole-pattern fitting.
- La méthode de Rietveld, qui impose la connaissance d'un modèle structural approximatif afin d'affiner les paramètres atomiques de la structure cristalline étudiée.

- pour les comparer, ces trois méthodes sont répertoriées, dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1) : les trois méthodes de modélisation d'un diagramme de diffraction

	Méthode d'ajustement individuel de pics	Méthode de Pawley (Whole-pattern fitting)	Méthode de Rietveld
Domaine d'analyse	Diagramme partiel	Diagramme complet	Diagramme complet
Connaissance à priori	aucune	Maille approximative	Maille et paramètres structuraux approchés
Modèle de profile	Paramètre indépendant	Paramètre indépendant	Fonction de paramètres structuraux
*aire du profile	Paramètre indépendant	Fonction de paramètres de maille	Fonction de paramètres de maille
*position du pic	Indépendant de l'angle dans le sous-domaine	Dépendant de l'angle	Dépendant de l'angle
*forme du profile			
Résultats d'analyse	Position de pic $2\theta_k$, largeur de pic H_k et intensité I_k	Paramètres de maille et intensité I_k	Paramètres de maille et paramètres structuraux
Application des résultats	Indexation de diagramme de poudre	Détermination de la structure (méthode ab initio)	Affinement de la structure

5- TECHNIQUE DE DECOMPOSITION DU DIAGRAMME DE POUDRE

Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressantes caractéristiques de la haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'information sur ordinateur. Les méthodes de composition ont pour objet de restituer, sans faire appel à un modèle structural, les paramètres de profil des composantes de Bragg, à savoir : la position angulaire $2\theta_i$, l'aire de la réflexion, les largeurs FWHM et β , l'intensité maximale et la forme du profil. Ces grandeurs sont restituées après

utilisation du programme PROFILE, élaboré par société SOCABIM et distribué antérieurement par SIEMENS (maintenant Brucker).

5.1-- fondements théoriques

5.1-1-- Fonction d'ajustement (Fitting)

Pour modéliser le profil du diagramme de poudre observé, la distribution de l'intensité calculée y_i , à chaque pas i , peut être exprimé par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=K1}^{Kn} I_k \Omega_{ik} \quad (\text{II-1})$$

ou y_{bi} intensité du fond continu au pas de mesure i .

5.1-2-- Intensité intégrée

L'équation (II-1) est généralement utilisée comme fonction d'ajustement individuel des pics et la méthode de Pawley les intensités I_k dans l'équation (II-1) varient indépendamment au cours de l'ajustement par moindres carrés. Cependant, plusieurs problèmes apparaissent lors de cette opération :

- Le chevauchement des réflexions dans un domaine très étroit induit des perturbations au niveau de la matrice lors de l'affinement par moindres carrés.
- La matrice devient singulière quand les réflexions ont la même position de réflexion de Bragg (chevauchement total). Ces réflexions sont considérées comme une seule réflexion, dès lors, un seul paramètre variable est attribué dans l'ajustement par moindres carrés.

5.1-3-- position des pics*

La caractéristique essentielle la méthode de Pawley, comparativement à la méthode d'ajustement individuelle, est que les positions des pics sont en contrainte avec les paramètres de la maille. La position θ_k de la réflexion de Bragg hkl à partir des paramètres du réseau réciproque a^* , b^* , c^* , α^* , β^* et γ^* par :

$$\theta_k = 2 \sin^{-1}(\lambda d^* hkl / 2) \quad (\text{II-2})$$

$$d_{hkl}^* = \left[h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \right]^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

Où λ la longueur d'onde utilisée

La décomposition du diagramme avec contrainte de position de pics par la méthode de Pawley est beaucoup plus puissante dans la procédure de moindres carrés que dans celle de l'ajustement individuel de profil sans contrainte des positions de pics.

5.1-4-- Fonction de profil

Une fonction de profil avec une faible approximation au profil de diffraction observé conduit à des valeurs de paramètres dérivés moins précis, et de même, à une divergence de paramètres dans les cycles de moindres carrés. Ce problème s'amplifie davantage dans la méthode de l'ajustement individuel des pics.

Les fonctions analytiques $G(\chi)$ les plus utilisées sont consignées dans le tableau (II -2)

La fonction de Pseudo-Voigt a été introduite par Wertheim et *al.* [11]. Elle ne correspond plus à une convolution mais à une sommation des composantes Lorentzienne et Gaussienne, avec un facteur de mélange η . Ce paramètre de forme compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne.

Tableau (II -2) : Les fonctions analytiques les plus utilisées dans la modélisation d'un profil de raie de diffraction.

Fonction	Symbole	Expression analytique	Paramètres ajustables	Remarques
Gauss	G	$G(0)\exp(\pi x^2/\beta_G^2)$	$2\theta_0, \beta_G$	$\varphi_G=2\omega_G/\beta_G=2(\ln 2 \pi)^{1/2}$
$\frac{1}{\left[1+\frac{2-1}{\omega}\right]}$ Cauchy-Lorentz	L	$G(0)\frac{1}{1+\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^2}$	$2\theta_0, \beta_L$	$\varphi_L=2\omega_G/\beta_G=2/\pi$
Pearson VII	PVII	$G(0) \int_0^1$	$2\theta_0,$ $2\omega,$ m	$m=1 : L$ $m \rightarrow \infty (m > 5) : G$ $m < 1 : \text{'super-Lorentzienne'}$
Voigt	V	$G(0)[L*G]$ $=G(0)\int_0^1 L(y)G(x-y)dy$	$2\theta_0,$ β_G β_L	$\varphi_V=2\omega_V/\beta_V$ $\varphi_L < \varphi_V < \varphi_G$
Pseudo-Voigt	p-V	$G(0)[\eta L-(1-\eta)G]$	$2\theta_0,$ β_G β_L, η	$\eta=0 : G$ $\eta=0 : L$ $\eta > 1 : \text{'super-Lorentzienne'}$

5.2-- Méthode de l'ajustement individuel des pics

Cette technique d'analyse est appliquée lorsqu'on manque d'informations cristallographiques sur un échantillon

Le choix d'une fonction mathématique pour décrire chaque profil individuel du diagramme de diffraction, même s'il n'y pas de justification théorique, est la seule contrainte imposée dans cette méthode. Afin de simplifier l'analyse, le diagramme est découpé en sous domaines traités séparément à l'aide d'une fonction mathématique adaptée. Cependant, la décomposition du diagramme devient difficile pour les faibles et larges réflexions et celles qui chevauchent. Dès

lors, plus de contraintes sont nécessaires dans la procédure de moindres carrés. Seul l'utilisateur du diagramme de traitement peut juger si une contrainte est nécessaire pour un profilé donné, sinon on utilise la méthode « essais et erreurs », l'essentiel est d'obtenir des résultats qui ont un sens physique plutôt que de minimiser le résidu, qui est définie par ;

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II-4})$$

Où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est le pondération de l'intensité observée en $i^{\text{ème}}$ pas de mesure et σ_i^2 sa variance.

y_i ; l'intensité observée en $i^{\text{ème}}$ pas de mesure .

y_{ci} ; L'intensité calculée en $i^{\text{ème}}$ pas de mesure.

Le résultat de cette méthode est une longue liste de paramètres affinée intensité (2θ , intégré, largeur et forme de profilé) pour chacune des raies significatives dans le diagramme. Pour un échantillon pur et totalement inconnu, l'étape suivante consiste à déterminer les paramètres de maille en utilisant un programme d'indexation automatique.

* Méthode de pawley

La méthode de pawley [12] constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'information du diagramme de diffraction d'échantillons dont on ne connaît que les paramètres de maille approximatifs mais sans référence à un modèle structural (les positions atomiques).

En fait, les paramètres de maille approximatifs d'une structure inconnue peuvent être, dans la plus part des cas, trouvés facilement à partir de base de données cristallographiques comme (Powder Diffraction File) de JCPDS-ICDD ou de (Structure Reports), et dans le reste des cas, on se base sur les programmes d'indexation de diagrammes de poudre.

Dans cette approche, toutes les réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approximatifs et du groupe d'espace, puis les intensités correspondantes sont affinées par moindres carrés en même temps que les paramètres du réseau et de la fonction de profilé. La dépendance angulaire de la largeur des raies est généralement décrite par une relation de type caglioti (relation (I -4) du chapitre I) ou dérivée (relation (I-8) et (I- 9) du chapitre I). Cette méthode présente un défaut majeur, les intensités intégrées sont incluses dans l'affinement par moindres carrés, ce qui conduit à des instabilités de

convergence. Un algorithme plus efficace a été proposé pour calculer par itération les intensités intégrées [13].

Cette méthode qui est initialement proposé pour l'affinement des paramètres de maille et l'établissement d'une liste d'intensités indexées, est un peu plus précise que celle de l'ajustement individuel des pics. La méthode de pawley est aussi appliquée dans le domaine de sciences des matériaux, et convient aux analyses de routine qui sont les mesures de paramètres de maille et/ou l'analyse microstructurale. En outre, cette méthode est puissante pour fournir les facteurs [14] de structure pour la méthode de patterson ou les méthodes directes dans la démarche de détermination ab initio d'une structure inconnue à partir des seules données de diffraction de poudre. Par conséquent elle complète la méthode de Rietveld comme technique combinée pour l'affinement et la résolution structure. Elle peut également constituer le point de départ d'un affinement de structure d'une façon analogue à celle employée pour les monocristaux «Two – stage method » [15].

6-METHODE DE RIETVELD

6.1-- Principe de la méthode

Cette méthode fut élaborée par H. M. Rietveld [16] [17], elle est conçue pour l'affinement de structure à partir d'un modèle (les positions atomiques) totalement ou partiellement. Elle est considérée comme la procédure la plus efficace dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres

En fait, la puissance de cette méthode réside dans le fait qu'elle considère chaque point comme une observation.

La méthode de Rietveld repose sur une confrontation des données expérimentales au diagramme calculé sur la base d'un modèle structural et d'un modèle «non-structural », prenant en considération les contributions des raies individuelles en termes de fonction analytiques (voir tableau II-2) , c'est à dire , le diagramme de diffraction expérimental est ajusté en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales , les paramètre structuraux et microstructuraux de l'échantillon (voir les paragraphes I .3.1 et I.3.2 du chapitre I).

Une parfaite définition du principe de l'affinement par la méthode de Rietveld fut introduite à l'aide de la notion de *feedback* [18], qui précise que la convergence de la solution se fait par une relation de cause à effet circulaire entre une amélioration dans la connaissance du

modèle structural et une meilleure attribution des intensités observées aux réflexions individuelles de Bragg. Au cours de l'affinement, la quantité minimisée est donnée par l'expression II-24.

Les intensités calculées sont déterminées en chaque point et celle de fond continu à l'aide de l'équation suivante :

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_{k=1}^K M_k L p_k p_k A |F_k|^2 \Omega_{ik} \quad (\text{II-5})$$

- où
- y_{bi} : l'intensité du fond continu à $i^{\text{ème}}$ pas de mesure.
 - S : le facteur d'échelle.
 - M_k : le facteur de multiplicité de la $K^{\text{ième}}$ réflexion.
 - $L p_k$: le facteur de Lorentz polarisation.
 - P_k : facteur d'orientation préférentielle
 - A : le facteur d'absorption.
 - F_k : le facteur de structure
 - Ω_{ik} : la fonction de profile

6.2-- Les paramètres de l'affinement structural

Généralement, les paramètres d'affinement structural dans la méthode Rietveld sont classés en deux groupes, ces paramètres peuvent varier simultanément au cours de l'affinement :

- Les paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux définissent le contenu de l'unité asymétrique :

- Le facteur de l'échelles et le facteur d'agitation thermique global B
- Les paramètres pour chaque atome j (coordonnée (x_j, y_j, z_j) , facteur d'agitation thermique isotrope B_j ou anisotrope B_{jj} et le taux d'occupation N_j) sont modélisés à l'aide du facteur du structure ;

$$F_k = \sum_j N_j F_j f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \exp \left[-M_j \right] \quad (\text{II-6})$$

- Où
- h, k et l sont les indices de Miller
 - F_j facteur de diffusion de l'atome j

$$M_j = 8\pi^2 \bar{U}_s^2 \sin^2(\Theta) / \lambda^2 \quad (\text{II-7})$$

θ est l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde utilisée

\bar{U}_s^2 le déplacement moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction

Où
$$B_j = 8\pi^2 \bar{U}_s^2 \quad (\text{II-8})$$

- Les paramètres du modèle « non-structural »

a- Correction du fond continu

Plusieurs procédés sont proposés pour modéliser le fond continu, parmi lesquels, une fonction analytique dite phénoménologique définie par :

$$y_{bi} = \sum_{k=0}^5 B_m [(2\theta_i / \text{BKPOS}) - 1]^m \quad (\text{II.9})$$

Où BKPOS est l'origine spécifiée par l'utilisateur au cours de l'affinement.

b- Correction de Lorentz-polarisation

Le facteur de Lorentz-polarisation L_p est donné par la relation suivante [19] :

$$L_p = (1 - K + K \cdot \text{CTHM} \cos(\theta)^2) / 2(\sin\theta)^2 \cdot \cos\theta \quad (\text{II.10})$$

Où K désigne la fraction de la contribution du cristal parfait

Avec
$$\text{CTHM} = \cos(2\theta_m)^2 \quad (\text{II.11})$$

c- Correction de l'asymétrie des pics de diffraction

Généralement, les pics de diffraction mesurés à bas angles (2θ) en montage à longueur d'onde fixe présente une certaine asymétrie et au cours de l'affinement de profil, l'intensité est multipliée à chaque pas de mesure par un facteur d'asymétrie A [20].

$$A = 1 + \left[P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z) \right] / \text{tg}\theta_k + \left[P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z) \right] / \text{tg}\theta_k \quad (\text{II.12})$$

P_1, P_2, P_3 et P_4 : paramètre à affiner

$$Z = (2\theta_i + 2\theta_k - \text{shift}) / \text{FWHM} \quad (\text{II.13})$$

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2) \quad (\text{II.14})$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3) F_a(z) \quad (\text{II.15})$$

d- Correction de l'orientation préférentielle

L'orientation préférentielle apparaît lorsqu'il y a une forte tendance d'orientation des cristallites dans l'échantillon selon une direction ou suivant un ensemble de directions par rapport aux autres directions. Elle produit des distorsions systématiques des intensités de réflexions et peut être modélisée à l'aide d'une fonction mathématique. Plusieurs approches théoriques sont proposées [21] [22]. Dont la plus récente est [23] :

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_k + (1/G) + \sin^2 \alpha_k \right)^{-3/2} \quad (\text{II.16})$$

Où G_1 est un paramètre à affiner *

α_k représente l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites. (Échantillon plan)

Il faut noter ici que peu de diagrammes de diffraction ne présentent aucun des effets d'orientation préférentielle [24] [25].

e- Correction de déplacement systématique de pics de diffraction

(i) Correction de décentrement d'échantillon

Le décentrement de l'échantillon constitue une source majeure d'erreurs sur les positions des raies de diffraction. Cette erreur est donnée (en radians) par la relation [26] :

$$\Delta (2\theta) = -2 SR^{-1} \cos \theta \quad (\text{II.17})$$

Où S désigne le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

R est le rayon du cercle goniométrique.

Le paramètre affiné est alors $(-2SR^{-1})$

(ii) Correction de la transparence d'échantillon

La transparence de l'échantillon conduit à une autre source d'erreur sur les positions des pics de diffraction, leurs erreurs sont données (en radians) par l'expression suivante [27] :

$$\Delta (2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin 2\theta \quad (\text{II.18})$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire

Donc le paramètre à affiner est $(\mu R)^{-1}$.

6.3-- Les critères de convergence

Le degré de convergence d'un affinement entre le profil des intensités observées et le profil des intensités calculées se mesure à l'aide de plusieurs facteurs qui sont [28] :

* Les facteurs d'accord de structure :

$$R_B = \frac{\sum |I_k - I_{kcal}|}{\sum I_k} \quad (\text{II.20})$$

$$R_F = \frac{\sum |I_{k1/2} - I_{kcal1/2}|}{\sum I_{k1/2}} \quad (\text{II.21})$$

* Les facteurs d'accord de profil:

$$R_p = \frac{\sum (Y_i - Y_{ci})}{\sum Y_i} \quad (\text{II.22})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum W_i Y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

$$\text{GoF} = \left[\frac{\sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2}{N - P - C} \right]^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

Où N est le nombre d'informations utilisées

P est le nombre de paramètres affinés

C est le nombre de contraintes appliquées

La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en absence d'erreurs systématique : $R_{exp} = R_{wp} / \text{GoF}$

Le calcul intermédiaire des liaisons interatomiques apparaît aussi comme un moyen de suivre l'évolution du processus car il permet de déceler les faux minima au cours d'un affinement.

6.4-- *Ecart-type dans la méthode de Rietveld*

Lorsque la valeur du GoF atteint son minimum au cours d'un affinement, l'écart-type σ_j associé au $j^{\text{ième}}$ paramètre affiné et aussi minimisé et sa valeur est définie par : M_{jj}^{-1} Où sont les éléments diagonaux de la matrice inverse de l'équation normale.

Cependant, il existe quelques sources d'erreurs systématiques qui ne sont pas tenues en compte dans le calcul de σ_j , ces sources sont :

- L'orientation préférentielle
- Le fond continu

- L'élargissement anisotropie de profils des réflexions
- La forme de profil
- L'absorption
- Le décentrement de l'échantillon
- La transparence de l'échantillon
- L'extinction
- Le décalage de zéro du détecteur
- La granulométrie
- L'instabilité du faisceau incident
- L'instabilité électrique et mécanique du diffractomètre

7-L'IMPACT DE LA METHODE DE RIETVELD SUR LA CRISTALLOGRAPHIE MODERNE

à ses débuts la méthode de Rietveld a été ignorée par la communauté cristallographique et on a assisté quelques années plus tard à un retentissement médiatique et une utilisation à grande envergure.

La diffraction de rayons X par les poudres a suivi une évolution exponentielle au cours de la dernière, et cela est la conséquence du progrès dans la méthodologie l'instrumentation en plus de la puissance et la disponibilité des ordinateurs [29].

Parallèlement à ce développement de la technique des poudres, la méthode de Rietveld est largement reconnue d'être la seule technique valable pour l'extraction des informations structurales détaillées à partir de données de la diffraction des RX ou de neutrons par la poudre. Cette particularité lui permet :

- D'affiner les structures cristalline en se basant sur un modèle structural connu (les Positions atomiques), surtout pour les matériaux qui ne peuvent être obtenus que sous forme de poudre, allant, quelque fois jusqu'à surmonter la technique du monocristal. A ce propos, des milliers des structures des structures ont été résolues en utilisant la méthode de Rietveld.
- De fournir des estimations très précises au cours de l'analyse quantitative des phases [30].

- De devenir indispensable dans plusieurs branches des sciences des matériaux (dont l'intérêt est porté surtout sur les paramètres de la maille , la texture , la microdéformation , les défauts ponctuels , la taille de cristallites , etc. .)
- D'être une étape cruciale dans la méthode de la détermination de structure *ab initio* à partir de données de la diffraction de poudre. Rappelons ici que des centaines de structures ont été résolus par le biais de cette méthode [31].

8-RESOLUTION STRUCTURALE *ab initio* A PARTIR DES DONNEES DE DIFFRACTION PAR POUUDRE

8.1-- Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon semble être l'un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductible et de bonne qualité. Car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [32] :

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.
- Le fond continu.

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction de rayons X, il peut arriver que l'on désire protéger son échantillon lorsque celui-ci n'est pas stable à l'air (hygroscopique, oxydable...etc.), il faut si possible avoir un produit monophasé pour éviter la superposition des raies de diffraction avec les de des phases parasites, on préfère aussi travailler avec le maximum de poudre pour avoir au moins un millimètre d'épaisseur analysable.

Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre 10 et 50 μm et la surface de l'échantillon doivent être homogène et fine par l'utilisation des broyeurs pour passer d'un matériau granuleux à une poudre plus fine possible puis on fait le tamisage pour obtenir des grains de taille comprise entre 5 μm et 10 μm .

8.2-- L'enregistrement des données de diffraction

Un diagramme de poudre fournit un nombre de donnée de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et utilisation de radiation de radiation X strictement monochromatique sont recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0.02 (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique .A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayons X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme.

8.3-- Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF commercialisée par ICDD [33] peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure pour l'affinement.

8.4-- Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimension de la maille unitaire et les indices de Miller hkl de chaque réflexion .D'un point de vue chimique, l'indexation d'un diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de résolution structurale *ab initio* contrairement aux données du monocristal, ou les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque sur une direction radiale. L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs d_{hkl}^* le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale Q_{hkl} suivante, exprimé en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

$$Q_{hkl} = d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2hlc^*a^* + 2hka^*b^*$$

*

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër [34]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

- La méthode de Runge-Ito-de Wolff [35-37], fondé sur l'existence de relations particulières dans l'espace réciproque. Le premier programme (ITO15 est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [38].il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.

- La méthode de Werner [39] fondée sur la permutation indices de Miller des premières raies du diagramme. il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais-erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [40].

La méthode dichotomique fondé sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivies d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives, cette méthode exhaustive a été développé par Louër et Louër [41] utilisant le programme DICVOL91 écrit par Boultif et Louër [42]. Dans ce mémoire c'est le DICVOL04 [43] qui a été utilisé, c'est la version la plus récente.

Lors de l'indexation avec le programme DICVOL04 [43], les premières raies du programme, pour lesquelles une erreur de $0,03(2\theta)$ est imposée, sont considérées. La fiabilité du résultat obtenu est jugée à partir des facteurs de qualité M_N (Smith et Snyder) [44] dont les expressions sont les suivantes :

$$M_N = \frac{Q_n}{2\langle\Delta Q\rangle N_{poss}} \quad (II.26)$$

$$F_N = \frac{N}{\langle\Delta(2\theta)\rangle N_{poss}} \quad (II.27)$$

Où Q_n est la valeur de $Q (=1/d^2)$ pour la $N^{ième}$ raies observée, N_{poss} le nombre de raies théorique possibles jusqu'à la $N^{ième}$ observée, $\langle\Delta Q\rangle$ et $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ respectivement l'écart absolu moyen entre Q_{obs} et Q_{calc} et entre $2\theta_{obs}$ et $2\theta_{calc}$. la probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des vecteurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart moyen solution $\langle\Delta(2\theta)\rangle$ illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur F_N sera noté

*

$$F_N = \text{valeur}(\langle\Delta(2\theta)\rangle; N_{poss})$$

Les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualité étaient supérieures à vingt.

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS*AIDS83 [45] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes

d'espaces possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. La consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) [46] permet ensuite de détecter l'existence éventuelle d'un composé isostructural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

8.5-- Extraction des composantes de Bragg

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [47]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés $|F_{\text{obs}}|$. Cette opération s'effectue avec l'option ' *pattern machining*' du programme FULLPROF [48], lequel est introduit dans le logiciel WinPLOTR [49]. Le programme EXTRA [50] inclut en plus des critères de largeur et de proximité de raies de diffraction lors de la procédure d'extraction [51], ce qui permet de quantifier approximativement le nombre de réflexions statistiquement indépendantes.

8.6-- Détermination d'un modèle structural

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale utilisée avec des données du monocristal. Les méthodes directes et la fonction de Patterson permettent de trouver, au moins, les atomes lourds. Le modèle structural est ensuite complété par des synthèses de Fourier différence et des cycles d'affinement. Les logiciels utilisés dans le présent travail ont donc été des programmes destinés à la résolution structurale à partir des données de monocristaux, SHELXS-97 et SHELXL-97 [52], mais également les programmes adaptés aux poudres, SIRPOW.92 [53] et sa version récente EXPO [54].

8.7--Affinement par la méthode de Rietveld

Cette étape consiste, après avoir choisi la fonction analytique $G(x)$ la plus appropriée, à affiner successivement les paramètres structuraux.

Toutes les variables sont ensuite libérées afin d'obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle calculé. L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, dans ce travail, à l'aide du programme FULLPROF. Enfin, les présentations graphiques ont été effectuées à l'aide des logiciels DIAMOND (Cristal Impact) et Powder Cell [55].

9- CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de modélisation d'un diagramme de poudre, sa décomposition ainsi que la méthode de Rietveld. La première méthode est généralement appliquée afin d'obtenir des paramètres de maille précis, avant d'affiner la structure par la méthode de Rietveld. La dernière méthode nécessite un modèle structural approché (les coordonnées atomiques)

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

Le développement des outils étudiant la structure et les dynamiques des molécules inorganique est en pleine croissance. Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et caractérisation des molécules. La spectroscopie d'émission Fluorescence X, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec des champs magnétiques élevés et les nouvelles sources de rayonnement (les sources à neutrons, les synchrotrons) sont très utilisées dans les investigations sur ces molécules. Selon les expériences que l'on doit réaliser, on s'orientera vers une technique bien précise, l'objet de cette partie n'est pas de discuter sur la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques de choix.

I -- LA DIFFRACTION

La cristallographie est par excellence la méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises et indélébiles sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumis à des transformées de fourrier et des itérations d'affinement par moindres carrée jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé.

La diffraction des rayons X est basée sur la modification de la direction de propagation du rayonnement incident par un cristal. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastiques seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ (figure-1).

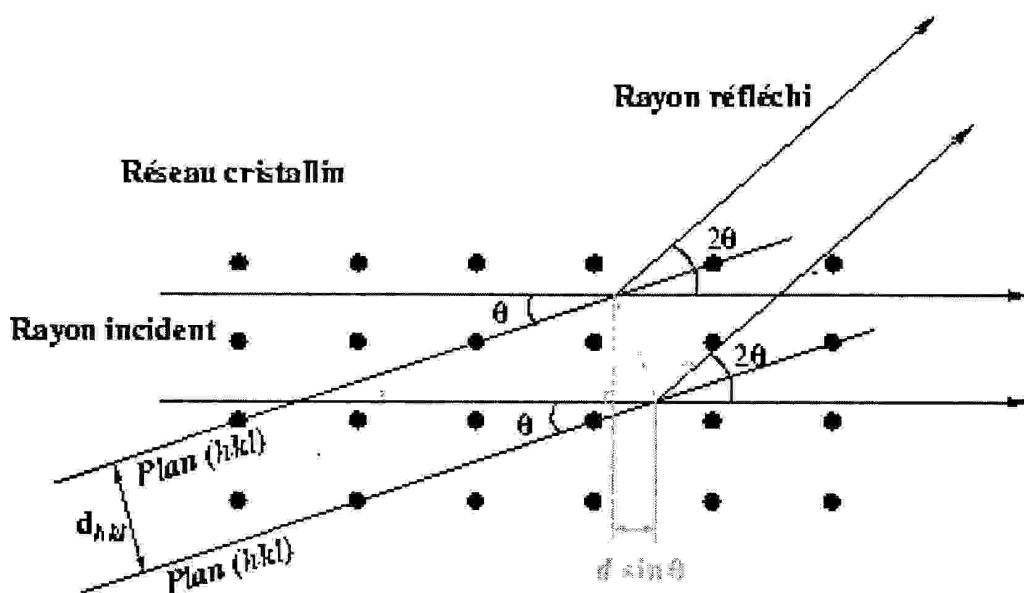


Figure-1. Schéma de Diffraction

Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda \leq 2d$. Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

Cette méthode d'analyse a permis de déterminer les structures tridimensionnelles de molécules organométalliques telles que les $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et d'en établir les mécanismes d'action par la suite. Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés hybrides.

L'enregistrement des intensités s'est effectué sur un diffractomètre automatique Kappa CCD Mach 3 utilisant la radiation monochromatique K_α de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). (Figure-2)

Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés hybrides

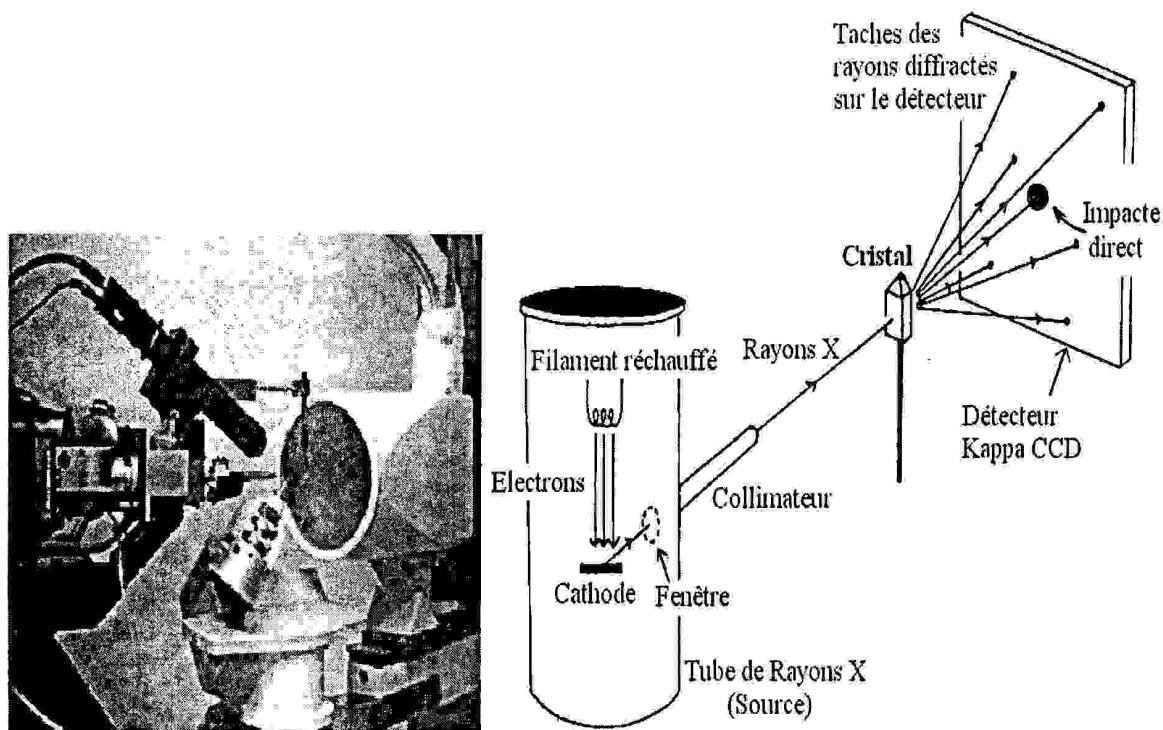


Figure-2. Diffractomètre Kappa avec détecteur CCD.

L'avènement des détecteurs bidimensionnels a permis à la cristallographie de faire un saut qualitatif et quantitatif, en effet, les temps de mesure jadis très lent sont écourtés d'une manière spectaculaire, quelques minutes suffisent pour enregistrer une structure dont la collecte des données demande des journées sinon des semaines avec les détecteurs ponctuels. L'enregistrement se fait plan par plan (CCD) au lieu de tache par tache (Figure-3-) Ce facteur temps a fait que un nombre de structures résolues est en croissance exponentielle depuis l'utilisation de ce type de détecteurs.

La collecte des données avec un détecteur bidimensionnel est indépendante de tout facteur géométrique concernant le composé étudié, et le balayage utilisé est simple. Alors qu'avec les détecteurs ponctuels il est primordial de déterminer la maille, en déduire le réseau réciproque et calculer une matrice d'orientation qui servira à piloter les quatre cercles du diffractomètre pour ramener chaque plan hkl en position de diffraction, si la maille déterminée est incorrecte, la matrice l'est aussi et le pilote automatique des cercles va permettre d'enregistrer des intensités ne correspondant pas à des hkl entiers d'où l'impossibilité de résoudre par la suite la structure en question et ce qui explique le nombre considérable de structures enregistrées qui gisent sans solution dans les tiroirs des cristallographes.

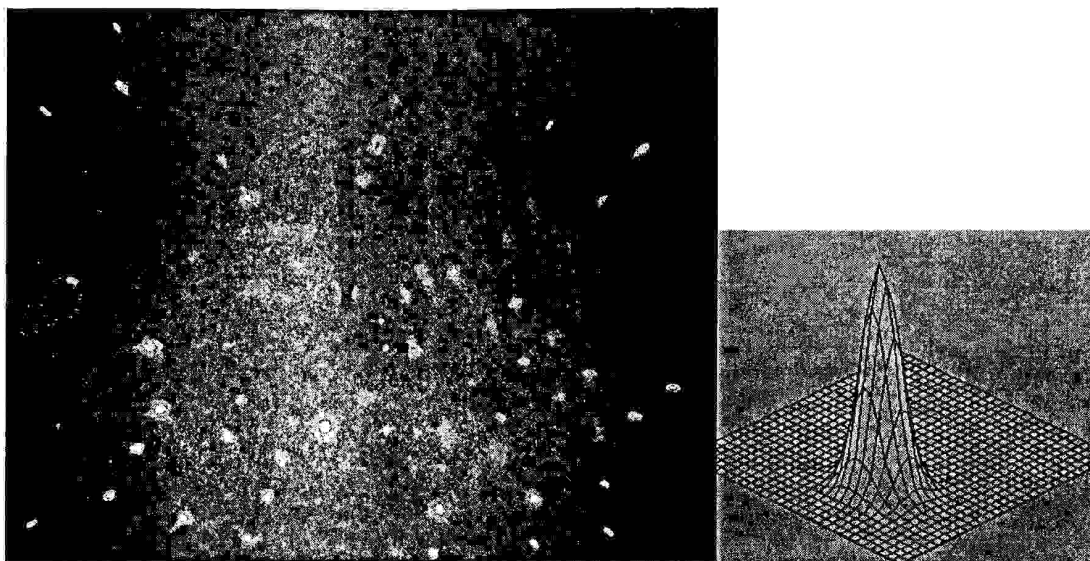


Figure-3. Image obtenue avec un détecteur bidimensionnel.

Le traitement des données collectées est effectué à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WINGX [56]. (Figure -4)

Le modèle structurale du composé $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été résolu par le programme SHELXS. L'affinement final des structures en utilisant le programme SHELXL97 [57] conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R et pondéré Rw minimum avec une estimée correcte de la variance (GOF), exprimés par les relations suivantes.

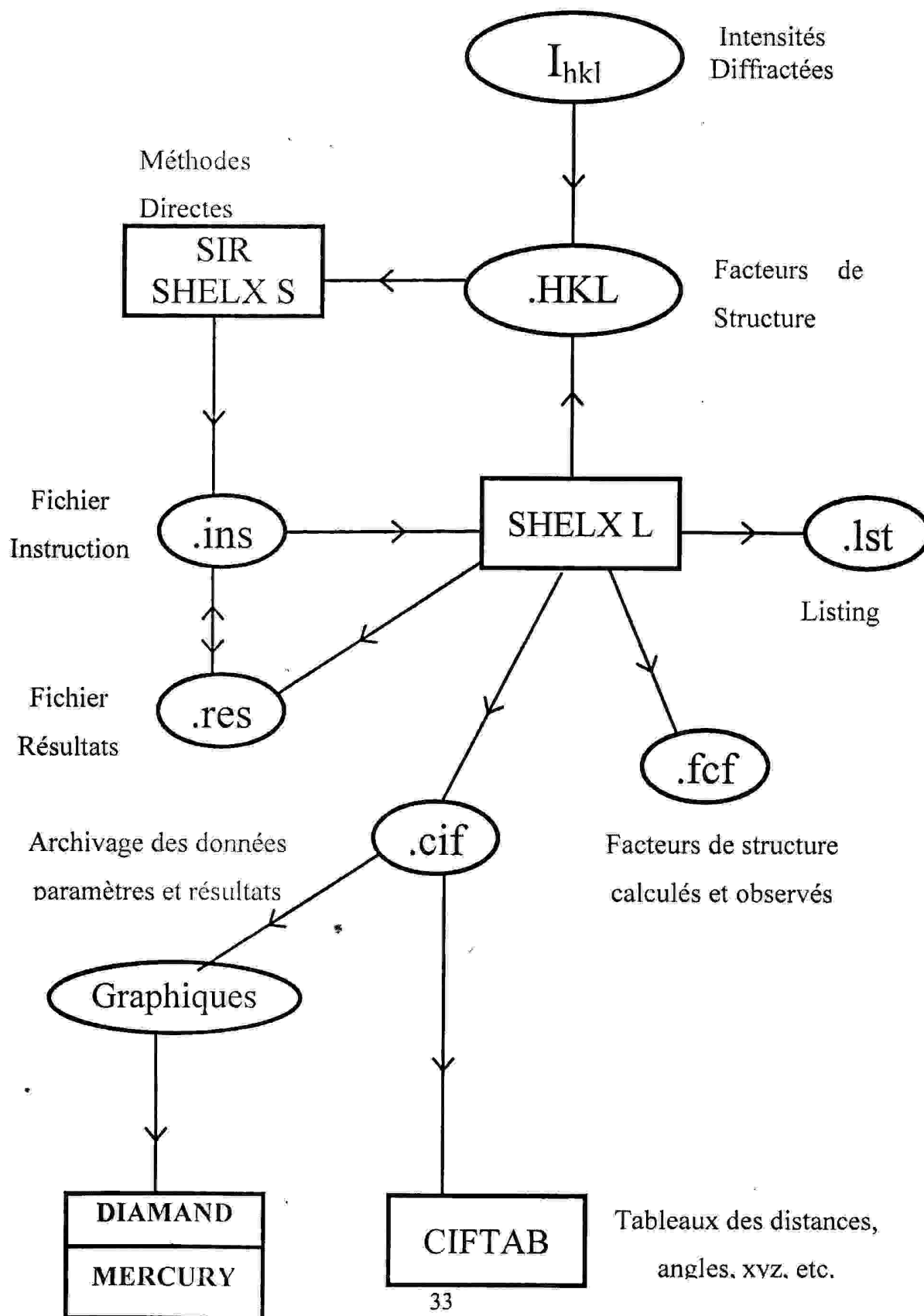
$$wR2 = \Sigma [w (Fo^2 - Fc^2)^2] / \Sigma [w (Fo^2)^2] }^{1/2} .$$

$$R 1 = \Sigma | | Fo | - | Fc | | / \Sigma | Fo | .$$

$$\text{G.O.F.} = S = \{ \Sigma [w (Fo^2 - Fc^2)^2] / (n-p) \}^{1/2} .$$

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques a été élaborée par différents programmes informatiques; Diamand et Mercury sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective de la molécule.

Figure-3: Organigramme général de Détermination Structurale par WinGX.



CHAPITRE III

GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

1- INTRODUCTION

Le phosphore est un élément largement répandu dans la nature, il représente 0,12% des constituants de la croûte terrestre. On le rencontre dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme des combinaisons complexes avec la matière azotée du sol, il existe aussi dans la nature à l'état combiné dans un grand nombre de minéraux (fluorophosphates et phosphates).

Les phosphates sont composés de phosphore et d'oxygène, ils sont souvent combinés avec d'autres éléments tels que le sodium, le calcium et le potassium. ils jouent un rôle essentiel dans beaucoup de processus vitaux, ils servent de nourriture à tout l'écosystème. Il intervient également dans le métabolisme des êtres humains, l'acide adénosine triphosphate étant l'argent transportant l'énergie au niveau des cellules dans les détergents, par exemple, le tripolyphosphate de sodium est très utilisé.

2- DEFINITION

L'ion phosphate (PO_4^{3-}), est un groupement constitué par un atome de phosphore et quatre atomes d'oxygènes, possédant trois charges négatives.

Les phosphates sont les sels résultants de l'attaque d'une base par l'acide phosphorique. Ils jouent un rôle très important dans le métabolisme cellulaire ; ils interviennent dans le transfert de l'énergie. lorsqu'une molécule de sucre est dégradée elle produit de l'énergie sous forme de molécules d'ATP (adénosine triphosphate) utilisée par une protéine en besoin d'énergie.

3- LES SOURCES DE PHOSPHATES

Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement des viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcooliques, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite ($\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$).

Le plus importantes mines sont situées en Afrique du nord (Algérie et Maroc), en Floride, dans certaines îles du pacifique et de la péninsule de kola, ainsi qu'en les républiques soviétiques. Ces phosphates minéraux ont une utilisation directe très limitée comme engrais à cause de leur très faible solubilité. Il est donc nécessaire de modifier la structure de ces cristaux avant de les utiliser comme engrais, ceci est fait soit par un traitement chimique ou thermique.

4- LES APPLICCATIONS

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel.

4.1-- La biologie

- Les phosphates sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- (P_2O_5) constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières ; par exemples les salmonelles pour la volaille et *escerishiacoli* pour les viandes.
- Des tests sur les laves vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

4.2-- L'écologie et l'hydraulique

- Les cycles de phosphates existent dans notre écosystème depuis des millions d'années.
- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre. Il faut savoir qu'une livre (453g) de phosphate fixe 770 livres de dioxyde de carbone dans les conditions normales de température et de pression.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb, c'est un procédé qui permet son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.
- Il existe actuellement des stations d'épurations d'eaux résiduelles qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.

- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste est attribué aux déchets humains et animaux.

Les phosphates sont une source de nourriture d'organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

4.3--L'alimentation

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer ; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

4.4--L'industrie

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents. Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau).

Lorsqu'on dépose de l'eau sur un tissu, il ne s'imprègne pas et nous observons des gouttelettes à sa surface. Il existe donc une force à l'intérieur de ces dernières qui les empêchent de mouiller le tissu : c'est la tension de surface.

Les tensioactifs sont des agents constitués essentiellement de phosphates et qui ont pour fonction d'abaisser cette tension de surface, ainsi le détergent aide à mouiller et détacher la saleté du tissu ; d'où son action détersive.

5-ETAT ACTUEL DE CLASSIFICATION DES ANIONS PHOSPHORIQUES

Les phosphates se divisent en deux catégories principales : les phosphates non condensés ou *monophosphates* et les phosphates condensés. Les premiers sont caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre PO_4 isolé, tandis que dans les seconds les anions renferment les liaisons P-O-P. Le processus de condensation qui conduit à ce deuxième type d'anions sont très variés et conduisent à quatre classes principales d'anions condensés :

- Les oligophosphates,
- Les polyphosphates à chaînes définies,
- Les cyclophosphates,
- Les ultraphosphates,

Nous définissons très brièvement ces différents types d'anions :

5.1- Les oligophosphates

Sont caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres PO_4 , la formule générale décrivant ces anions est $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, un exemple en est donné dans la figure III.1.

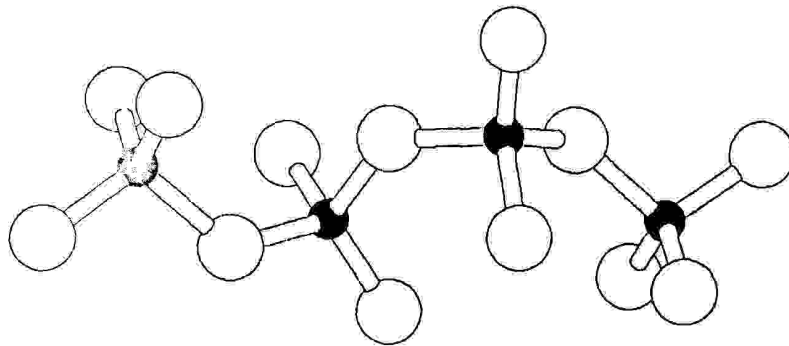


Figure III.1 : Représentation perspective du groupement anionique P_4O_{13} tel qu'il est observé dans, les cercles noirs figurent les atomes de phosphore, les cercles vides les atomes d'oxygènes

De plus des anions oligophosphates ramifiés sont connus, La figure III.2 en donne un exemple,

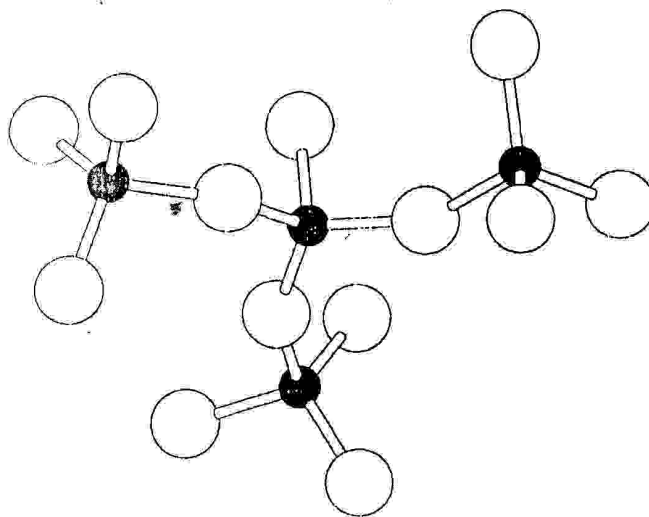


Figure III.2 : L'anion $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{-6}$ ramifié tel qu'il est observé dans $\text{V}_3\text{SiP}_5\text{O}_{19}$

Les conventions de dessin sont identiques à celles de la figure III.1.

Tableau III.1: Nomenclature utilisée pour les oligophosphates

<i>N</i>	<i>Anions</i>	<i>Nomenclature Ancienne</i>	<i>Nomenclature Actuelle</i>
2	$[P_2O_7]^{4-}$	Pyrophosphates	Diphosphate
3	$[P_3O_{10}]^{5-}$	Tripolyphosphates	triphosphates
4	$[P_4O_{13}]^{6-}$	tetra polyphosphates	Tetra phosphates IsoTetra phosphates
5	$[P_5O_{16}]^{7-}$	pentapolyphosphates	penta phosphates

5.2-- Les poly phosphates

Les chaînes infinies sont caractérisés par un anion de même type que celui des Les oligophosphates mais renfermant cette fois un très grand nombre (1000 à 10000)

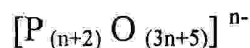
Un autre type de condensation conduit aux anions cycliques des **cyclophosphates** dont la formule générale est P_nO_{3n} actuellement connus pour $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12.

Tableau III.2 : Nomenclature utilisée pour les cyclophosphates

<i>n</i>	<i>anions</i>	<i>Ancienne nomenclature</i>	<i>Nomenclature actuelle</i>
3	$[P_3O_9]^{3-}$	Trimétaphosphates	Cyclotriphosphates
4	$[P_4O_{12}]^{4-}$	Tétramétaphosphates	Cyclotétraphosphates
5	$[P_5O_{15}]^{5-}$	Pentamétaphosphates	Cyclopentaphosphates
6	$[P_6O_{18}]^{6-}$	Héxamétaphosphates	Cyclohexaphosphates
8	$[P_8O_{24}]^{8-}$	Octamétaphosphates	Cyclooctophosphates
9	$[P_9O_{27}]^{9-}$	Nonamétaphosphates	Cyclononaphosphates
10	$[P_{10}O_{30}]^{10-}$	Decamétaphosphates	Cyclodécaphosphates
12	$[P_{12}O_{36}]^{12-}$	Dodécamétaphosphates	Cyclododécaphosphates

5.3-- Les ultra phosphates

Dernier terme de cette classification, sont des composés très riches en acides phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale :



Les configurations des anions, les ultra phosphates peuvent être très variées : Rubans, plans infinis ou réseaux tridimensionnels. La figure III.4 représente une configuration en ruban telle qu'elle est observée dans $CaY P_7 O_{20}$ et le tableau III.3 suggère une possible nomenclature pour les ultra phosphates.

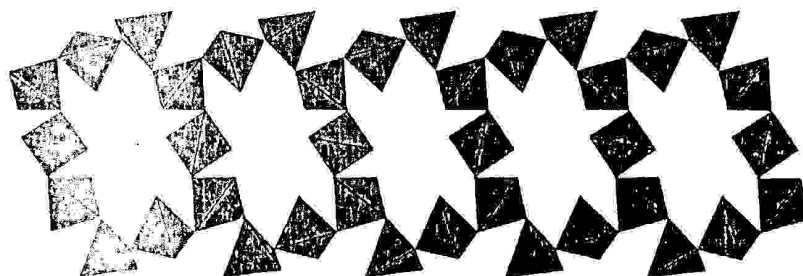


Figure III.4 : Représentation du ruban infini formé par l'anion $[P_7O_{20}]^{5-}$ tel qu'elle a été observé dans $CaY P_7 O_{20}$

Nous avons adopté dans cette figure une représentation polyédrique qui nous semble plus apte à mettre en évidence les tétraèdres ternaires.

Tableau III.3 : Nomenclature suggérée pour les ultraphosphates

<i>n</i>	<i>anions</i>	<i>Sels correspondants</i>
1	$[P_3O_8]^{-}$	Mono-ultraphosphates
2	$[P_4O_{11}]^{2-}$	Di-ultraphosphates
3	$[P_5O_{14}]^{3-}$	Tri-ultraphosphates
4	$[P_6O_{17}]^{4-}$	Tetra-ultraphosphates
5	$[P_7O_{20}]^{5-}$	Penta-ultraphosphates
6	$[P_8O_{23}]^{6-}$	Hexa-ultraphosphates

Toute classification n'est pas parfaite. L'apparition d'anions phosphoriques substitués dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygènes d'un tétraèdre PO_4 sont substitués par d'autres

atomes ou groupements d'atomes conduit à observer des types d'anions qui ne sont pas décrits par la classification donnée ci-dessus. Si l'argent substituant a une valence égale ou inférieure à celle à celle de l'oxygène (F, Cl, Br., S, NH, NH₂) la géométrie de l'anion de départ reste inchangée mais si celle de l'oxygène on observe de nouvelles géométries comparables à celle de l'anion N(PO₃)₃ rencontré dans Na₃Al₃[N(PO₃)₃] et représenté dans la figure III.5.

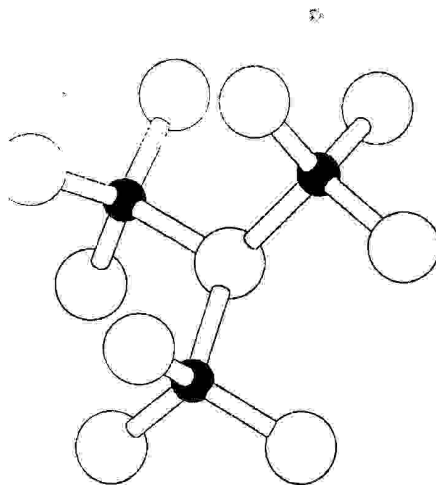


Figure III.5 : Le groupement N (PO₃)₃ observé dans Na₃Al₃ [N (PO₃)₃]

.Les cercles noirs représentent le phosphore, le cercle grisé l'atome d'azote et les cercles vides les atomes d'oxygènes.

CHAPITRE IV

INDEXATION, ETUDE SPECTROSCOPIQUE

DU COMPOSE $\text{NiMn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Chapitre IV : Indexation, Etude spectroscopique du $Mn_2 Ni (PO_4)_2.nH_2O$

IV.1- INTRODUCTION

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par la poudre consistent en une liste d'intensités collectées dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld.

La détermination *ab initio* des structures cristallines à partir des données de diffraction par la poudre a connu un essor considérable ces vingt dernières années. Ceci peut s'expliquer par la conjonction des progrès réalisés dans le domaine de la résolution instrumentale, des méthodes de modélisation, des procédures d'indexation et de l'usage banalisé de la méthode de Rietveld.

Les phases mixtes étudiées dans les années récentes ont permis de montrer que leur chimie et cristallographie s'inscrivent parfaitement dans les recherches modernes reposant sur la conception de nouveaux matériaux à partir de la chimie douce.

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, l'indexation et la détermination de la maille de la nouvelle variété de phosphate mixte de Nickel et de Manganèse $Mn_2Ni(PO_4)_2.nH_2O$ à partir des seules données de diffraction par la poudre. La décomposition thermique et l'étude spectroscopique de ce composé, sont relatées dans la seconde partie.

IV.2- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

IV.2.1- Préparation de $Mn_2 Ni (PO_4)_2.nH_2O$

Il a été préparé par action l'addition de 47 ml de hydrogénophosphate d'ammonium sur le mélange réactionnel des chlorures de Manganèse et de Nickel avec les volumes 35ml et 118ml respectivement. Sous agitation et chauffage à 80°C, le précipité blanc obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg- Brentano. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine 6°-90° avec un pas de 0.02 (2 θ) et temps de comptage de 50 secondes par pas (figure IV-1).

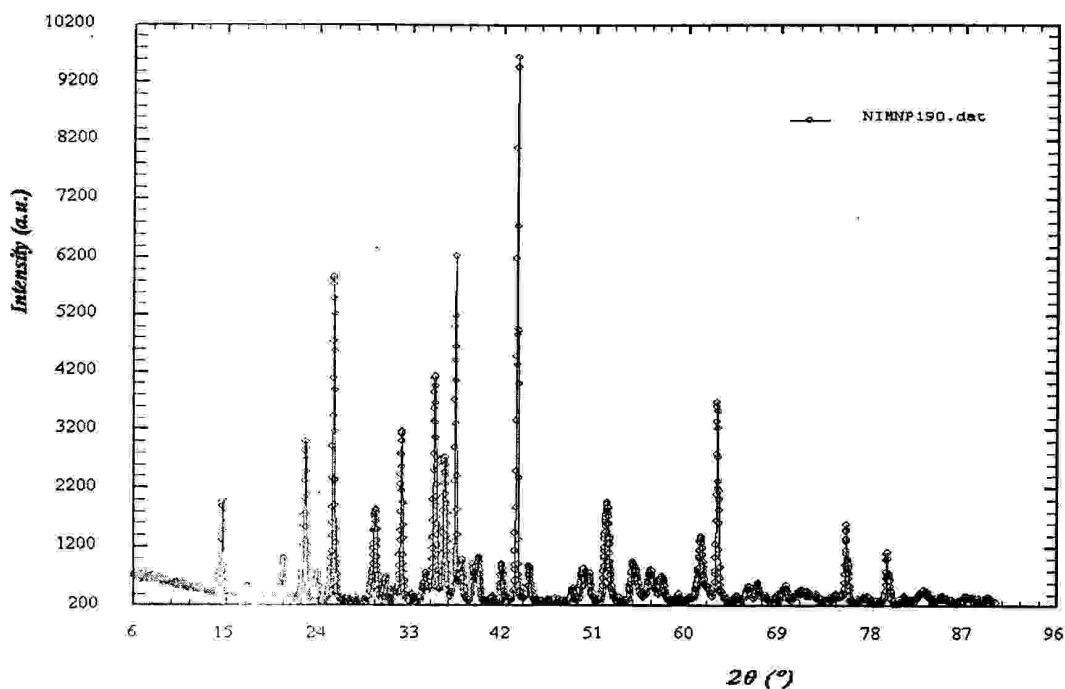


Figure IV-1 : Spectre de diffraction du composé $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

IV.2.2- Détermination des positions des raies

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de *fitting* « Win-lit » du logiciel Winplotr [58]. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$ est illustré sur la figure IV-2.

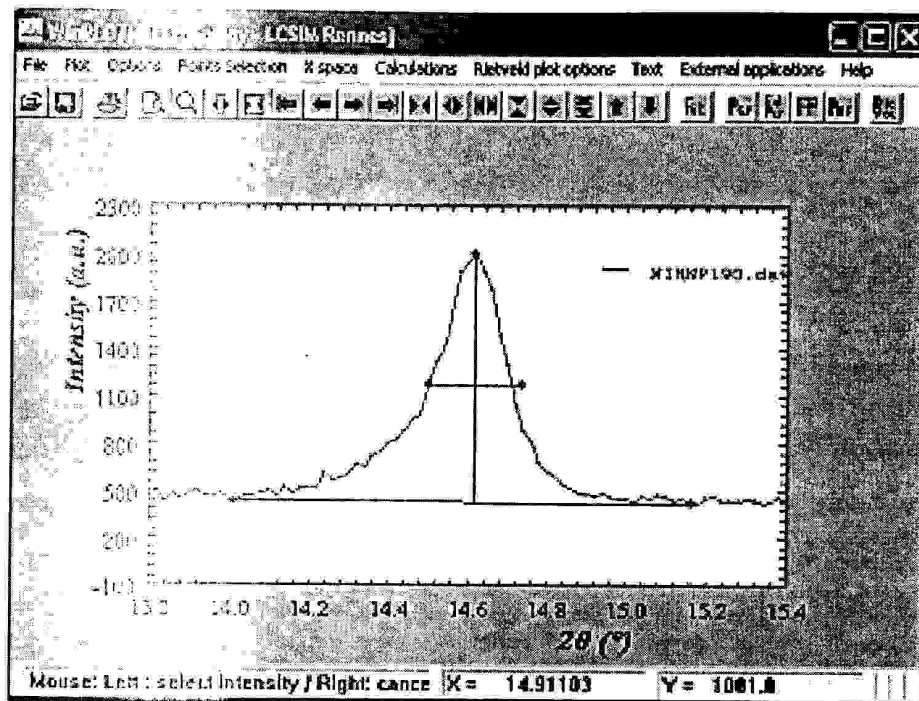


figure IV-2 : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

La figure IV-3 montre un bon ajustement entre la raie calculée et observée.

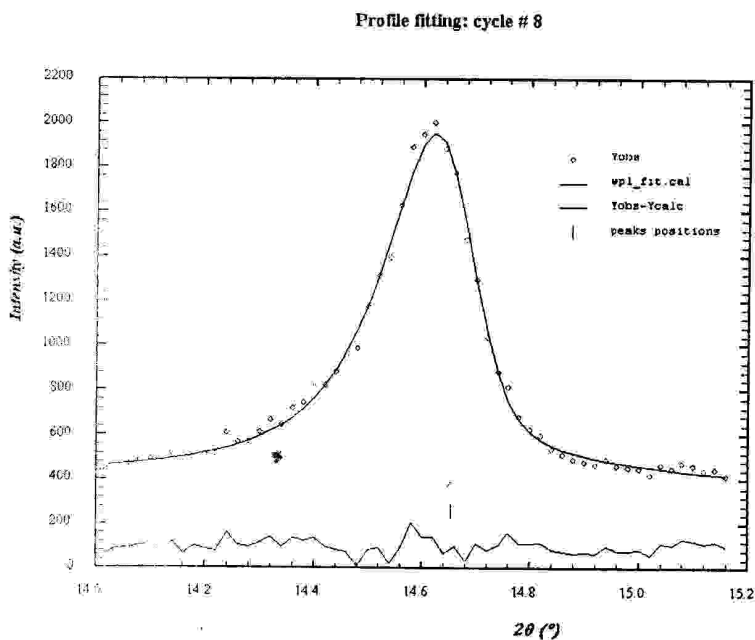


figure IV-3 : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

Chapitre IV : Indexation, Etude spectroscopique du $Mn_2 Ni (PO_4)_2.nH_2O$

Les détails de l'application de fit (positions exactes des pics, intensités et les facteurs de qualité Rp et Rwp) sont résumés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé



Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
14.654	528.6	3.2	4.0
17.033	24.3	2.6	3.3
20.542	152.6	4.3	5.1
22.597	1088	3.0	3.7
23.855	157.6	2.9	4.0
25.410	1801.3	2.5	3.7
29.437	338.3	3.1	3.8
29.333	312.6		
30.449	171.8	4.4	5.7
31.989	889.2	2.2	2.8
35.241	1552.7	7.9	9.6
36.162	509.2	1.8	2.3
37.828	221.1	3.9	4.9
39.010	194.8	5.1	6.4
39.500	273.9		
44.514	177.4	2.9	3.8
48.821	71.0	4.7	5.8
49.672	107.1	5.3	6.7
49.797	306.9		
50.354	208.9		
54.597	207.3	2.9	3.8
Moyenne Générale de Rp et Rwp		Rp=3.7	Rwp=6.7

IV.2.3- Indexation de diagramme de poudre

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programmé DICVOL 04 [59], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée *.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax, fmax, Vmax,... (Tableau IV-2). Le fichier de sortie *.out montre les détails des résultats de l'indexation (Annexe Tableau I).

L'indexation du diagramme de poudre du composé $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$ réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [60] a conduit à une solution orthorhombique de paramètres :

$a = 20.782(7) \text{ \AA}$, $b = 12.223(3) \text{ \AA}$, $c = 4.751(1) \text{ \AA}$ et $V = 1206.65 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérites $M_{21}=10$ et $F_{21} = 9$ (0.0130 ; 196). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [4]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a = 20.782(7) \text{ \AA}$, $b = 12.228(4) \text{ \AA}$, $c = 4.751(1) \text{ \AA}$ et $V = 1207.4 (4) \text{ \AA}^3$. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques. Le fichier sortie pour ce programme est "PDFEAPC.OUT"(Annexe Tableau II) contient 2θ observer, 2θ calculer, $\Delta 2\theta$ et enfin les meilleurs résultats confirmés par les figures de mérites M, F.

Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M(20) = 11$ et $F(21) = 9$ (0.0130 ; 181). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : Pmam. Le tableau IV-3 rassemble les résultats de l'affinement par NBS*AIDS83 [60] du composé $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$.

La solution obtenue a été utilisée pour la recherche d'éventuelles phases isostructurales dans la base de données NIST-CDF[61], recherché qui s'est avérée vaine.

Chapitre IV : Indexation, Etude spectroscopique du $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

Tableau IV-2 : Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04.

Fichier d'entrée .in

ni mn pl

21 2 0 0 0 1 0 0

30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.

0. 0. 0. 0.

0.03 0. 0 0 1

14.654

17.033

20.542

22.597

23.855

25.410

29.333

29.437

30.449

31.989

35.241

36.162

37.828

39.010

39.500

44.514

48.821

49.672

49.797

50.354

54.597

Tableau IV-3: Indexation du diagramme de diffraction X du composé $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

N	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL	$2\theta_{OBS}$	$2\theta_{CAL}$	$\Delta 2\theta$
1	6.0275	6.0400	3 1 0	14.654	14.685	0.031
2	5.1956	5.2014	4 0 0	17.033	17.052	0.019
3	4.3209	4.3201	2 0 1	20.542	20.538	-0.004
4	3.9354	3.9317	5 1 0	22.597	22.576	-0.021
5	3.7313	3.7271	3 1 1	23.855	23.828	-0.027
6	3.5062	3.5024	4 0 1	25.410	25.382	-0.028
7	3.0416	3.0423	4 2 1	29.333	29.341	0.008
8	3.0307	3.0318	5 1 1	29.437	29.448	0.011
9	2.9323	2.9333	2 4 0	30.449	30.455	0.006
10	2.7968	2.7955	3 4 0	31.989	31.974	-0.015
11	2.5449	2.5447	6 2 1	35.241	35.237	-0.015
12	2.4817	2.4819	5 3 1	36.162	36.166	-0.015
13	2.3756	2.3764	0 0 2	37.828	37.841	0.004
14	2.3073	2.3070	6 3 1	39.010	39.005	0.013
15	2.2793	2.2795	8 0 1	39.500	39.504	-0.005
16	2.0338	2.0337	5 1 2	44.514	44.513	0.004
17	1.8654	1.8639	1 6 1	48.821	48.779	-0.042
18	1.8339	1.8339	7 1 2	49.672	49.673	0.001
19	1.8299	1.8296	5 6 0	49.797	49.789	-0.008
20	1.8106	1.8107	3 4 2	50.354	50.357	0.003
21	1.6790	1.6796	9 5 0	54.597	54.617	0.020
M (21)				10		
F (20)				9		

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [62]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés $|F_{obs}|$. Cette opération s'effectue avec l'option "full-pattern matching" du programme FULLPROF [63] lequel est introduit dans le logiciel WinPloter [64].

Chapitre IV : Indexation, étude spectroscopique du $Mn_2 Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$

Le protocole général d'affinement qui a été utilisé, par ordre (fichier .pcr représenté dans l'annexe), est le suivant :

- Correction du décalage du zéro du détecteur ;
- Cinq coefficients d'un polynôme décrivant la dépendance angulaire du fond continu ;
- Les paramètres de maille a , b , c et β ;
- Coefficients W , V et U définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).

Le diagramme de Rietveld représenté sur la figure IV.4 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé.

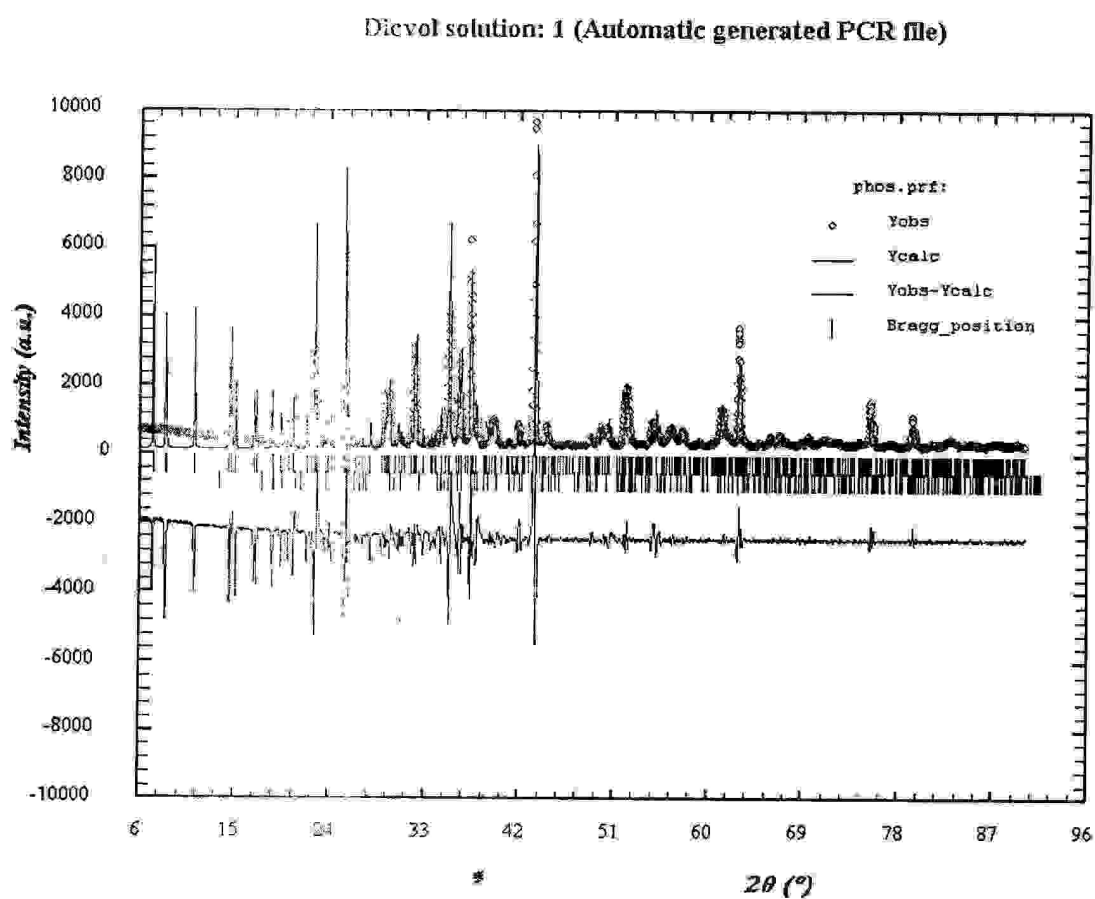


Figure IV.4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de profil la structure



IV.3- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les méthodes spectroscopiques utilisées dans cette étude sont la spectroscopie Infra Rouge (IR) et la fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*). Le recours à ces deux méthodes d'analyses, dans une étape préliminaire de l'investigation, a permis de caractériser sommairement le produit obtenu.

Le spectre Infra Rouge, réalisé sur des pastilles de KBr du produit obtenu, a été enregistré sur le spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES du département de Chimie de l'Université de Constantine.

L'enregistrement des spectres de fluorescence X pour le composé obtenu, est effectué sur le spectromètre Philips Magix Pro [65] de notre Laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'environnement et des Mesures physico-chimiques, du Département de Chimie de l'Université Mentouri de Constantine, permettant l'analyse qualitative et semi- quantitative des éléments du tableau de Mendeleïev du Bore à l'Uranium.

IV.3.1- Caractérisation par IR

Le spectre du composé $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (figure III-5) présente une large zone d'absorption à $3346,3cm^{-1}$ qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau. Il est caractérisé aussi par :

- une forte absorption ν (P=O) vers $1074,3cm^{-1}$ qui confirme la présence des groupements phosphates.
- deux bandes de déformation δ (OH) à $1461,9$ et $1384,8cm^{-1}$ correspondent aux molécules d'eau.
- un pic de vibration ν (P-OH) à $989,4 cm^{-1}$ qui confirme aussi la présence des groupements phosphates.

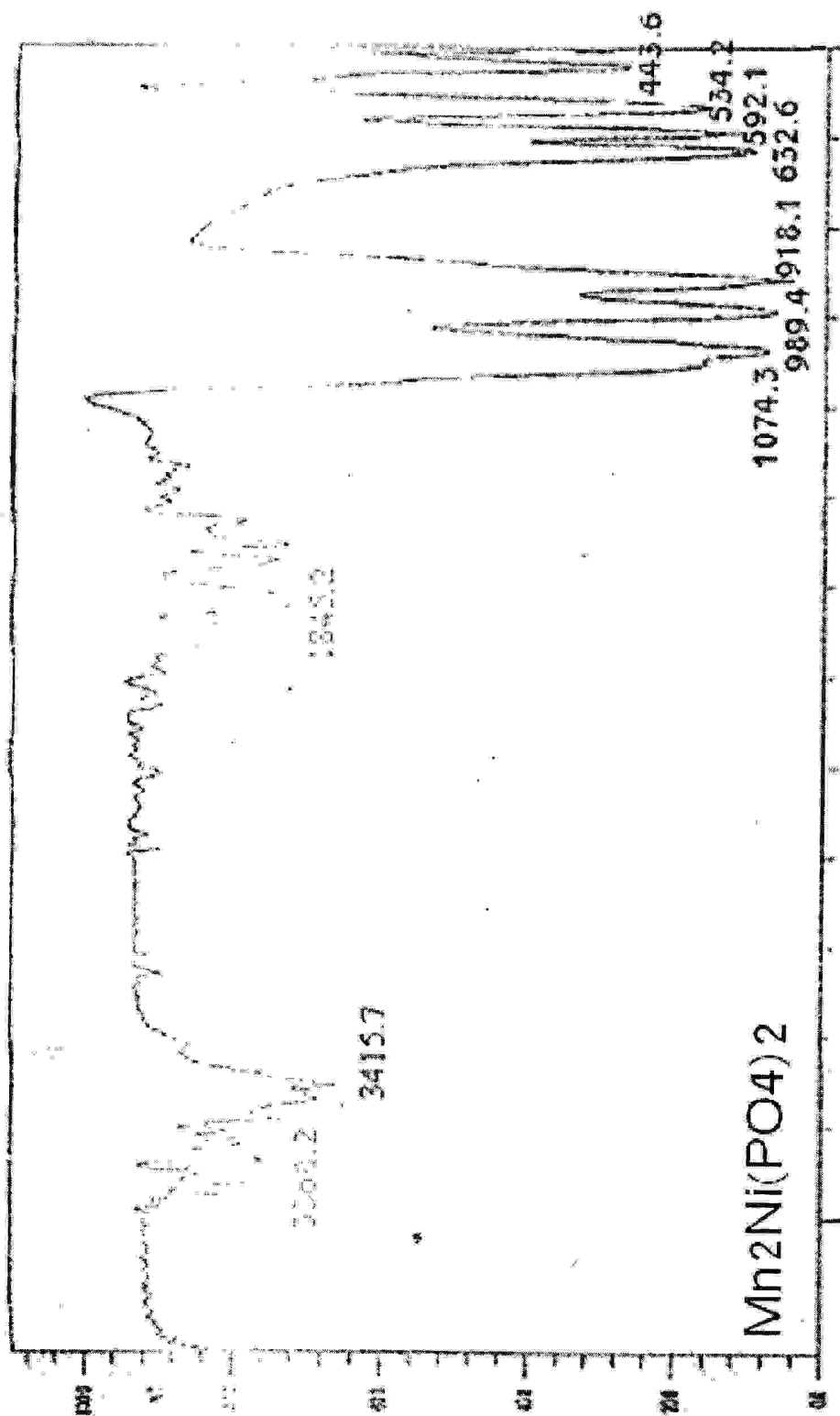


Figure III-5 : spectre infrarouge du $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

IV.3.2-Caractérisation par fluorescence X

Les figures (IV-6) et (IV-7) représentent simultanément les spectres de fluorescence X composé $Ni Mn_2 (PO_4)_2 \cdot nH_2O$.

La poudre a été comprimée sous forme de pastille à l'aide de la presse hydraulique, puis placée directement dans un porte échantillon. Et enfin, l'échantillon est analysé par le spectromètre Philips Magix Pro [66] qui est lié à un ordinateur via une interface, dans lequel est implanté deux programmes permettant la mesure des Intensités diffractées et leurs énergies, il s'agit du programme IQ+[67].

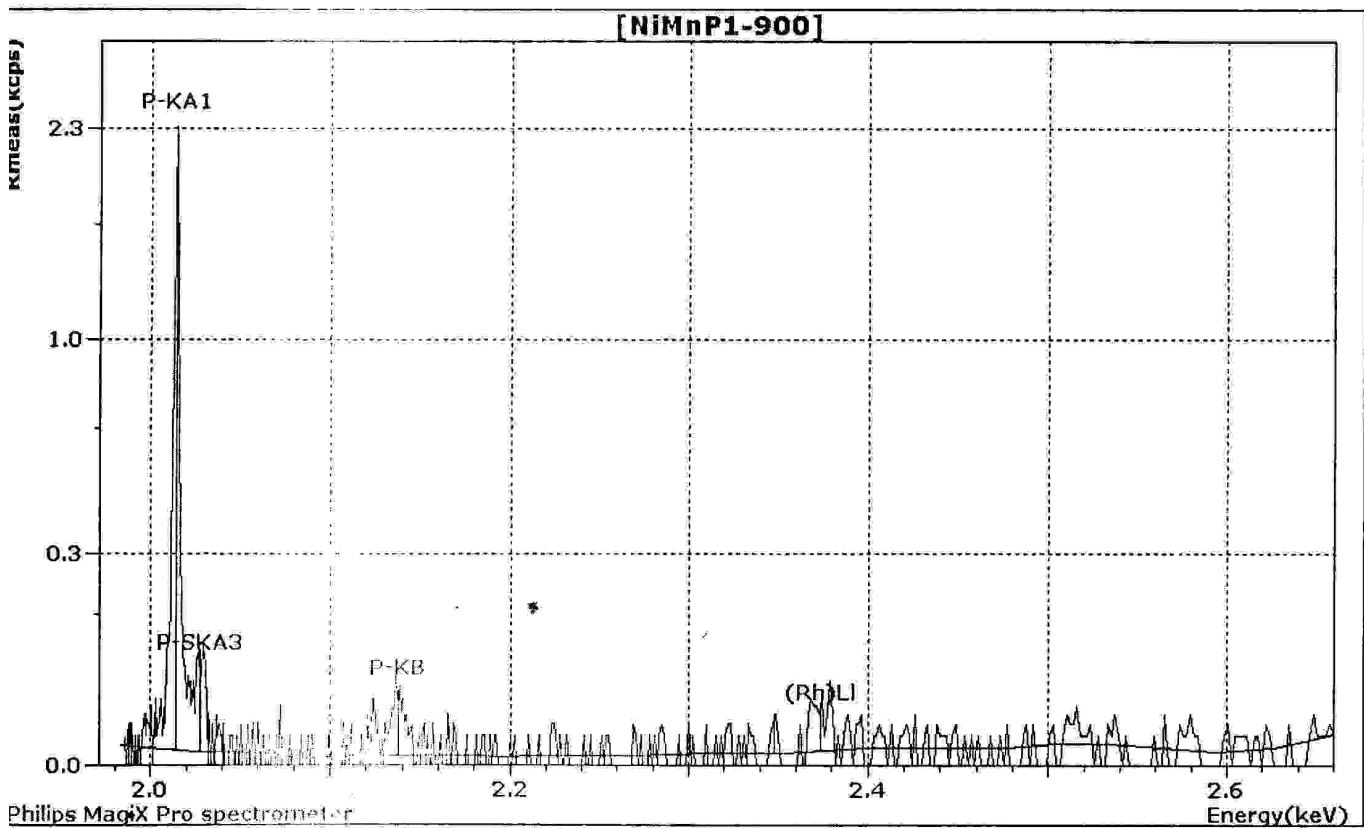


Figure IV-6 : Spectre de fluorescence X de Phosphore du Composé $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

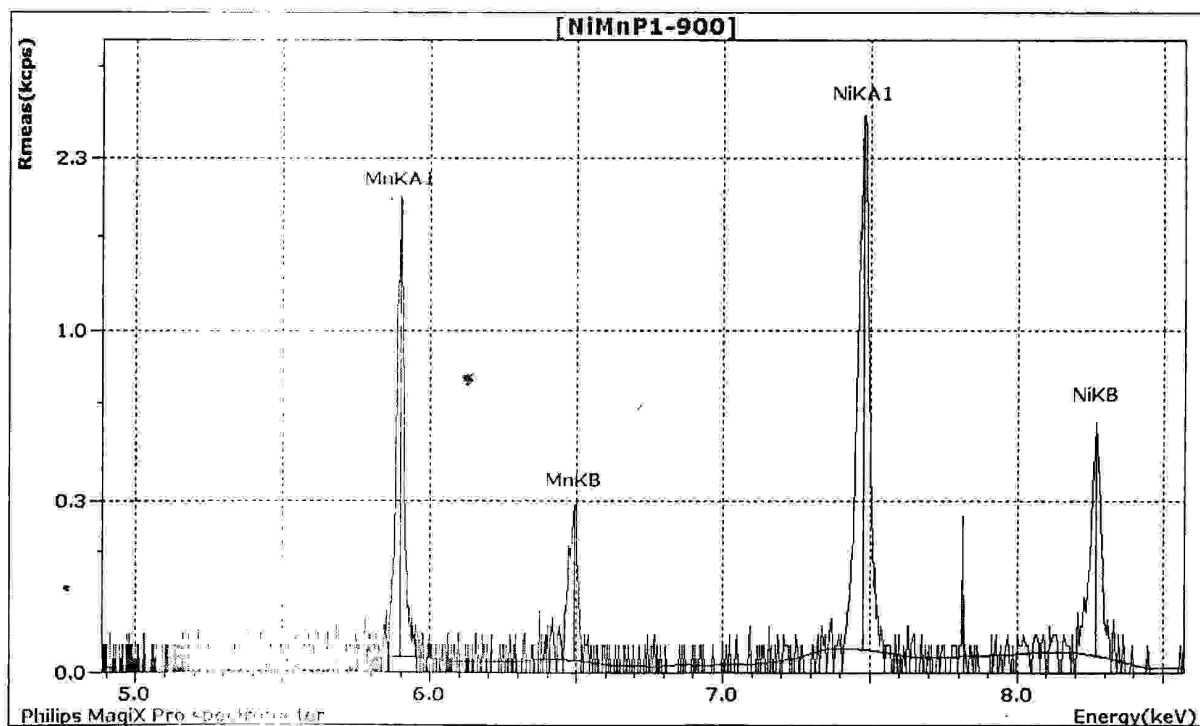
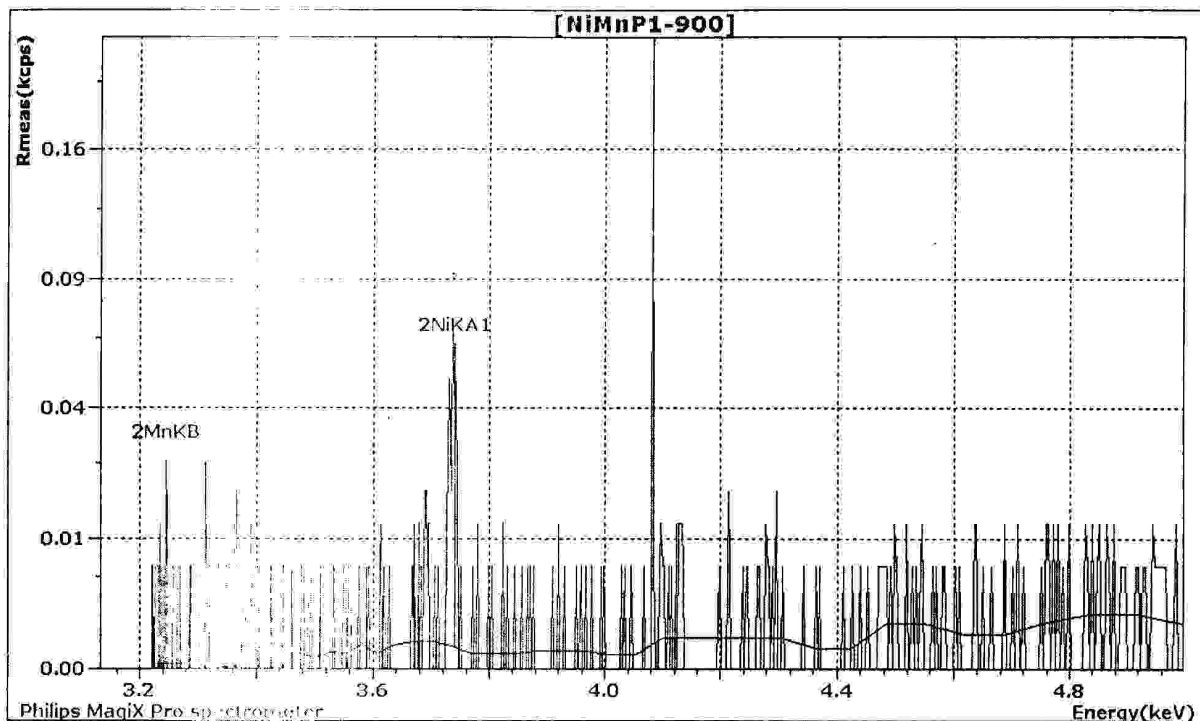


Figure IV-7: Spectre de fluorescence X de Nickel et de Manganèse du Composé



L'analyse par fluorescence X de l'échantillon a permis de déterminer les éléments chimiques le constituant. Les atomes excités par rayonnement X, réémettent leurs raies de fluorescence caractéristiques.

Sur le spectre de l'échantillon, on note trois raies caractéristiques $K\alpha_1$, $K\alpha_3$ et $K\beta$ qui sont attribués au phosphore. 2 raies caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\beta$ qui sont attribuées au Manganèse et 2 raies caractéristiques $K\beta$ et $K\alpha_1$ qui sont attribuées au Nickel. Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau suivant :

Elément	Concentration%
Ni	53.868
Mn	46.132

CONCLUSIONS

Une nouvelle variété de phosphate mixte de Nickel et de Manganèse $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, de symétrie Orthorhombique a été synthétisée selon un mode opératoire original.

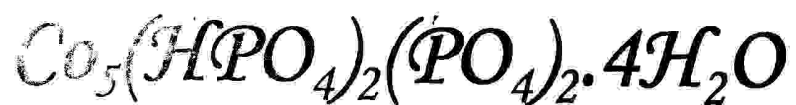
L'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace P6mm du système orthorhombique avec les figures de mérite $M_{20} = 11$ et $F_{21} = 9$ (0.0130 ; 181). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 20.782(7) \text{ \AA}, b = 12.228(4) \text{ \AA}, c = 4.751(1) \text{ \AA} \text{ et } V = 1207.4(4) \text{ \AA}^3$$

La fluorescence X a permis de déterminer les éléments présents Nickel et Manganèse.

CHAPITRE IV

Synthèse et étude structurale du



1-Introduction

L'extraordinaire richesse de la charpente mixte tridimensionnelle construite à partir d'octaèdres MO_6 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \dots$) et de tétraèdres PO_4 constituent une très vaste famille pouvant présenter des propriétés physico-chimique intéressantes : conduction ionique, conduction électronique, catalyse...etc.

Nous décrivons dans ce présent travail la synthèse par voie hydrothermale d'une série de composés à base de $\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}, \dots$ peu ou pas caractérisés jusqu'à maintenant, où le connecteur, l'acide monophosphorique H_3PO_4 .

Les composés à charpente mixte c'est-à-dire dont la structure est construite à partir de plusieurs sortes de polyèdres de coordination, les phosphates des éléments de transition ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \dots$) forment une grande famille de composés caractérisés par une charpente mixte, l'association de deux éléments de transition dans une même matrice est susceptible de générer de nouvelles structures originales, en effet l'introduction du cobalt et manganèse nous a permis d'isoler un nouveau composé qui est $\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (chapitre IV)

Les composés obtenus avec $\text{Co}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux. Nous présentons leur étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

2-Partie expérimentale

2-1 Synthèse

Le composé $\text{Co}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par voie hydrothermal à partir de 0.1g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.075g MnCl_2 et 5ml acide phosphorique pendant deux jours . Des cristaux de couleur rose ont été sélectionnés.

2-2-Etude cristallographique

Un cristal de forme aiguille, de dimensions 0.03x0.03x0.08 mm a été monté suivant une orientation quelconque sur le diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD,

muni d'une anticathode de Molybdène, et d'un monochromateur de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes.

La collecte de données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un programme adapté, les réflexions sont mesurées jusqu'à l'angle de Bragg maximal $\theta_{\max}=28,7^\circ$.

2-3 Résolution et affinements de la structure

La résolution de la structure a été réalisée à partir de 15417 réflexions à l'aide du Sir2002^[1...4] (Semi Invariants Representation) de la chaîne de programme WingX^[5], l'affinement de la structure a été fait par le logiciel SHELXL de la même chaîne de programme seulement 4986 Réflexions sont utilisées pour l'affinement sont consignés dans le (tableau-a).

Tableau-a: Les conditions d'affinements de la structure.

Rw= 0,0724 ; R=0,0378 ; GOF=1,0430 ;

Highest peak= 1,03

- A fin de vérifier que tout les atomes ont été placé, une fourier différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieure à $1\text{é}/\text{Å}^3$ n'est apparue.(tableau1-annexe).
- Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin Mercury^[6] et Diamand^[7].
- Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le (tableau-b)
- Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotrope et anisotrope, les angles de liaisons, les principales valeurs des distances interatomiques sont consignés respectivement dans les (tableaux-2 annexes)

Tableau-b: Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et condition d'affinement du composé $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Données cristallographiques

Formule chimique	$\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mole).	373.3
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace, N°	C2/c
a (Å)	17.4203
b (Å)	8.9905
c (Å)	9.3872
β (°)	96.589
V (Å ³)	1460.49
Z	6
d _{cal} (g/cm ³)	2.35
Radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	3.766
F(000)	1007.8
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.03x0.03x0.04
Couleur	rose

Collection des Données

Diffractomètre	Kappa CCD
Nombre de réflexions mesurées	15417
Nombre de réflexions utilisées	3420

Condition d'affinement

R (%)	7.33
R _w (%)	3.79
GOF	1.049

2-4 Description de la structure

Nous avons isolé un nouveau composé qui est $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique avec les paramètres de mailles suivants :

$$a = 17.4023 \text{ \AA}, b = 8.9905 \text{ \AA}, c = 9.3872 \text{ \AA}, \beta = 96.589^\circ.$$

La structure est basée sur l'unité asymétrique $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure-1). L'unité asymétrique du composé $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée par trois atomes de Cobalt hexacoordinés dont un dans un état d'oxydation (+III), ces Cobalts sont entourés par un groupe d'atomes dans une entité moléculaire polyatomique, ils sont coordonnés par un groupement phosphate soit par des molécules d'eau.

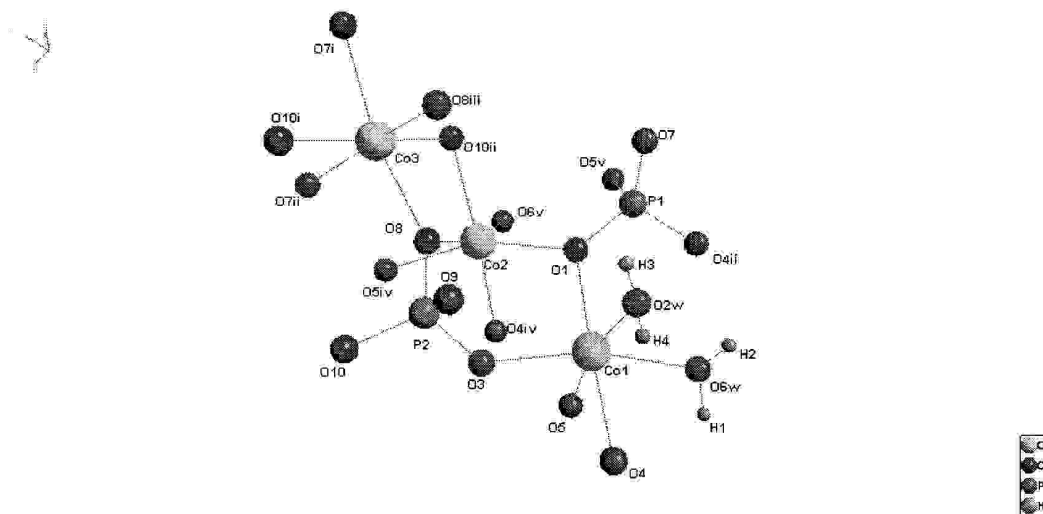


Figure-1 : L'unité asymétrique du composé $\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Code de symétrie :

- (i) : $1-x, y, 1.5-z$; (ii) : $1-x, -y, 2-z$; (iii) : $x, -y, 0.5+z$; (iv) : $0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$;
 (v) : $0.5-x, 0.5-y, 2-z$

L'étude de la structure met en évidence trois sites d'atomes de Cobalt avec trois environnements différents.

- *L'environnement du Cobalt 1(III)*

Le Cobalt (1) est entouré par six (6) atomes d'oxygènes qui sont coordonnés octaédriquement où les oxygènes O(1),O(3),O(4),O(5) sont liés à un groupement phosphate qui possède une coordinence tétraédrique, tandis que les atomes O2w et O6w sont liés a un groupement d'eau et forme l'ion complexe $[Co(H_2O)_2]^{3+}, (PO_4)_4^{3-}$ tel que l'indique la figure 1-a.

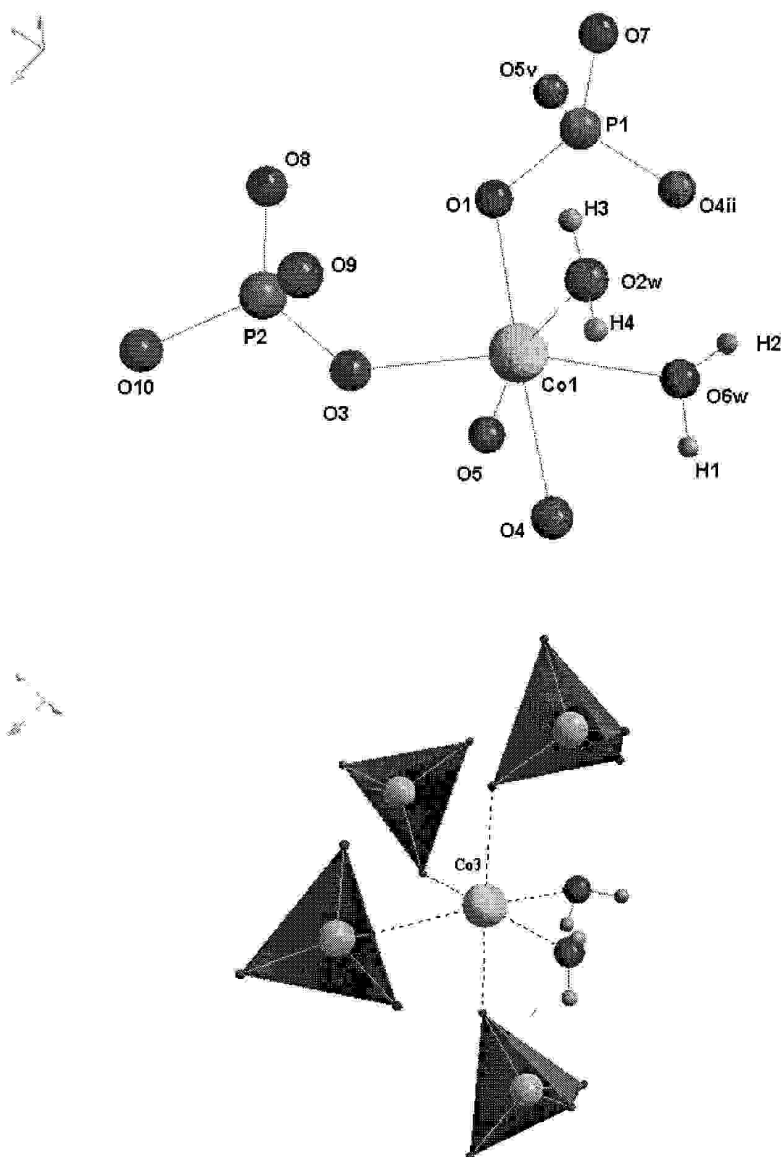
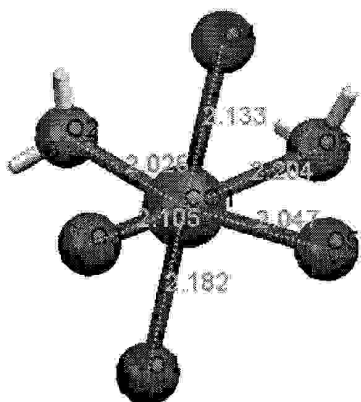


Figure 1-a : Environnement octaédrique du cobalt I

Nous constatons que les distances Co1-O varient entre 2,027 et 2,233Å^o (figure2-a) sont ont très bon accord avec celle trouvées dans la littératures qui de 2.060Å^o [8].

Distances CO1-O



Les angles

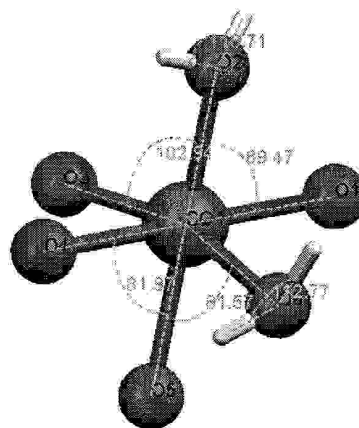


Figure 2-a : Les distances et les angles de liaisons de l'atome du cobalt1

• *L'environnement du Cobalt 2(II)*

L'atome du Cobalt (2) présente un octaèdre déformé, elle est coordonnée par six atomes d'oxygènes les O1,O4,O5,O6,O8,O10 où O1,O4,O8,O10 sont attachés à un groupement phosphate formant l'ion complexe $[Co(H_2O)]^{2+}, (PO_4)^{3-}_5$, les distances Co2-O oscillent de 2,035 à 2,211Å^o. Ces distances sont très bon accord avec celles trouvées dans la littérature Co-O égale à 2,140 Å^o [8] ainsi que les angles de liaison.

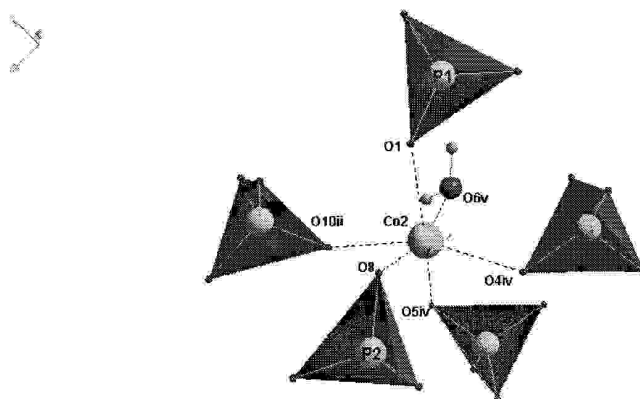


Figure 3-a : Environnement octaédrique du cobalt2

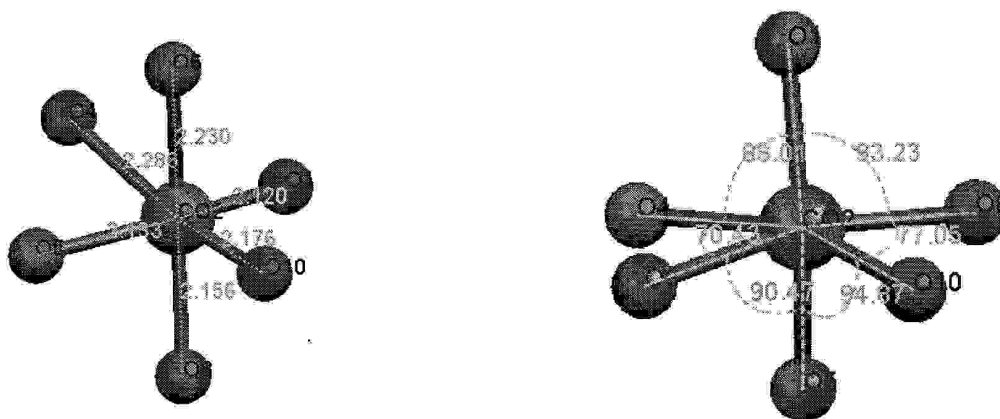


Figure 4-a : Les distances et les angles de liaisons de l'atome du cobalt2

- **L'environnement du Cobalt 3(II)**

L'atome du Cobalt Co(3) occupe une position spéciale(4e) du groupe d'espace $C2/c$ avec un taux d'occupation de $\frac{1}{2}$, elle est entouré octaédriquement par six atomes d'oxygènes dont tout les oxygènes sont liés à des groupement phosphate , formant un octaèdre déformé $[Co^{(II)}(PO_4)_6]^{3-}$. Les distances varient de 2.205 à 2.213Å⁰, ces valeurs sont également ont très bon accord avec celle trouvées dans la littérature [8]. Les grandeurs caractéristiques du proche entourage sont consigné dans le tableau (3et4).Il ressort de ces tableaux que les distances moyenne Co-O de l'octaèdre sont en bon accord avec les différence des rayons ioniques.

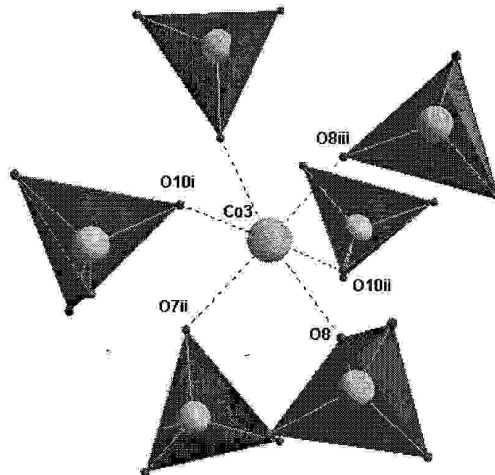


Figure 5-a : Environnement octaédrique du cobalt3

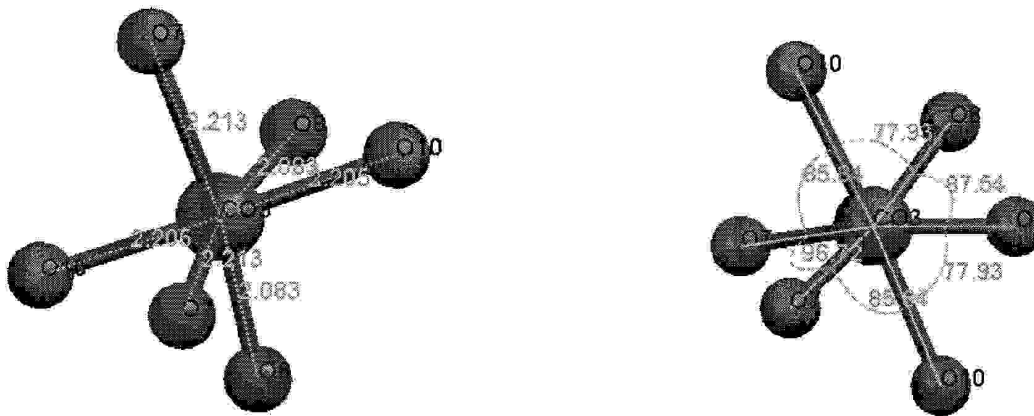
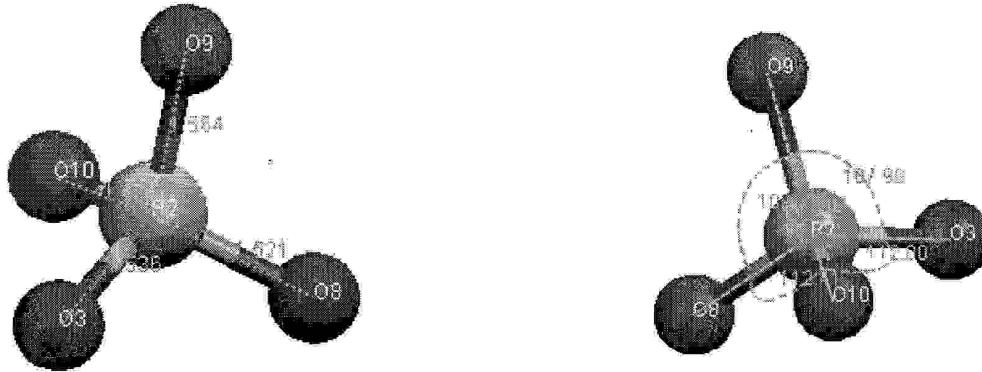


Figure 6-a : Les distances et les angles de liaisons de l'atome du cobalt3

L'environnement du phosphate

Il existe deux types d'atomes de phosphate qui présentent un environnement tétraédrique :

L'atome de phosphore(2) possède une coordination 4 : il est entouré par quatre atomes d'oxygène à des distances variant entre 1.521 et 1.564Å, la figure 7-a montre l'environnement de P(2) qui consiste en un tétraèdre régulier.



L'atome de phosphore(1) possède une coordination 4 : il est entouré par quatre atomes d'oxygène à des distances variant entre 1.521 et 1.564Å, la figure 7-a montre l'environnement de P(1) qui consiste en un tétraèdre régulier.

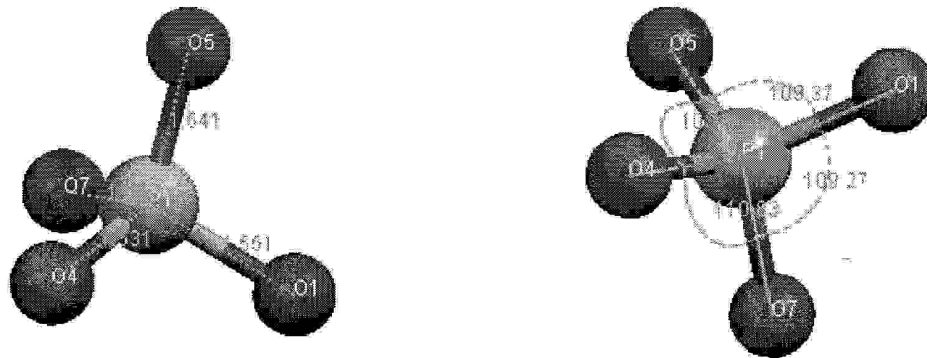


Figure 7-a : Les distances et les angles de liaisons de l'atome du phosphate1et2

La Figure8-a montre la projection, sur le plan (a,b) , des octaèdres contenus dans la portion du réseau comprise entre $z = 0$ et $z = 1$.

Les octaèdres relatifs à Co forment des files infinies qui se développent le long des axes a et b de la maille. Cet enchaînement bidimensionnel des files infinies met en

évidence la présence de canaux parallèle à l'axe a qui abritent des molécules d'eau., ces couches d'octaèdres se répète périodiquement par translation du réseau le long de la rangé [001]

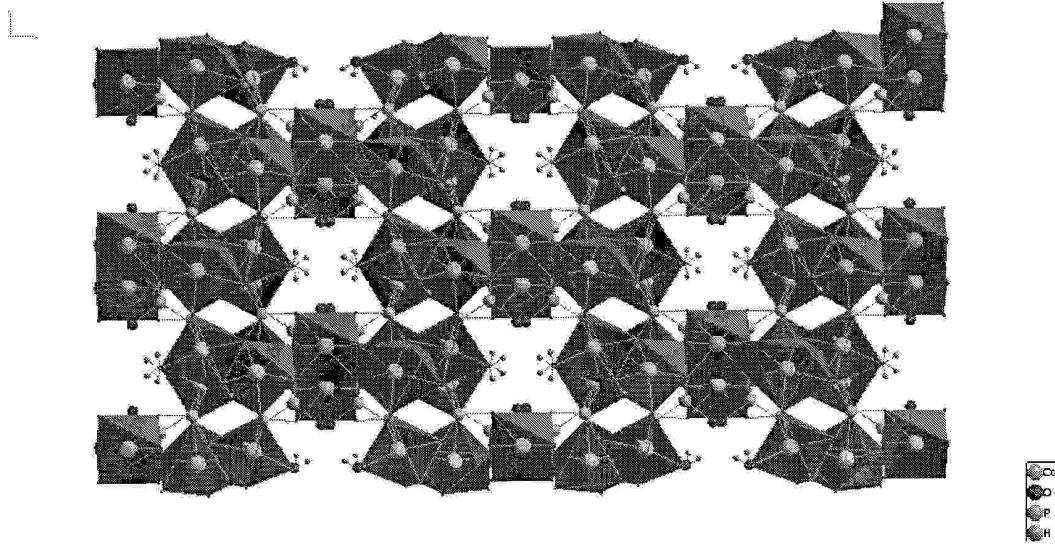


Figure 8-a : projection de la structure $Co_{2.5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(a,b)

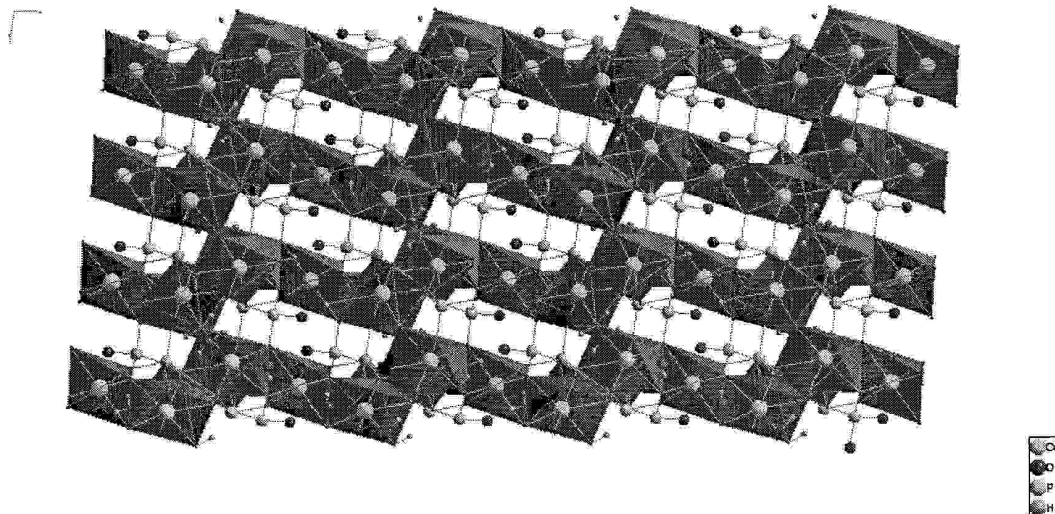


Figure 9-a : projection de la structure $Co_{2.5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(a,c)

De même, l'entité $(PO_4)^{3-}$ génère par symétrie une couche de tétraèdres indépendants parallèlement au plan (a, b) et située à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b

La disposition des octaèdres $(PO_4)^{3-}$ dans le réseau est représenté dans la figure10-a, 11-a, 12-a

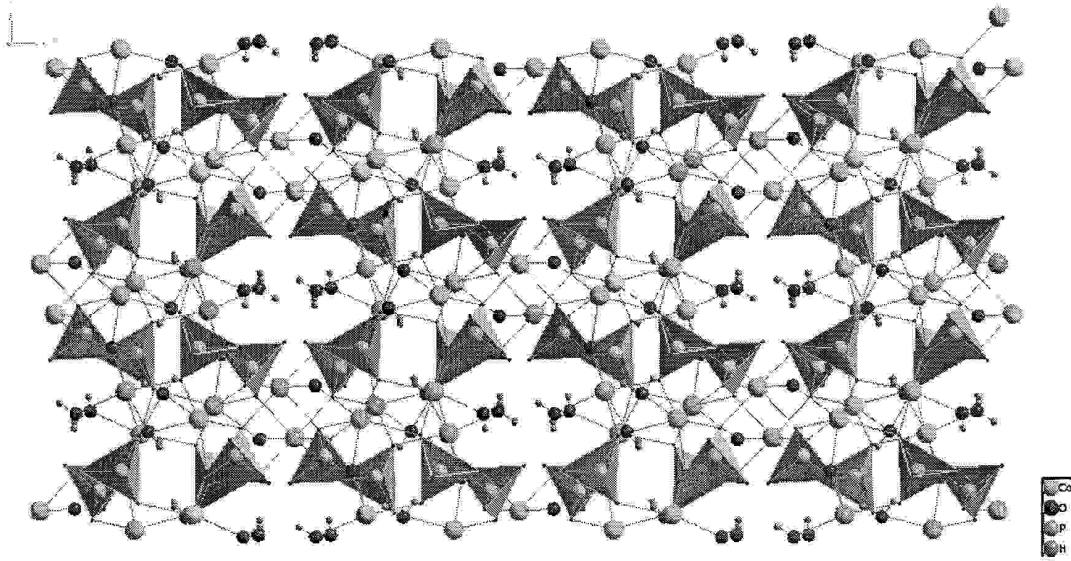


Figure10-a : projection de la structure $Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(a,b)

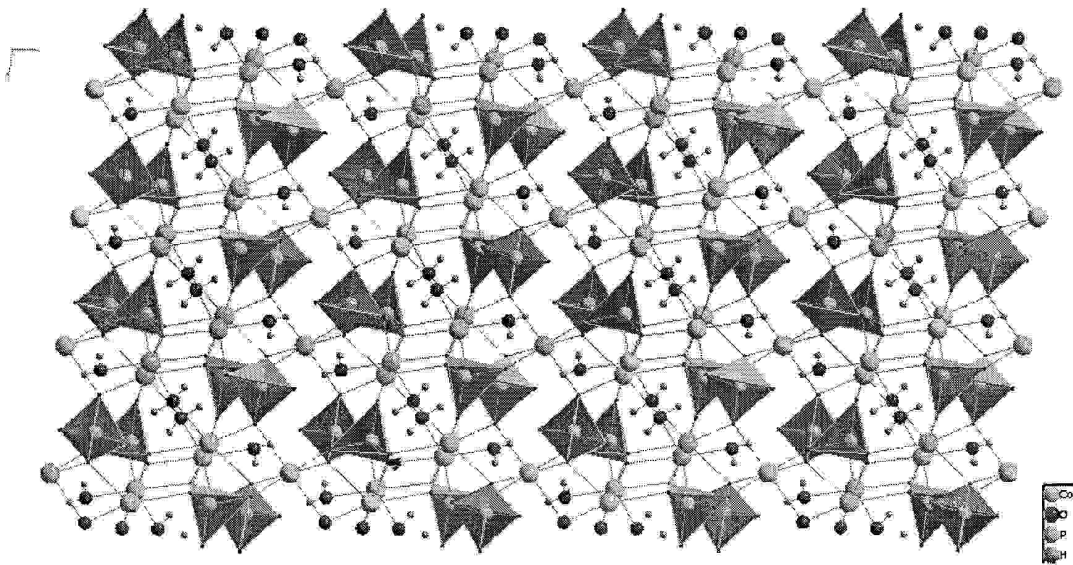


Figure11-a : projection de la structure $Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(a,c)

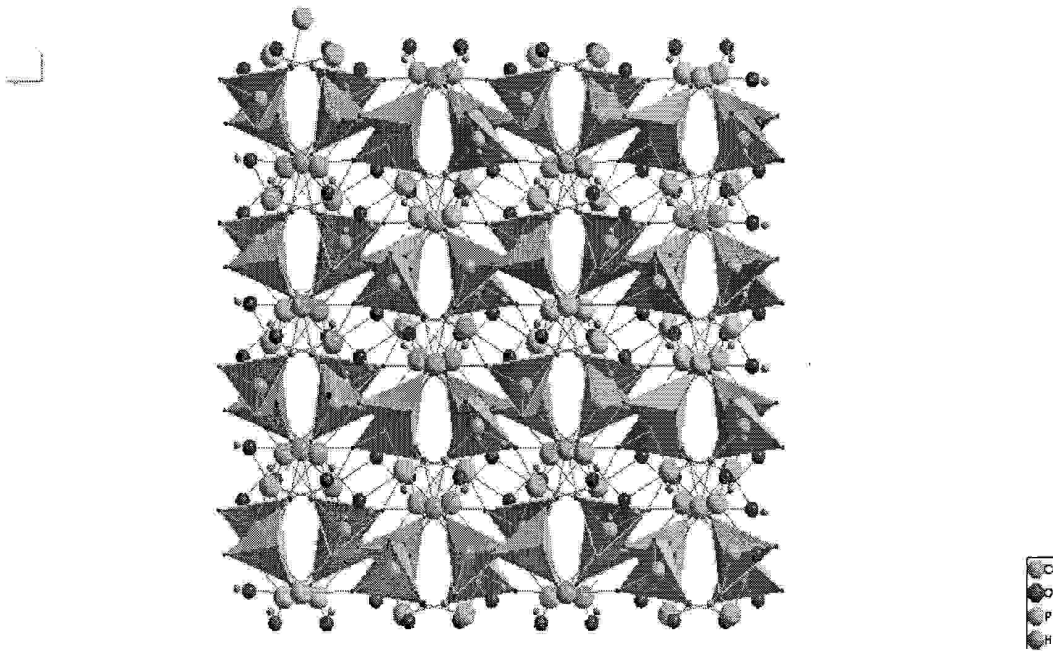


Figure12-a : projection de la structure $Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(b,c)

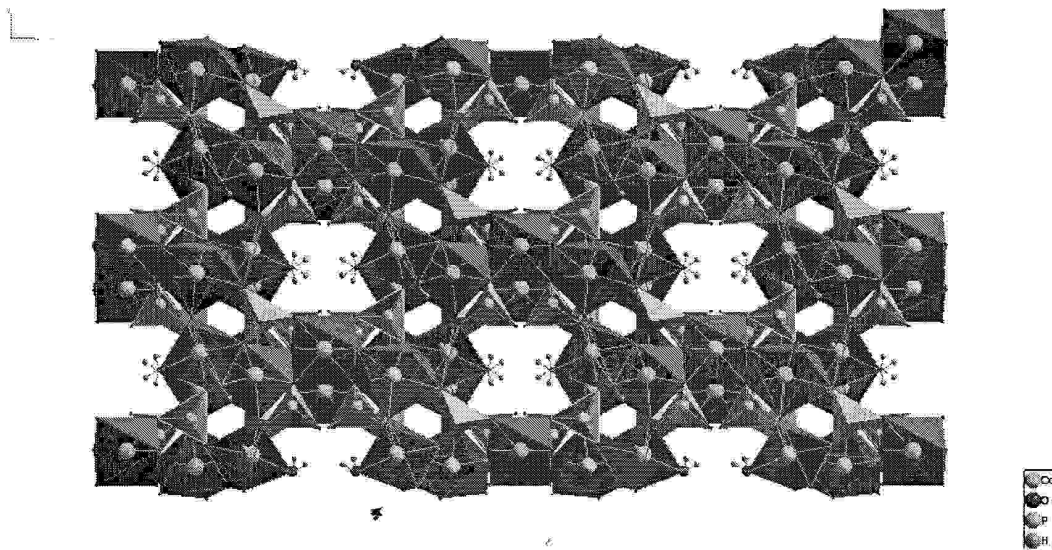


Figure13-a : vue en perspective de la structure $Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan(a,b)

La structure cristalline du composé montre la présence de tunelles parallèle a l'axe c abritant les molécules d' H_2O .

H-D.....A	D-H (A°)	A...H (A°)	A.....D (A°)	A.....H-D (°)
O6-H1...O3	2.8030	2.00	2.8030	154
O6-H2...O3	2.6403	1.81	2.6403	162
O2-H3.....O7	2.7069	1.96	2.7069	170
O2-H4...O7	2.6754	1.99	2.6754	157

Tableau 1 : Géométrie des liaisons hydrogènes (A°)

Codes de symetrie : [2555.] = -x, y, 1/2-z ; [4564.] = x, 1-y, -1/2+z ; [4565.] = x, 1/2-y, 1/2+z ;
[6555.] = 1/2-x, 1/2+y, -1/2-z

Conclusion

La détermination de la structure du complexe $Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline et de décrire l'environnement des atomes de cobalt et de phosphate. L'agencement de ces entités a été largement explicité à travers les différentes projections sur les plans (a,b), (a,c), (b,c). Ces innombrables vues ont beaucoup facilité la compréhension de la structure. Cette étude montre bien la disposition de ces entités dans les plans moléculaires et les fortes interactions qui confèrent à la structure une bonne cohésion cristalline.

La détermination structurale par diffraction des rayons X, nous a permis d'évaluer les interactions moléculaires de type O-H...O, qui stabilisent et assurent l'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel.

CHAPITRE VI

ETUDE DU STRUCTURE CRISTALLINE



1-Introduction

Au cours de nos investigations sur les phosphates inorganiques nous avons eu un premier composé décrit dans le chapitre (IV) qui est de la famille des complexes métallique a base de phosphate et comme deuxième composé nous avons substitué deux atomes de Cobalt du composé du précédent chapitre par deux autres atomes de Manganèse et nous avons obtenu un composé bimétallique a base de phosphate avec la formule suivante $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$,

Le composé $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a=17.5433 \text{ \AA}$$

$$b=9.0479 \text{ \AA}$$

$$c=9.4568 \text{ \AA}$$

$$\beta=96,6884^\circ$$

$$V=1490.862 \text{ \AA}^3$$

2- Synthèse :

Le composé $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ est synthétisé par voie hydrothermale le mélange de 0.45g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ et 0.1g $MnCl_2$ et 5ml d'acide phosphorique(0.5M) pendant deux jours . Des cristaux violets sous forme des aiguilles ont été sélectionnées.

3-Etude cristallographique :

a- Enregistrements des intensités

La collection des intensités a été réalisée a température ambiante sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. dans un domaine angulaire en θ allant de 2.91 à 42.106 sur un monocristal de dimension $(0.06 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3)$. Seules les réflexions vérifiant la condition $I \geq 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure.

* Les conditions de mesure et de traitement des intensités diffractées ainsi que les résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau I.

b- Résolution et affinement de la structure

Les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz polarisation .la structure est résolue par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme WingX. L'affinement des coordonnées avec les facteurs d'agitation thermique anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré de $R_w= 11.20$ et $R=4.02$ avec un $GOF=1.05$

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide de programme de dessin MERCURY.

Tableau II:Données cristallographiques et conditions d'enregistrements

$Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Diffractomètre Kappa CCD
$M= 1490.862g/mol$	la maille à partir de 25 réflexions
Monoclinique	balayage $\omega/2\theta$
C 2/c	$\theta=2, 91 \rightarrow 42,106^\circ$
$a=17.5433A^\circ$	$\lambda=0.71073$
$b=9.0479 A^\circ$	$h=-33 = < h = < 33$
$c=9.4568 A^\circ$	$k= -17 = < k = < 17$
$\beta=96,6884^\circ$	$l= -17 = < l = < 17$
$V=1490.862 A^{03}$	5194 réflexions mesurées
$Z=4$	574 réflexions observées
• Couleur: violet	Forme: Aiguille

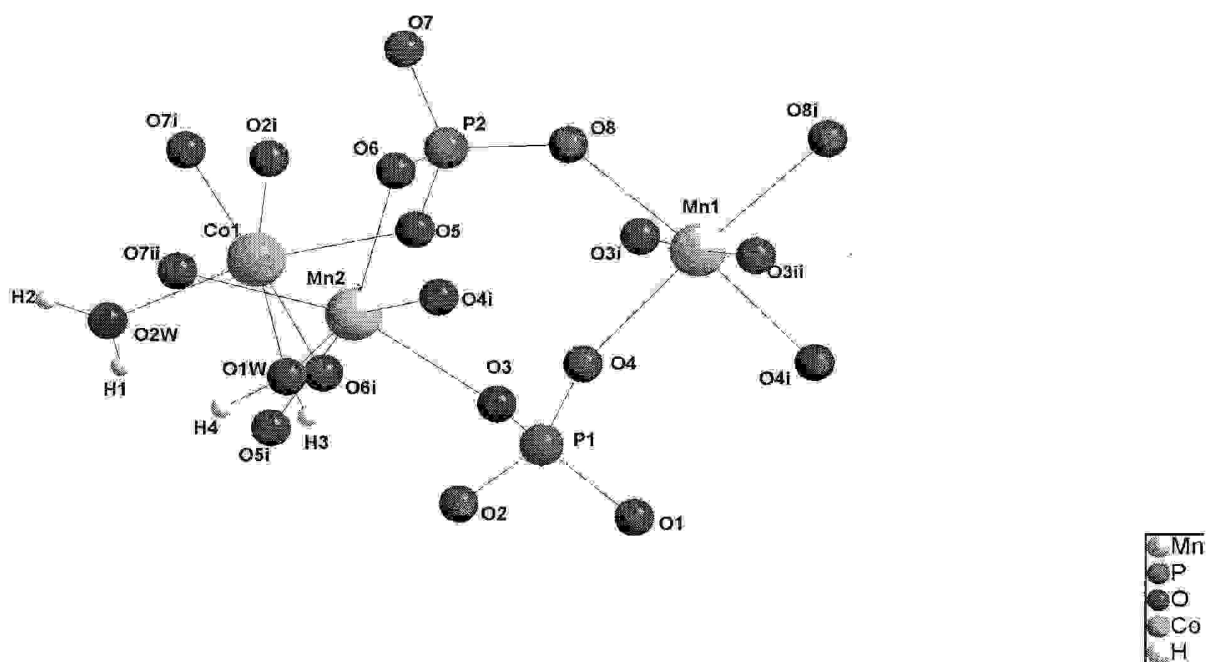


Figure-1 : L'unité asymétrique du composé $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

4-Description de la structure :

L'unité asymétrique est constituée par deux atomes de Manganèse et un atome de Cobalt, est constituée essentiellement d'un assemblage des octaèdres .ces octaèdres sont formés à partir des entités $(CoO_6)^{4-}$, $(MnO_6)^{4-}$ et les deux groupements phosphate $(PO_4)^{3-}$.

4-1. L'environnement des atomes :

a- L'environnement de Manganèse 1 :

L'atome de Manganèse Mn(1) est entouré par six (6) atomes d'oxygènes qui sont coordonnés octaédriquement par six atomes d'oxygènes où les oxygènes sont liés à un groupement phosphate qui possède une coordinence tétraédrique. Les distances Mn-O varient entre 2.212 et 2.246 Å. Les angles de liaisons montrent que l'octaèdre $[MnO_6]$ est déformé.

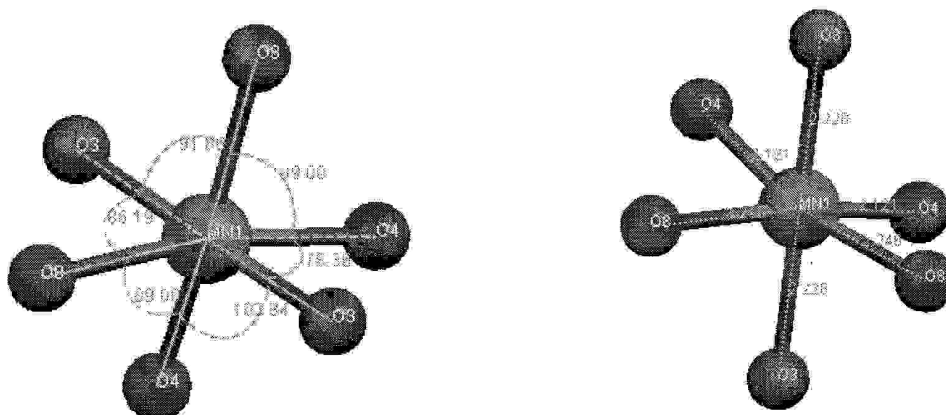


Figure2 : distances Mn1-O (Å^o) et angles de liaisons caractérisant Mn1O₆

b- L'environnement de Manganèse 2 :

L'atome de manganèse 2 est lié à six oxygènes, cinq oxygènes ont lié avec un groupement phosphate et l'oxygène restant lié à un groupement d'eau. L'octaèdre Mn2O₆ est déformé ce qui montre la figure 3.

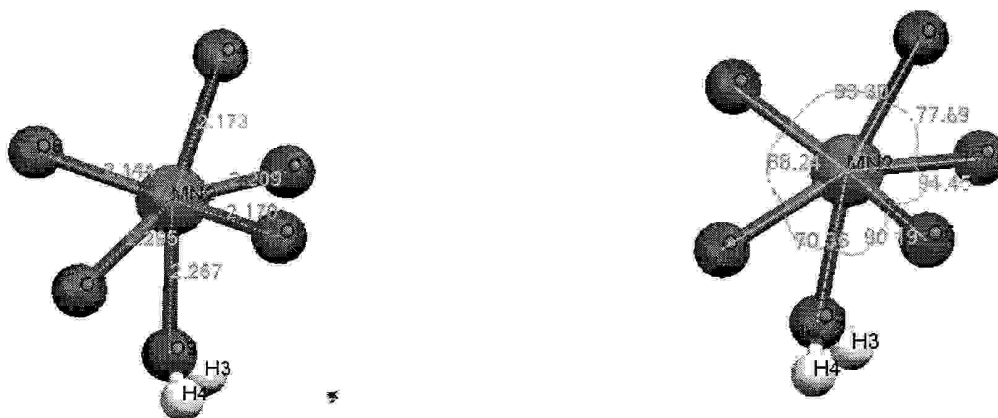


Figure3 :distances Mn2-O (Å^o) et angles de liaisons caractérisant Mn2

c- L'environnement du Cobalt :

L'atome du Cobalt est entouré octaédriquement par six atomes d'oxygènes O1, O2, O5, O6, O7 et O9 à une distance varié de 2.052 à 2.227Å^o, formant entre eux des angles variant entre 78.93° et 92.61°. Les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les tableaux.

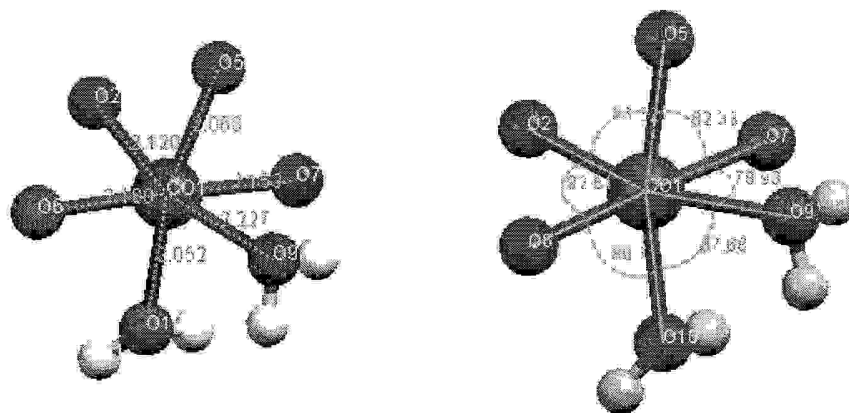


Figure4 : distances Mn2-O (Å^o) et angles de liaisons caractérisant Mn2

d- L'environnement du Phosphore :

L'atome de phosphate1 est environné tétraédriquement par quatre atomes d'oxygènes O1, O2, O3 et O4. Dont O3 et O4 sont ponteurs avec deux atomes de Manganèse et les oxygènes restants liés avec des atomes de Cobalt. Les distances P-O variant entre 1,520Å^o et 1,571 Å^o, formant entre eux des angles variant entre 117,47° et 112,22°.

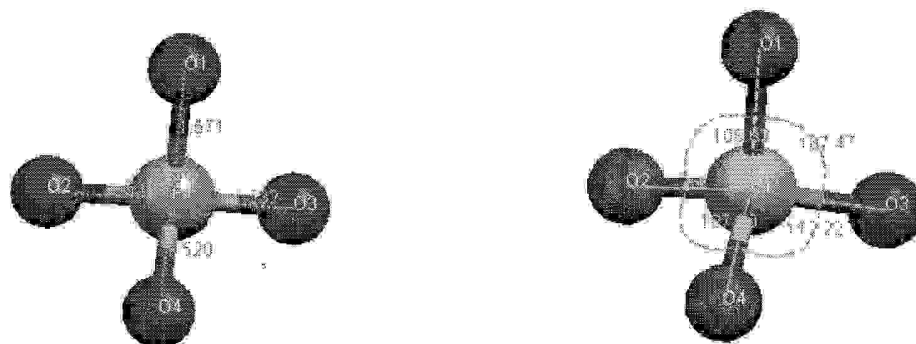


Figure5: les distances et les angles du phosphore 1

L'atome du phosphate2 est lié octaédriquement à quatre atomes oxygènes O5, O6, O7 et O8, les distances variant de 1.520 à 1.554Å°.formant entre eux des angles 107.47° et 112.22°.

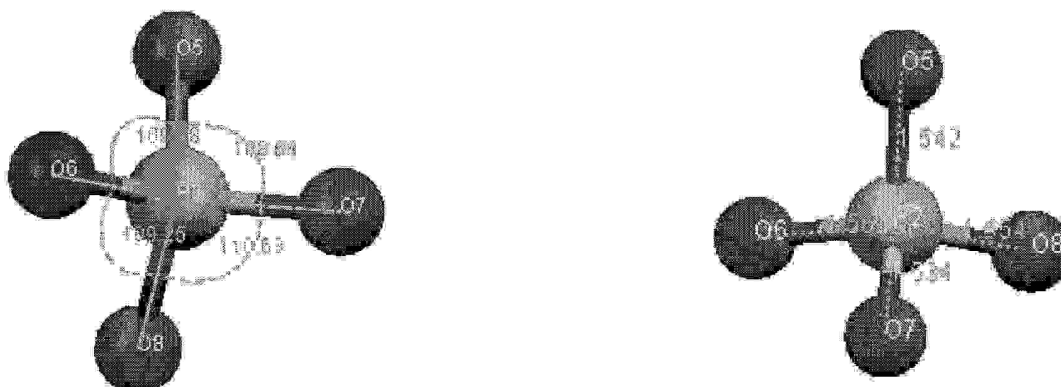


Figure4 : les distances et les angles du phosphore 2

e- L'enchaînement des polyèdres de coordination $[MnO_6]^{10-}$

L'entité $[MnO_6]^{10-}$ génère par symétrie, une couche des trois octaèdres liés entre eux par des arrêts communs est parallèles au plan (a,c) .la projection suivant le plan (a,c) montre que cette couche se répète périodiquement par translation du réseau le long de la rangée[001]. La vue en perspective des couches formées, révèle des files infinies d'octaèdres parallèles le long de l'axe c. la succession de ces couches s'associent entre eux par un entité anionique qu'il s'agit d'un groupement phosphate $(PO_4)^{3-}$.

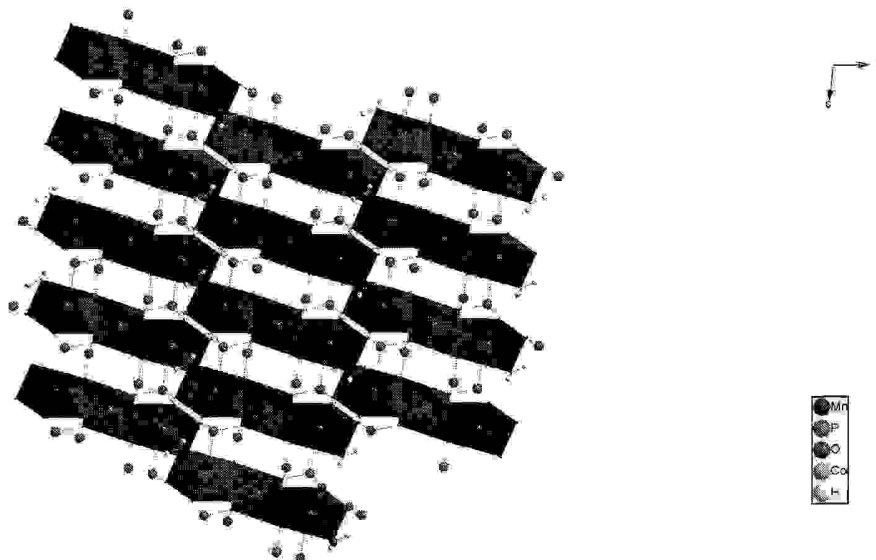


Figure5 : vue en perspective des entités $[MnO_6]^{10-}$ sur le plan (a,c)

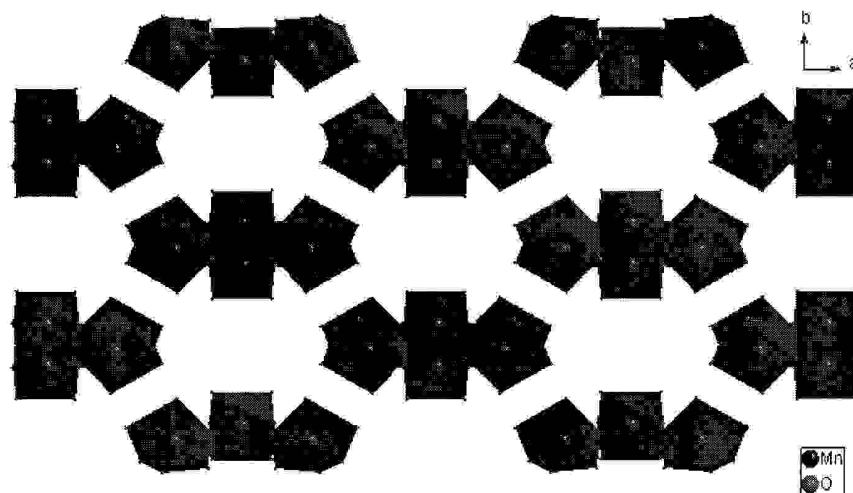


Figure 5: vue en perspective des polyèdres MnO₆ selon l'axe a

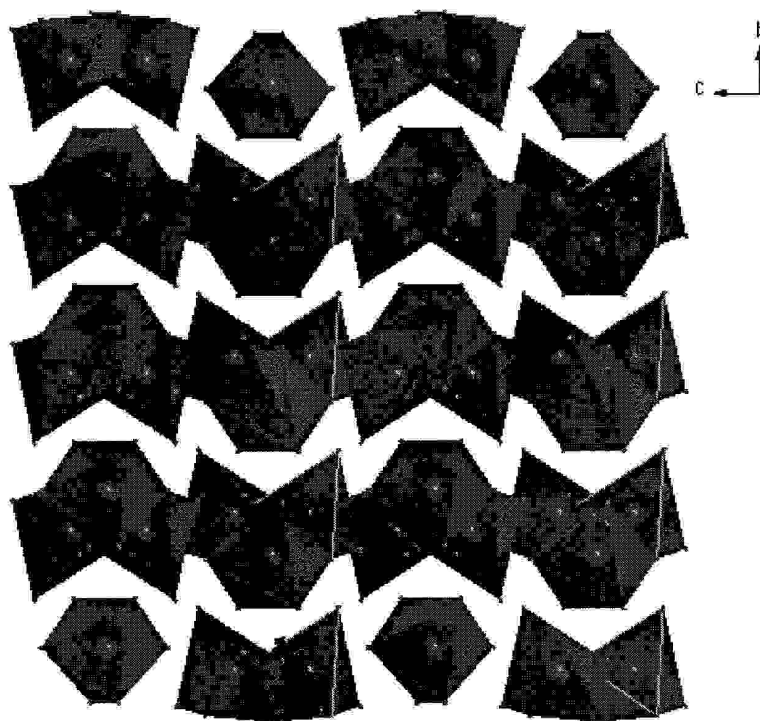


Figure6_: projection des polyèdres sur le plan (a,b)

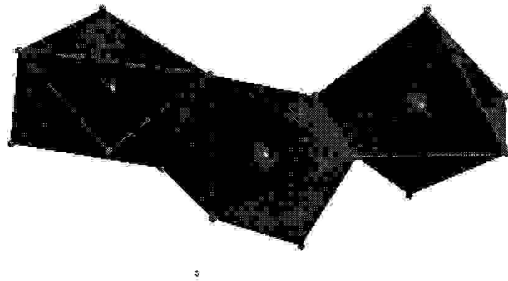


Figure 7: l'enchaînement des polyèdres par arrêt commun

f- L'enchaînement des polyèdres de coordination $[CoO_6]$

Les octaèdres $[CoO_6]$ s'enchaînent le long de l'axe b formant une file d'octaèdres. Les atomes Co1 et Co2 qui sont axiaux c'est à dire de part et d'autre du plan équatorial de l'octaèdre s'alternent une fois vers le haut et une fois vers le bas de ce plan tout au long de la file infinie.

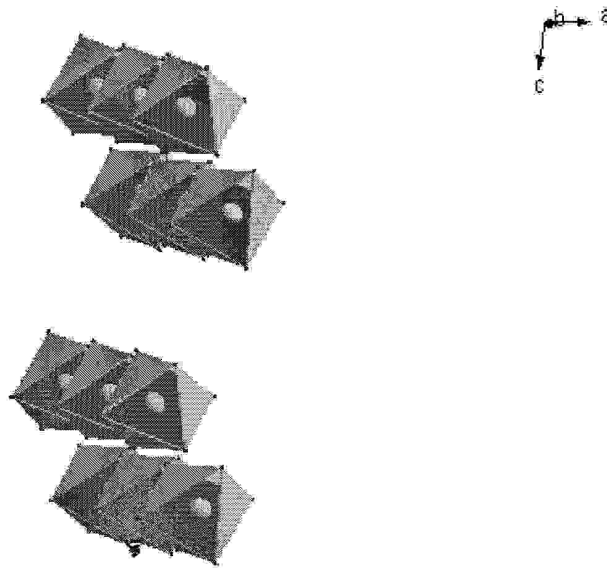


Figure10: l'enchaînement des polyèdres du Cobalt le long de l'axe b

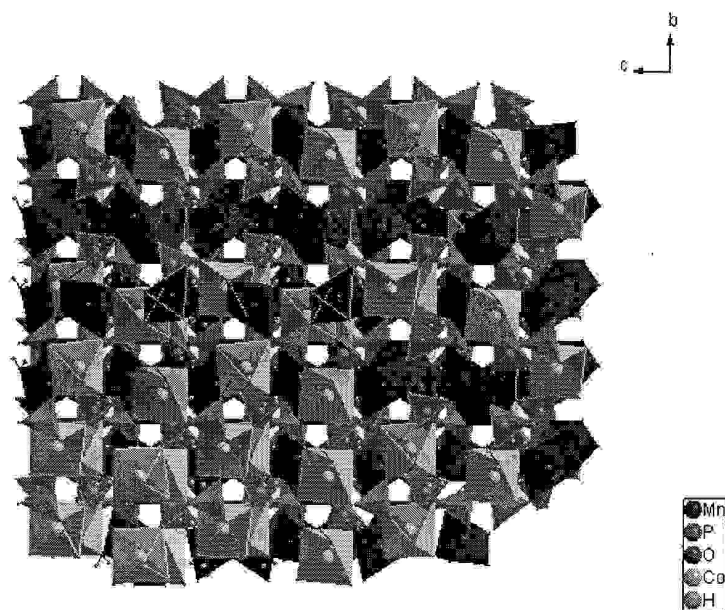


Figure11 : projection de la structure $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan (b, c)

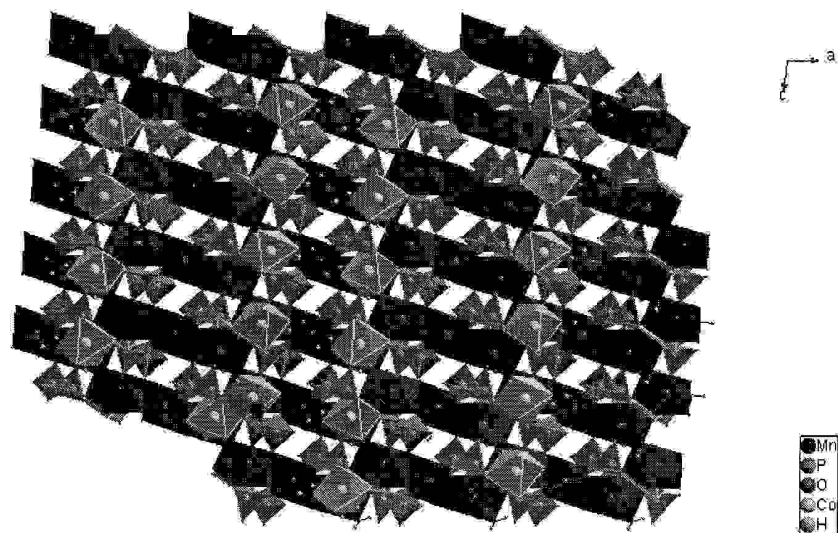


Figure13 : projection de la structure $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan (a, c)

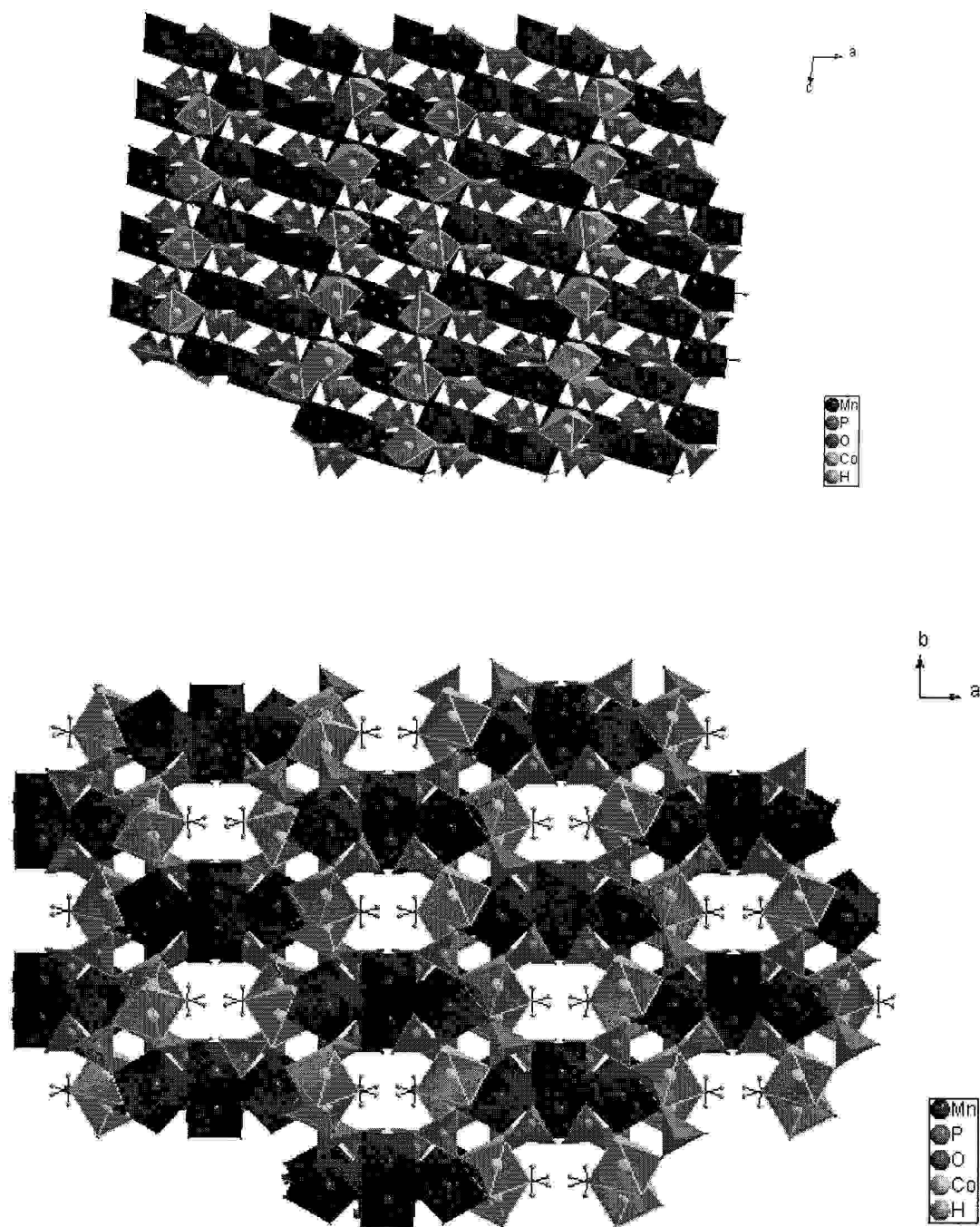


Figure14 : projection de la structure $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sur le plan (a, b)

5-Les liaisons hydrogènes :

L'ensemble de la structure s'enchaîne selon l'axe c du cristal et donne ainsi des chaînes infinies des octaèdres le long de cet axe. La cohésion de ces chaînes est assurées par des liaisons hydrogènes :

- avec l'anion phosphate et les hydrogènes des molécules d'eau ($O_{10}-H_2...O_8$).
- entre les hydrogènes des deux molécules d'eau et les oxygènes liés avec le Cobalt et le Manganèse.

La force de liaison hydrogène peut être interprétée selon les critères portant sur les distances (O-O), quand les valeurs de d_{o-o} sont supérieures à 2.73Å , l'interaction est faible et lorsqu'elles sont inférieures, elle est forte.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont donnés dans le tableau.

A.....H-D	D-H (Å°)	A.....H (Å°)	A.....D (Å°)	A..... H-D (°)
O10-H1...O1	0.88	2.06	2.701(2)	129
O10-H1...O10	0.88	2.49	3.160(2)	134
O10-H2...O8	0.88	1.83	2.708(2)	177
O9-H3.....O2	0.68	2.25	2.8162(18)	142
O9-H4...O2	0.93	1.80	2.6547(18)	153

Tableau 1 : Géométrie des liaisons hydrogènes (Å°)

Codes de symétrie : [2555.] = -x, y, 1/2-z ; ; [4565.] = x, 1/2-y, 1/2+z ; [6555.] = 1/2-x, 1/2+y, -1/2-z

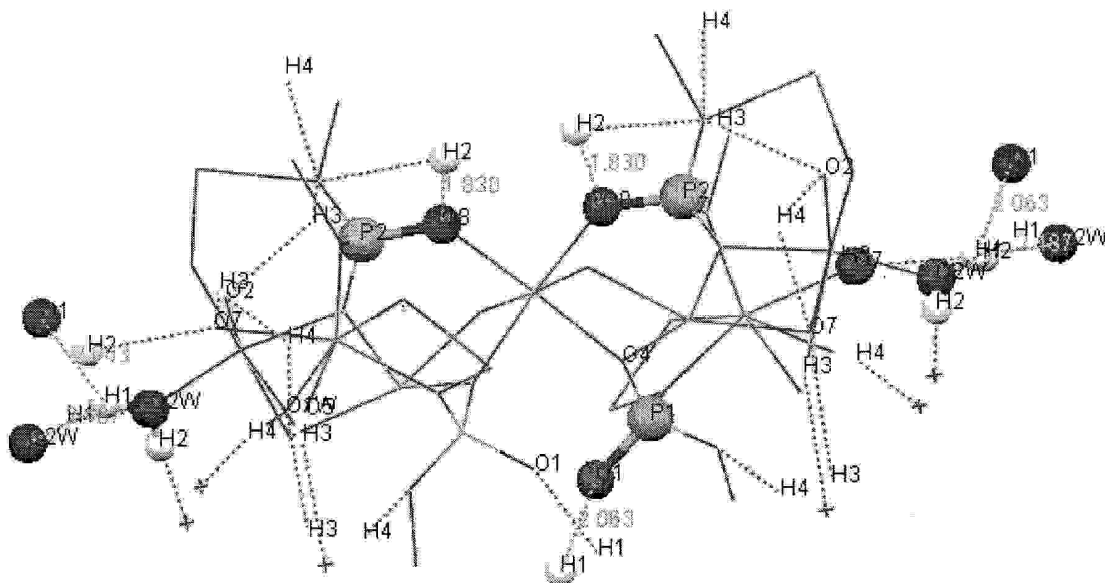


Figure14: vue en perspective des interactions dans la maille

6-Conclusion

La réaction de l'acide orthophosphorique et les sels du Cobalt et de Manganèse a permis l'obtention d'une nouvelle phase de phosphate mixte du Cobalt et de Manganèse dihydraté

$Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. La structure a été résolue par les méthodes directes à partir des données collectées sur un monocristal, dans un système monoclinique avec un facteur de fiabilité 4.02 les paramètres de maille sont les suivants :

$$a=17.5433 \text{ \AA}, b=9.0479 \text{ \AA}, c=9.4568 \text{ \AA}, \beta=96,6884^\circ, V=1490.862 \text{ \AA}^3, Z=4$$

La résolution structurale met en évidence des chaînes de phosphate liées entre elles par des liaisons hydrogènes. Les cations inorganiques sont situés entre les chaînes phosphatées. La géométrie des cations du Cobalt et du Manganèse sont caractérisée par des polyèdres déformés. La charpente tridimensionnelle d'octaèdres mixtes ($[CoO_6][MnO_6]$) présente des tunnels parallèles à l'axe c de la maille élémentaire .

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles phases de phosphates mixtes de Nickel, Cobalt et de Manganèse.

La synthèse, l'étude structurale sur et monocristal et sur poudre de nouvelles phases de phosphates inorganiques à base de métaux de transition, toutes originales. Nous les répartirons en trois groupes :

1- La réaction entre le hydrogenophosphate d'ammonium et les chlorures de Manganèse et du Nickel a donné une nouvelle phase de phosphate mixte de Nickel et de Manganèse de formule $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. la structure a été résolue par la méthode de poudre et l'indexation du diagramme de poudre a permis de déterminer la maille élémentaire et le groupe d'espace Pmam du système orthorhombique avec les figures de mérite $M_{20} = 11$ et $F_{21} = 9$ (**0.0130 ; 181**). Les paramètres de la maille sont :

$a = 20.782(7) \text{ \AA}$, $b = 12.228(4) \text{ \AA}$, $c = 4.751(1) \text{ \AA}$ et $V = 1207.4(4)$

Les analyses spectroscopiques par l'infrarouge et les analyses qualitatives et semi quantitative du composé par fluorescence X a permis de caractériser les éléments présents.

2- la réaction entre l'acide phosphorique et les chlorures de Cobalt et de Manganèse a donné une nouvelle phase de phosphate mixte de Cobalt et de Manganèse $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. la structure a été réalisé par les méthodes directes à partir des données collectées sur un monocristal ; dans un système monoclinique. Les paramètres de maille sont : $a = 17.5433 \text{ \AA}$, $b = 9.0479 \text{ \AA}$, $c = 9.4568 \text{ \AA}$, $\beta = 96,6884^\circ$, $V = 1490.862 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$

La résolution structurale met en évidence des chaînes des entités du phosphate, Cobalt et du manganèse liées entre elles par des liaisons hydrogènes. La géométrie des cations du Cobalt et du Manganèse est caractérisée par des polyèdres déformés. La charpente tridimensionnelle d'octaèdres mixtes ($[CoO_6][MnO_6]$) présente des tunnels parallèles à l'axe c de la maille élémentaire .

3- les cristaux du phosphate de Cobalt $Co_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sont préparés par voie hydrothermal à partir d'une réaction des chlorures de Cobalt et du Manganèse et l'acide

Conclusion générale

orthophosphorique H_3PO_4 . La résolution structurale a été effectuée au moyen des méthodes directes à partir des données mesurées sur un monocristal.

La structure cristalline de $Co_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ qui contient deux atomes de Cobalt divalent et un autre trivalent est résolue dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique avec un facteur de reliabilité $R= 3.78$. Les paramètres de maille sont : $a=17.420 \text{ \AA}$, $b=8.990 \text{ \AA}$, $c=9.387 \text{ \AA}$, $\beta=96,5967^\circ$, $V=1460.5 \text{ \AA}^3$

La structure est formée de couches anioniques $(PO_4)^{3-}$ alternent avec ceux des cations inorganiques. La résolution structurale met en évidence la présence des chaînes de groupe phosphate et du Cobalt liés entre eux avec des liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Bibliographie

- [1] M.Van Meerssche et J.Feneau-Dupont, introduction à la cristallographie et à la Chimie structurale.Ed Vander (1973)
- [2] J.Pannetier, Diffraction par les matériaux polycristalline, (1995)
- [3] L.E.Alexander, J.Appl.Phys., 25(1954)155
- [4] G.Caglioti, A.Paoletti & F.P.Ricci, Nuel.Instrum.Meth., 35(1958) 223-228
- [5] R.A.Yeung & D.F.Wiles, J.Appl.Cryst., 15(1982) 430-438
- [6] J.B.Hendings, W.Thomson & D.E.Cox, J.Appl.Cryst., 17(1969) 85-95
- [7] J.B.Warren, X-ray Diffraction, Ed.Addison-Wesley, New York (1969)
- [8] P.Scherrer, Nachr.Ges.Wiss.Gottinger, (1918) 98-100
- [9] J.I.Langford, D.Louer, E.J.Sonnerveld & J.W.Visser, Powder Diffraction, 1(1986) 211
- [10] J.I.Langford, Proc.Int.Conf.On Accuracy in Powder Diffraction IINICT Special Publication 846(1992) 110-126
- [11] G.K.Verheijen, M.A.Butler, K, M.W et D.N.E.Buchanan, Rev.Sci.Instrum., 45(1974)1369.
- [12] G.S. Pawley, J.appl.Cryst. 14 (1981) 357-361.
- [13] A. Le Bail, Accuracy in powder diffraction II .NIST Special publication 846(1992)
- [14] A.K. Cheetham, ab initio structure solution with powder data, in Rietveld Method,

Ed. IUCr (1995)

- [15] E.Jansen, W. Schaffer & G.Will, *J.Appl.Cryst.*21, (1988) 228-239.
- [16] H.M.Rietveld, *Acta Cryst.*22 (1967) 151
- [17] H.M.Rietveld, *Acta Cryst.*2 (1969) 65-71
- [18] R.A.Young. *The Rietveld Method*, Ed .IUCr&Oxford Science Publications (1995)
- [19] W.Pitschke, N.Mattern & H.Hermann, *Powder Diffraction*,8 (1993) 223-228.
- [20] J.FBerrar& D.Beldinozzi, *J.Appl.Cryst.*, 26 (1993) 128
- [21] J.I.Langford, *proc.Int.Conf.On Accuracy in Powder Diffraction II*, NICT Special Publication 8 6,110-113,(1992)
- [22] A.March.*Z.Kristallogr.*, 81(1932) 285-297
- [23] W.A.Dollase.*J.Appl.Cryst.*, 19 (1986) 267-272
- [24] G.Will, W.Parrish& T.C.Huang,*J.Appl.Cryst.*, 16 (1983) 611-622
- [25] G.Will, M.Belloto, W.Parrish & M.Hart, *J .Appl.Cryst.*, 21(1988) 182-191
- [26] C.E.Matulis&J.C.Taylor ,*J.Appl.Cryst.*,26 (1993) 351
- [27] L.Alexander.*J.Appl.Cryst.*,19 (1986) 106
- [28] R.J.Hill & M.D.Flack. *J.Appl.Cryst.*, 20(1987) 356
- [29] D.Louer, *Acta Cryst.*, A54 (1998) 922-933
- [30] R.J.Hill, *Powder Diffraction*, 6 (1991) 74-77

- [31] D.Louer, Proceedings of XVII Conférence of "applied Crystallography", Wisla, Poland, 31 August-4 September, (1997).
- [32] International Centre for diffraction Data (ICDD) *reference*
- [33] G.Chirane et K. chusaki, J.Phys.Soc.Jap., 7(1952)333.
- [34] D. Louer, accuracy in powder diffraction. Ed. E.Prince J.K.Stalmick, NIST special Publ 846 (1992) 97.
- [35] C.Runge, phys.Z., 18 (1917) 509.
- [36] T.Ito, Nature, 164 (1949) 755
- [37] PM De Wolf, Acta Cryst., 10 (1957) 590
- [38] J.W.Visser, J.App.Cryst., (1969) 89.
- [39] P.E.Werner, Zeits.Krist., 120 (1964) 375.
- [40] P.E.Werner, L. Brilsen et M.Westdahl, J.Appl.Cryst., 18 (1985) 367.
- [41] D. Louer et M. Louer J.Appl.Cryst., 5 (1972) 271.
- [42] A.Boultif et D. Louer J.Appl.Cryst., 24 (1991) 987.
- [43] A.Boultif et D. Louer, J.Appl.Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [44] G.S.Sriniv et R.L.Snyder, J.Appl.Cryst., 12 (1979) 60.
- [45] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran program for

Crystallographic Data Evaluation, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141.
(NBS*AIDS83

est une version améliorée de NBS*AIDS80).

[46] International Centre for Diffraction Data (ICDD), NIST CDF data base (1994)

Newton Square, P.A. (USA).

[47] A.Le Pail, H.Duroy et J.F.Fourquet, Mat.Res.Bull., 23 (1988) 447.

[48] J.Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of powder Diff.Meeting, (1990)

Toulouse

(France), p.127

[49] J.Rodriguez-Carvajal et T.Roisnel, Commission on Powder Diffrac.,Inter.Union of

Crystallo.,Newsletter 20 (1998) 35.

[50] A.Altomare, M.C.Burla, Cascarano G., Giacovazzo C., A.Guadiarni,

A.G.G.Molitermi et

G.Polidori,J.Appl.Cryst., 28 (1995) 842.

[51] A.Altomare, M.C.Burla, M.Camali, G. Cascarano, Cascarano G., A.Guadiarni,

A.G.G.

Molitermi, G.Polidori et Spagna, J.Appl.Cryst., 32 (1999) 115.

[52] G.M.Stellnick, (1997).SHELXS-97.Program for the Solution of Crystal Structures

SHELXL-97.Program for the refinement of Crystal Structure Gottingen, Allemagne.

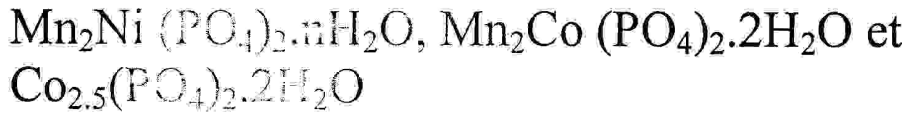
- [53] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guadiarni, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camali, *J. Appl. Cryst.*, 27 (1994) 435.
- [54] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camali, G.L. Carrozzini, C. Giacovazzo, A. Guadiarni, A.G.G. Moliterni, G. Polidori et R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 339
- [55] W. Kraus et J. Miltz, *Powder. Diffrac.* 13 (1998) 256.
- [56]: Langer, E., Leoni, M.; Metin, J.; Avignant, D. *Acta Crystallographica C* (39, 1983-). (1997). 52, p. 530-532.
- [57]: G.M. Sheldrick, (1997). SHELXS-97. Program for the solution of crystal structures. SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structure. Université Gothtingen, Allemagne.
- [58] J. Parrot, *Diffraction par les Matériaux Polycristalline*, (1995).
- [59] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, *Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter* 20 (1998) 35.
- [60] A. Boultif et D. Licher, *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 724-731.
- [61] A.D. Mitchell, C.R. Hubbard et J.K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS80 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [62] International Centre for Diffraction Data (ICCD), NIST CDF data base (1994) Newton Square, P.A. (U.S.A.)
- [63] A. Le Paill, H. Freny et J. F. Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 447.
- [64] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting*, (1990) Toulouse (France). p.127.

- [65] J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography, *Crystallog. Newsl.* **20** (1998) 35.
- [66] Software for Philips Pw 2400, Pw 2404 and Magix Pro XRF Spectrometers, by Philips Analytical B.V. Almelo, The Netherlands.
- [67] Magix Pro (Magix Pro) Version 3.0 System User's Guide. Panalytical. (Philips Analytical).
- [68] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, & A. Guagliardi (1993). SIR92 –A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 343-350.
- [69] G.M. Sheldrick (1998). *Programs for Crystal Structure Analysis* (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.
- [70] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C. & Guagliardi A. (1993), *J. Appl. Cryst.*, **26**, 343-350.
- [71] Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.N., Polidori, G. & Spagna, R. (1999), *J. Appl. Cryst.*, **32**, 115-119.
- [72] L. J. Farrugia. (1999) WINGX version 1.64. 036, *J. Appl. Cryst* **32**, 837-838.
- [73] Copyright © 1999 by Cambridge Crystallographic Data Center.
- [74] Brandenburg (1999). DIAMAND. Version 2.1c. Crystal impact GbR, Bonn, Germany.
- [75]- Acta cryst.(2005).E61 ,i105-i107

ملخص

تحقق هذا العمل في مخبر كيمياء المركبات ودراسة الوسط و القياسات الفيزيائية الكيمائية بمصلحة الكيمياء جامعة منتوري قسنطينة. بحث منهجي حول المركبات العضوية السيلانية على أساس النيكل، الكوبالت و المنغيز.

- نتطرق من خلال هذه الأطروحة إلى دراسة المواد الفوسفاتية، كما نورد طرق التحضير الكيميائي و الخصائص الطيفية عن طريق طيف الأشعة تحت الحمراء و مطيافية انتشار الأشعة السينية و الدراسة البنوية بانعكاس الأشعة السينية على النماذج و الأحادي البلوري لثلاث مركبات أصلية.



- التحديد البنوي للمركبات ذات البعد الأحادي البلوري و دراستنا من دراسة شاملة و معمقة من خلال الروابط الهيدروجينية غيرها من الروابط الموجودة في هذه النماذج و فهم البنية البلورية لها.

Abstract

The present work realized in the laboratory of crystallography at chemistry department, is part of systematic investigation of organometallic compound based on cobalt, manganese and nickel.

The X ray structure determination of crystals of the different compounds $Mn_2Co (PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Co_{2.5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ with a complete description, this investigation allowed us to establish the intermolecular hydrogen bonding engineered in a three-dimensional network of the compounds involved in the comprehension of the chemical structure of crystal.

We present in this report an outline on phosphates, synthesis, spectroscopic characterization by infra-red and X-ray fluorescence as well as the structural study by X-ray diffraction on single crystal of three original ionic compounds: $Mn_2Ni (PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Mn_2Co (PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $Co_{2.5}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Résumé

Le présent travail réalisé au laboratoire de chimie Moléculaire, du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimiques du département de chimie à l'université Mentouri Constantine fait partie d'une investigation systématique sur les composés organométalliques à base de Nickel, Manganèse et Cobalt.

Nous présentons dans ce mémoire un aperçu sur les phosphates, la synthèse par voie aqueuse et hydrothermale, la caractérisation spectroscopique par infrarouge (IR) et par la fluorescence X ainsi que l'état structural par diffraction des RX sur la poudre et monocristal de trois composés originaux : $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $Co_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

La détermination structurale des composés $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $Co_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ par diffraction des RX a permis une caractérisation complète et une description approfondie des deux structures. L'étude cristallographique a permis, d'une part d'élucider la structure moléculaire des deux composés et, d'autre part visualiser les interactions intra et intermoléculaires, de type liaison hydrogène, générées par les entités des composés étudiés. La richesse de ces structures en liaisons hydrogènes et autres interactions font de ces composés des modèles structuraux pouvant aider la compréhension des structures cristallines.

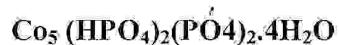
Mots clés :

Phosphate, Liaison hydrogène, diffraction des RX, conduction ionique

Tableau -2 : Coordonnée atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atome	X	Y	Z	B(A°)
Co1	0.81607	0.58639	0.68614	0.00709
Co2	0.82517	0.97339	0.63357	0.00954
Co3	1.00000	0.75000	1.10211	0.00860
O1	0.83557	0.76324	0.53527	0.00844
O2	0.91915	0.49558	0.65415	0.01531
O3	0.84479	0.72576	0.86455	0.01018
O4	0.79707	0.40644	0.82597	0.00837
O5	0.70331	0.63184	0.71177	0.00879
O6	0.76035	0.42337	0.53225	0.00933
O7	0.92421	0.73431	0.34121	0.00792
O8	0.92296	0.93479	0.79186	0.00994
O9	0.98893	0.71412	0.91958	0.01246
O10	0.91530	0.89101	1.05659	0.00929
P1	0.83848	0.73882	0.37239	0.00472
P2	0.91719	0.81988	0.90911	0.00511
H1	0.73926	0.36276	0.58800	0.04559
H2	0.79648	0.38186	0.48989	0.02992
H3	0.92543	0.43546	0.70960	0.02652
H4	0.95253	0.53755	0.63568	0.04222

Tableau: les facteurs d'agitation thermique anisotropiques du composé



Atomes	B11	B22	B33	B23	B13	B12
Co1	0.00669	0.00697	0.00766	0.00028	0.00104	0.00013
Co3	0.00834	0.00873	0.00874	0.00000	0.00104	0.00000
Co2	0.00969	0.00969	0.00922	-0.00172	0.00101	-0.00023
O1	0.01075	0.00924	0.00545	0.00018	0.00146	-0.00073
O7	0.00448	0.00924	0.01005	0.00040	0.00081	0.00071
O5	0.00748	0.00777	0.01111	0.00384	0.00098	0.00133
O8	0.01135	0.00920	0.00935	0.00310	0.00152	0.00064
O6	0.00990	0.00938	0.00898	-0.00030	0.00231	-0.00094
O4	0.00973	0.00673	0.00893	0.00181	0.00227	0.00179
O3	0.00700	0.01302	0.01043	-0.00270	0.00062	-0.00349
O9	0.01117	0.01393	0.01146	-0.00381	-0.00219	0.00748
O10	0.00954	0.01208	0.00613	-0.00271	0.00036	0.00193
O2	0.00992	0.01430	0.02226	0.00809	0.00419	0.00082
P2	0.00521	0.00540	0.00469	-0.00029	0.00041	0.00043
P1	0.00482	0.00442	0.00486	-0.00020	0.00033	0.00007

Tableau I : Coordonnées atomiques du composé $\text{Mn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atome	X	Y	Z	B(A°)
Mn1	0.10000	0.10381	0.75000	0.01064
P1	0.41626	0.18116	0.90913	0.00955
P2	0.13043	0.26232	0.87354	0.00790
O6	0.33077	0.23883	1.03533	0.01163
O3	0.11002	0.88979	1.05571	0.01683
O2	0.11153	0.72619	0.86409	0.01552
O1	0.43126	0.71295	0.91932	0.01904
O4	0.42216	0.93313	0.79329	0.01248
O5	0.23712	0.13287	0.79074	0.01142
O7	0.23701	0.40663	0.82640	0.00983
O8	0.11251	0.26758	0.84309	0.01326
Co1	0.11111	0.08645	0.81417	0.01118
Mn2	0.33519	0.02799	1.13468	0.01057
O9	0.23906	0.92135	0.96770	0.01389
O10	0.01026	0.99379	0.84507	0.02004
H1	0.11249	0.02420	0.83770	
H2	0.11249	0.92121	0.78290	
H3	0.11249	0.85920	0.93069	
H4	0.11249	0.87550	1.00270	

Tableau-1: Fourier finale

A fin de vérifier que tout les atomes ont été placé, une fourier différence finale à été établie et aucun pic de densité électronique supérieure a $1.04\text{é}/\text{A}^3$ n'est apparue.

Pic N°	X	Y	Z	Peak
1	0.8428	0.5720	0.6776	1.04
2	1.0170	0.7123	1.0024	1.03
3	0.8674	0.9553	0.6221	1.01
4	0.8098	0.5611	0.6451	1.01
5	0.7875	0.5657	0.6871	0.99
6	0.7833	0.9810	0.6589	0.98
7	0.9021	0.9441	0.7508	0.97
8	0.9908	0.7068	0.7991	0.94
9	0.8691	0.4555	0.9455	0.92
10	0.9798	0.9027	0.7631	0.90
11	0.8559	0.9799	0.9204	0.89
12	0.7293	0.4268	0.7800	0.88
13	1.0084	0.7239	0.9374	0.88
14	0.8204	0.5631	0.7258	0.88
15	0.9570	0.5878	0.6567	0.85
16	0.8927	0.7204	0.3011	0.84
17	0.8817	0.7220	0.5299	0.83
18	0.9679	0.8976	0.7197	0.83
19	0.9907	0.6855	0.8908	0.82
20	0.8208	0.7509	0.5779	0.82
21	0.9549	0.7222	0.9145	0.81
22	0.9242	0.9177	0.6949	0.81
23	0.9098	0.8791	0.9907	0.79
24	0.8303	0.8211	0.5510	0.79
25	0.9460	0.9445	0.7676	0.79

Résumé

Le présent travail, réalisé au laboratoire de chimie Moléculaire, du contrôle de l'environnement et de Mesures physico-chimiques du département de chimie à l'université Mentouri Constantine, fait partie d'une investigation systématique sur les composés organométalliques à base de Nickel, Manganèse et Cobalt.

Nous présentons dans ce mémoire un aperçu sur les phosphates, la synthèse par voie aqueuse et hydrothermale, la caractérisation spectroscopique par infrarouge (IR) et par la fluorescence X ainsi que l'étude structurale par diffraction des RX sur la poudre et monocristal de trois composés originaux : $Mn_2Ni(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Mn_2Co'(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $Co_3(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

La détermination structurale des composés $Mn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $Co_3(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ par diffraction des RX a permis une caractérisation complète et une description approfondie des deux structures. L'étude cristallographique a permis, d'une part d'élucider la structure moléculaire des deux composés et, d'autre part visualiser les interactions intra et intermoléculaires, de type liaison hydrogène, générées par les entités des composés étudiés. La richesse de ces structures en liaisons hydrogènes et autres interactions font de ces composés des modèles structuraux pouvant aider la compréhension des structures cristallines.

Mots clés :

Phosphate, liaisons hydrogènes, diffraction des RX, conduction ionique